

**И. И. Осовская
А. Е. Баранова**

ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛИМЕРОВ

**МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ
ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ**

Учебное пособие

**Санкт-Петербург
2023**

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ

**«Санкт-Петербургский государственный университет
промышленных технологий и дизайна»
Высшая школа технологии и энергетики**

**И. И. Осовская
А. Е. Баранова**

ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛИМЕРОВ

**МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ
ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ**

Учебное пособие

Утверждено Редакционно-издательским советом ВШТЭ СПбГУПТД

Санкт-Петербург
2023

УДК 541.65
ББК 24.5 я7
О 529

Рецензенты:

доктор физико-математических наук, профессор кафедры физики Высшей школы технологии
и энергетики Санкт-Петербургского государственного университета промышленных
технологий и дизайна

В. И. Лейман;

доктор химических наук, заведующий кафедрой общей химии
Военно-медицинской академии им. С. М. Кирова

Н. Н. Химич

Осовская, И. И.

О 529 Технология полимеров. Методы получения высокомолекулярных
соединений: учеб. пособие / И. И. Осовская, А. Е. Баранова. — СПб.:
ВШТЭ СПбГУПТД, 2023. — 74 с.

ISBN 978-5-91646-342-2

Учебное пособие соответствует программам и учебным планам дисциплины
«Технология полимеров» для студентов, обучающихся по направлению подготовки
18.03.01 «Химическая технология». В учебном пособии изложены современные
представления о методах получения высокомолекулярных соединений.

Пособие предназначено для подготовки бакалавров очной формы обучения.

ISBN 978-5-91646-342-2

УДК 541.65
ББК 24.5 я7

© ВШТЭ СПбГУПТД, 2023
© Осовская И. И., Баранова А. Е., 2023

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
1. ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ. ОБЩИЕ ПОНЯТИЯ	7
1.1. Ступенчатая полимеризация.....	8
1.2. Цепная полимеризация.....	9
1.2.1. Радикальная полимеризация	9
1.2.2. Ионная полимеризация.....	13
2. ОСНОВЫ КИНЕТИКИ ПРОЦЕССА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ.....	16
3. ФАКТОРЫ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ	19
4. МЕТОДЫ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ	21
5. ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИМЕРОВ	23
5.1. Получение и свойства стирола	23
5.2. Полимеризация стирола	25
5.3. Свойства и применение полистирола	29
5.4. Полистирольные пенопласты	33
6. ПОЛИВИНИЛХЛОРИД	34
6.1. Свойства поливинилхлорида	34
6.2. Полимеризация винилхлорида	34
6.2.1. Производство ПВХ в массе.....	35
6.2.2. Производство ПВХ в суспензии.....	37
6.2.3. Производство ПВХ в эмульсии	39
6.2.4. Производство жесткого ПВХ.....	41
6.2.5. Производство эластичного ПВХ	42
6.3. Применение поливинилхлорида.....	43
7. ПОЛИВИНИЛОВЫЙ СПИРТ.....	44
7.1. Свойства поливинилового спирта.....	44
7.2. Полимеризация поливинилового спирта.....	45
7.3. Применение поливинилового спирта	49
8. ПОЛИЭТИЛЕН.....	50
8.1. Свойства полиэтилена	50
8.2. Полимеризация полиэтилена.....	51
8.2.1. Полиэтилен высокого давления.....	51

8.2.2. Полиэтилен низкого давления	53
8.3. Применение полиэтилена.....	55
9. ПОЛИАКРИЛАМИД	56
9.1. Свойства акриламида.....	56
9.2. Полимеризация полиакриламида	57
9.3. Свойства и применение полиакриламида	60
10. ПОЛИВИНИЛАЦЕТАТ	61
10.1. Свойства поливинилацетата	61
10.2. Полимеризация поливинилацетата	62
10.3. Применение поливинилацетата.....	63
11. СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ ВТОРИЧНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ПЛАСТМАСС.....	65
11.1. Использование вторично переработанных пластмасс	66
11.2. Проблемы для использования вторично переработанных пластмасс.....	67
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	69
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК.....	70
ПРИЛОЖЕНИЯ	72

ВВЕДЕНИЕ

Полимеры – высокомолекулярные соединения, молекулы которых состоят из большого числа одинаковых повторяющихся группировок, называемых мономерными звеньями. Полимеры являются особым классом химических соединений, специфика свойств которых обусловлена цепным строением, большой длиной цепи и гибкостью составляющих цепи макромолекул.

В настоящее время полимерные материалы используются во всех отраслях промышленности, в сельском хозяйстве и в быту. Полиэтилен широко применяется в качестве упаковочной пленки, главным образом, для пищевых продуктов. Он также используется для изготовления оболочек кабелей и проводов. Из поливинилхлорида делают трубы, шланги, оконные и дверные рамы, теплоизоляционные материалы, детали для автомобилей. Полипропилен находит применение в качестве изоляции проводов, для изготовления труб и защитных покрытий. Полистирол в виде листов и блоков используется в электрохимии и для изготовления линз. Полиметилметакрилат применяется при изготовлении стекол для деталей автомобиля. Полиамидные волокна используются для изготовления материалов для автомобильного и домашнего интерьера, чулочных тканей.

Существует несколько признаков, по которым проводят классификацию полимеров.

По происхождению различают:

- Природные полимеры – продукты биосинтеза животного и растительного происхождения (целлюлоза, крахмал, натуральный каучук).
- Искусственные полимеры, получаемые в результате химической модификации природных полимеров (эфиры целлюлозы).
- Синтетические полимеры – продукты полимеризации или поликонденсации низкомолекулярных соединений.

По способу получения:

- Полимеризационные полимеры имеют тождественный элементный состав полимера и мономера.
- Поликонденсационные полимеры, элементный состав которых отличается от исходных веществ. Реакции поликонденсации протекают с выделением низкомолекулярного продукта.

По химической природе основной цепи:

- Органические (полимеры виниловых мономеров).
- Элементорганические (полидиметилсилоксаны).
- Неорганические (модификации серы).

По химическому строению:

- Гомоцепные (основные цепи состоят из атомов одного элемента, преимущественно углерода, т. е. карбоцепные полимеры).
- Гетероцепные (содержат два или более элемента в основной цепи: углерод, кислород и т. д.).

- С сопряженной системой связей (полиацетилен).

По химическому составу макромолекул:

– Гомополимеры, все звенья которых имеют одинаковый химический состав.

– Сополимеры (гетерополимеры), цепь которых состоит из звеньев различного химического состава, расположенных в различном порядке.

По форме макромолекул:

– Линейные полимеры, не имеющие боковых ответвлений от основной цепи.

– Разветвленные полимеры: привитые, гребнеобразные, звездчатые, дендримеры.

– Пространственные (сшитые, сетчатые) полимеры, макромолекулы которых соединены поперечными химическими связями (сшивками).

По отношению к нагреванию:

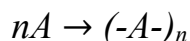
– Термопластичные полимеры, не имеющие функциональных групп, способных при нагревании вступать в реакцию конденсации с образованием сшивок и способные многократно переходить в вязкотекучее состояние. Например, полиэтилен, полипропилен, полистирол, поливинилхлорид.

– Термореактивные полимеры, которые при нагревании самоотверждаются (переходят в неплавкое нерастворимое состояние) за счет образования сшивок.

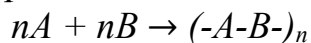
1. ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ. ОБЩИЕ ПОНЯТИЯ

Полимеризацией называется процесс соединения отдельных молекул в одну большую молекулу без выделения низкомолекулярных веществ, вследствие чего полимер имеет элементный состав, одинаковый с исходным мономером.

Если полимеризуются одинаковые молекулы, то этот процесс соединен *гомополимеризацией* и идет по схеме:



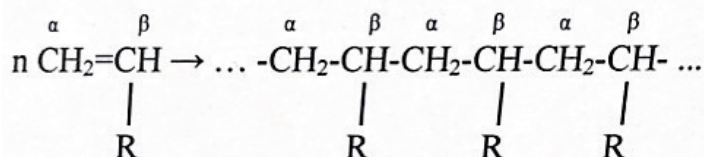
Здесь A – молекула мономера, $(-A-)_n$ – молекула полимера и n – степень полимеризации, т. е. число молекул мономера, образующих одну молекулу полимера. В случае полимеризации смеси различных мономеров процесс, называемый *сополимеризацией*, проходит по схеме:



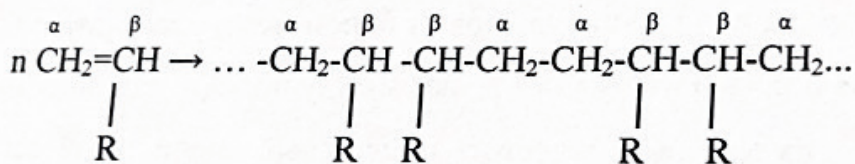
Молекулы различных мономеров, в зависимости от их природы и условия сополимеризации, входят в полимер в различном количестве, поэтому приведенная схема процесса является условной и не отражает количественного соотношения молекул мономеров A и B , вошедших в молекулу полимера.

Сополимеризация широко применяется в промышленности пластических масс, так как дает возможность варьировать свойства продукта в различных направлениях.

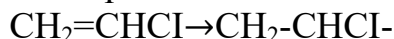
При полимеризации, например, винильных производных звенья полимерной цепи могут располагаться по типу α, β – («голова к хвосту»):



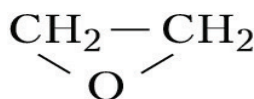
или по типу α, α – («голова к голове») и β, β – («хвост к хвосту»):



Начальная стадия процесса полимеризации у ненасыщенных соединений сводится к раскрытию двойной или тройной связи по схеме:



Кроме ненасыщенных соединений способны полимеризоваться также альдегиды и некоторые кольчатые соединения, например, окись этилена. В этом случае полимеризация протекает с раскрытием цикла.



Способность к полимеризации определяется, однако, не только наличием ненасыщенных и альдегидных групп, но также строением молекулы, характером заместителей. Симметрично построенные молекулы полимеризуются гораздо труднее, чем несимметричные. Например, этилен полимеризуется лишь при особых условиях – при высоких давлениях или в присутствии специальных катализаторов. Несимметричное замещение в этилене водорода хлором приводит к образованию хлористого винила $\text{CH}_2=\text{CHCl}$ или хлористого винилидена $\text{CH}_2=\text{CCl}_2$, которые полимеризуются весьма легко. Большое значение имеет также пространственное расположение замещающих групп и атомов в молекуле, устойчивость циклов или, наоборот, склонность мономера к циклизации и еще ряд факторов, характерных для конкретных технологических процессов.

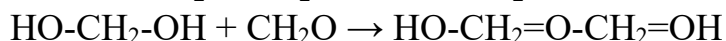
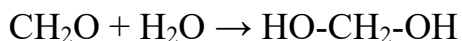
Процесс полимеризации может иметь ступенчатый и цепной характер.

1.1. Ступенчатая полимеризация

Сущность ступенчатой полимеризации заключается в том, что вначале две молекулы мономера соединяются в димер, который, присоединяя еще одну молекулу, дает тример и т. д. Соединение молекул происходит за счет переноса атома водорода или группы атомов от одной молекулы другой.

Обычно ступенчатая полимеризация протекает между полифункциональными соединениями, одно из которых содержит подвижный водородный атом, а другое легко присоединяет его. Каталитическое действие воды и водных растворов кислот и щелочей при ступенчатой полимеризации циклических соединений, например, капролактама, объясняется именно наличием подвижного водородного атома.

Примером ступенчатой полимеризации является образование путем высокомолекулярного полиформальдегида путем постепенного присоединения молекул формальдегида в присутствии воды. На первой стадии присоединяется вода, а затем происходит присоединение молекул формальдегида, связанное с переносом водорода:



Характерной чертой ступенчатой полимеризации является устойчивость промежуточных соединений, что дает возможность выделить промежуточные продукты полимеризации в свободном виде.

В реакции ступенчатой полимеризации могут принимать участие молекулы различных веществ, например, при взаимодействии диизоцианатов и диолов по механизму ступенчатой полимеризации получают важные промышленные продукты полиуретаны.

1.2. Цепная полимеризация

Теория цепных реакций, разработанная академиком Н. Н. Семеновым, имеет огромное значение для процессов полимеризации.

Процесс цепной полимеризации состоит из трех стадий: 1) возбуждения (инициирования), или активации молекул: 2) роста цепи и 3) обрыва цепи.

Известны два вида цепной полимеризации: радикальная (инициирования) и ионная (каталитическая).

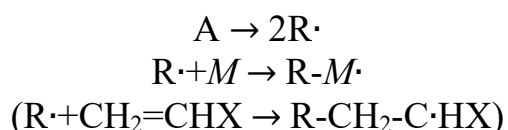
1.2.1. Радикальная полимеризации

Радикальная полимеризация протекает по цепному механизму, при этом в результате каждого элементарного акта происходит образование нового радикала, к которому присоединяется новая нейтральная молекула.

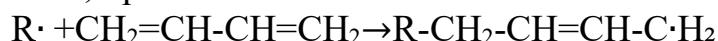
Инициирование реакции радикальной полимеризации заключается в образовании в реакционной системе свободных активных радикалов, которые могут генерироваться в результате действия тепла (термическое инициирование), света (фотоинициирование), облучения α -, β - и γ -лучами (радиационное инициирование), ультразвука (ультразвуковое инициирование) и при распаде некоторых соединений, называемых инициаторами (химическое или вещественное инициирование).

Характер радикальной полимеризации может быть различным в зависимости от способа инициирования. Термический, фото- и радиационный способы инициирования цепной полимеризации малоэффективны и сопровождаются различными побочными реакциями (разветвление, деструкция и т. д.). Поэтому чаще всего применяют химическое инициирование – образование свободных радикалов вследствие термического и фотохимического распада различных соединений, имеющих лабильные связи, а также в результате окислительно-восстановительных реакций.

В этом случае процесс активации мономера начинается с распада инициатора A и образования свободных радикалов R , которые взаимодействуют с мономером M по схеме:



Если в молекуле мономера имеются две двойные сопряженные связи, то инициирование, вероятно, протекает по схеме:

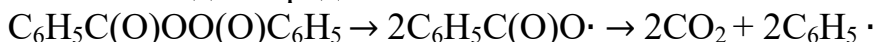


Однако не все радикалы, образующиеся при распаде инициатора, участвуют в образовании полимера. Часть свободных радикалов – продуктов распада инициатора могут взаимодействовать между собой или с макрорадикалами с образованием неактивных соединений. *Эффективность инициирования*, т. е. доля тех радикалов, которые иницируют процесс полимеризации, зависит не только от природы инициатора, но также и от

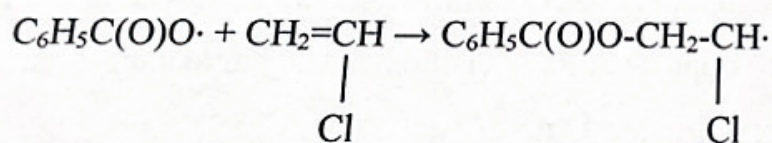
условий процесса: характера мономера, температуры, среды и концентрации инициатора. Например, для процесса инициирования полимеризации стирола динитрилом азодиизомасляной кислоты эффективность инициирования в среднем около 60 %.

В качестве инициаторов обычно применяют соединения, легко распадающиеся с образованием радикалов, например, перекись бензоила, персульфаты калия и аммония, перекись водорода, динитрил азодиизомасляной кислоты (порфор N), гидроперекись изопропилбензола и др.

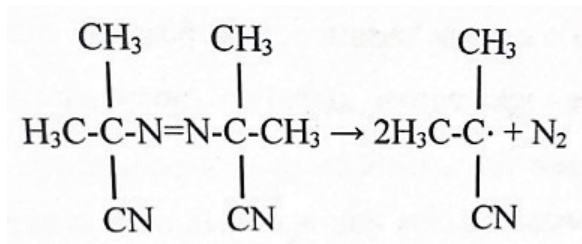
Часто применяемая перекись бензоила разлагается при нагревании до 80–95 °С с образованием свободных радикалов по схеме:



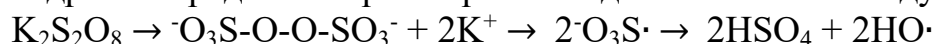
Инициирование мономера, например, хлористого винила, можно и представить схемой:



Динитрил азодиизомасляной кислоты распадается при нагревании до 50–70 °С по уравнению:



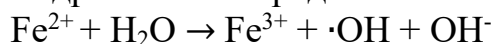
Персульфат калия распадается с образованием чрезвычайно активного или с гидроксил-радикала при нагревании до 40–60 °С по следующей схеме:

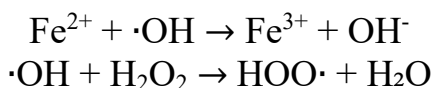


Выбор инициатора чаще всего обусловлен его растворимостью в мономере или растворителе, а также температурой, при которой может быть достигнута определенная скорость получения свободных радикалов. Энергия активации реакции инициирования обычно составляет 110–165 кДж/моль.

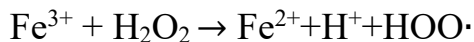
Процесс распада перекисных и гидроперекисных инициаторов значительно ускоряется в присутствии небольшого количества так называемых промоторов, или активаторов (солей металлов переменной валентности, третичных аминов, сульфитов и т. п.). Это происходит вследствие облегчения распада инициаторов и снижения энергии активации стадии инициирования (до 42 кДж/моль).

Действие соли двухвалентного железа, применяемой в качестве промотора в присутствии инициатора перекиси водорода, заключается в окислении ионов двухвалентного железа, сопровождающемся распадом инициатора и образованием гидроксильных радикалов:





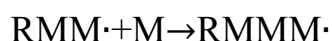
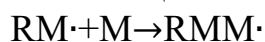
Ионы трехвалентного железа восстанавливаются затем в Fe^{2+} :



Поскольку инициирование с применением окислительно-восстановительных систем (ОВИС) требует значительно меньшего расхода энергии (чем в случае термического распада инициатора), следовательно, оно позволяет проводить процесс полимеризации при невысокой температуре.

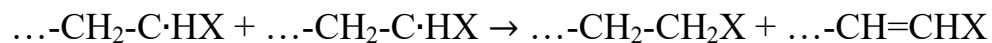
Большинство ОВИС применяется для инициирования полимеризации в водных или эмульсионных системах. В органических средах окислительно-восстановительное инициирование проводят ацилпероксидами, используя в качестве восстановителей амины.

Вторая стадия процесса полимеризации – *рост цепи*. Он заключается в последовательном присоединении молекул мономера к образующемуся активному центру с передачей его на конец цепи. Рост цепи характеризуется низкой энергией активации (20–40 кДж/моль) и происходит очень быстро ($k_p = 10^2$ – 10^4 л/моль·с), со значительным выделением тепла, что вообще характерно для цепных реакций. Энергия активации и константа скорости роста цепи зависят от природы мономера и параметров реакционной среды. Развитие кинетической цепи сопровождается образованием материальной цепи:



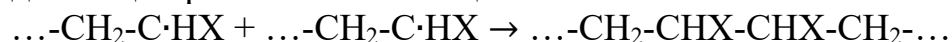
Обрыв цепи происходит в результате гибели активных центров. Обычно это приводит к обрыву материальной и кинетической цепи. Энергия активации реакции обрыва составляет 8–17 кДж/моль и в основном определяется диффузией радикалов. Обрыв цепи может наступить при любой длине растущего макрорадикала, что приводит к получению макромолекул различной длины. Обрыв цепи может происходить по различным причинам.

1. Обрыв цепи может происходить путем перехода атома водорода от одной цепи к другой. В этом случае происходит дезактивация обеих цепей с образованием в одной из них двойной связи:



Этот процесс называют *диспропорционированием*.

2. Обрыв цепи может происходить также в результате взаимодействия двух растущих радикалов путем их *рекомбинации*, т. е. образования одинарной ковалентной связи за счет обобществления неспаренных электронов, принадлежащих различным частицам:



3. Возможен также обрыв при взаимодействии растущих радикалов с низкомолекулярными веществами, присутствующими в системе (инициаторами, ингибиторами и др.), способными к рекомбинации и диспропорционированию с радикалами.

4. Обрыв цепи может происходить также при столкновении растущей цепи со стенками полимеризационного аппарата.

Время жизни растущих радикалов мало и обычно составляет доли секунды (10^{-6} – 10^{-9} с), однако при снижении температуры или при увеличении вязкости системы оно возрастает вследствие уменьшения подвижности макрорадикалов, при этом константа скорости обрыва резко уменьшается. Хотя скорость роста цепи с увеличением вязкости системы также уменьшается, однако уменьшение скорости обрыва цепи происходит в значительно большей степени, поскольку для обрыва цепи необходимо взаимодействие двух макрорадикалов, когда как при росте цепи макрорадикал взаимодействует с молекулой мономера. В результате происходит резкое увеличение скорости полимеризации при достижении определенной степени конверсии (степени превращения мономера в полимер). Такое явление носит название *гель-эффект* (рис. 1).

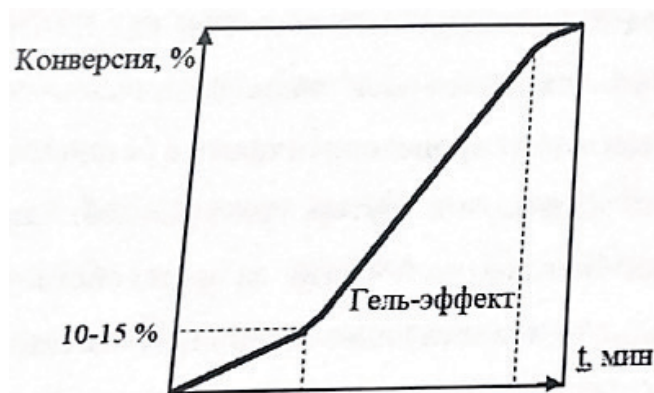


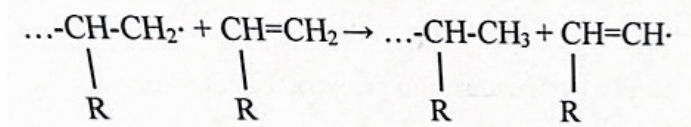
Рис. 1. Гель-эффект

Гель-эффект приводит к появлению пузырьков внутри полимера, он становится мутным, могут образовываться трещины. Это происходит, поскольку вследствие низкой теплопроводности полимера, при сильном увеличении скорости полимеризации, температура внутри блока сильно увеличивается и мономер может закипеть. Для устранения гель-эффекта используются методы повышения скорости инициирования путем использования высокоэффективных инициаторов, однако в этом случае растет число активных центров, и увеличивается неоднородность по молекулярной массе полимера, что приводит к уменьшению прочности полимера. Тепловыделение на стадии гель-эффекта снижают путем сополимеризации с соединениями, полимеризующимися с поглощением тепла. Скорость полимеризации на стадии гель-эффекта можно снизить также путем ультрафиолетового облучения.

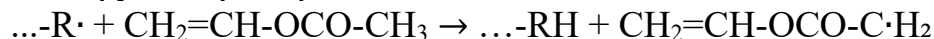
Взаимодействие растущей цепи с неактивной молекулой (например, с молекулой мономера или растворителя) может привести к передаче активности с растущей цепи на неактивную молекулу. Это явление называется *передачей или переносом цепи*. При этом происходит отрыв растущим радикалом атома или группы атомов от какой-либо молекулы (передатчика цепи). Растущий

радикал превращается в валентно-насыщенную молекулу, а возникающий новый радикал развивает кинетическую цепь. Таким образом, в отличие от реакций обрыва цепи, где происходит как кинетический, так и материальный обрыв цепи, при передаче цепи имеет место только материальный обрыв цепи. Передача цепи может осуществляться:

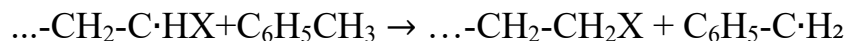
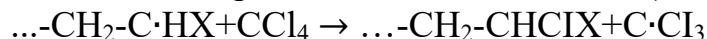
– на мономер:



или другой пример-винилацетат:



– на растворитель, содержащий легкоподвижные атомы или группы атомов (например, для хлор- и бромзамещенных углеводородов и алкилзамещенных ароматических соединений).



Передача цепи на растворитель чаще происходит в случае растворителей, способность различных растворителей к передаче цепи, характеризуемая константой передачи цепи, может быть определена по формуле:

$$1/p_1 = 1/p_2 + k \cdot [\text{HZ}]/[\text{M}],$$

где p_1 – степень полимеризации при наличии растворителя;

p_2 – степень полимеризации без растворителя;

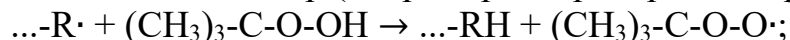
k – константа передачи цепи;

$[\text{HZ}]$ – концентрация растворителя;

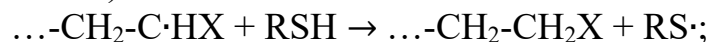
$[\text{M}]$ – концентрация мономера.

Величина константы передачи цепи на растворитель может быть найдена экспериментально посредством определения полимеризации при различных количествах данного растворителя.

– на инициатор (например, гидропероксид трет-бутила):



– на примеси и специальные вещества-регуляторы – вещества, не оказывающие заметного влияния на скорость полимеризации, но снижающие молекулярную массу полимера за счет материального обрыва (например, меркаптаны):



– на макромолекулу, при этом активность часто возникает в середине цепи, что приводит к образованию разветвленных полимеров. Передача цепи на макромолекулу требует большей энергии активации, поэтому повышение температуры увеличивает разветвленность образующихся полимеров.

1.2.2. Ионная полимеризация

Метод ионной полимеризации является более универсальным, чем метод радикальной полимеризации, поскольку, в отличие от последней, позволяет

получать полимеры из карбонильных соединений, окисей, лактонов и лактамов. Ионная полимеризация позволяет в ряде случаев более точно регулировать процесс полимеризации, и дает большую возможность получать полимеры с заранее заданными свойствами.

При радикальной полимеризации природа и количество инициатора влияют только на начальную стадию процесса. В случае же ионной полимеризации природа инициатора влияет также на рост макромолекулы.

В ионной полимеризации при взаимодействии инициатора с молекулой мономера происходит гетеролитический разрыв связей и образование каталитического комплекса, состоящего из ионизированной молекулы мономера и противоиона. Как правило, инициатор восстанавливает свою исходную структуру, т. е. происходит каталитический процесс. В зависимости от знака заряда концевых атомов углерода растущей цепи различают катионную (карбониевую) и анионную (карбанионную) полимеризацию.

Катионная (карбониевая) полимеризация

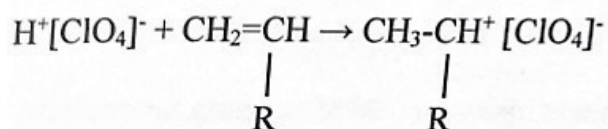
Типы мономеров: олефины с ярко выраженными электронодонорными свойствами (простые виниловые эфиры, стирол, диены, 1,1-дизамещенные этилены); альдегиды; циклические мономеры (циклоалканы, циклические простые эфиры, циклические сложные эфиры – лактоны, циклические амиды – лактамы).

Инициаторы (катализаторы): электроноакцепторные соединения: протонные кислоты (серная, хлорная, трифторуксусная); апротонные кислоты – кислоты Льюиса (BF_3 , SnCl_4 , TiCl_4) с сокатализаторами, в качестве которых применяются протонсодержащие соединения (спирт, вода, алкилгалогениды).

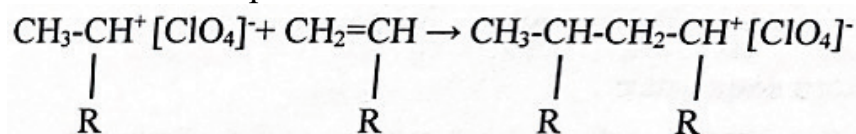
Рост цепи: при взаимодействии катализатора и мономера образуется каталитический комплекс, который диссоциирует на ионы. Катион дает начало роста цепи, на конце которой находится положительно заряженный атом углерода, образуя с расположенным вблизи анионом ионную пару.

Катионная полимеризация в присутствии катализатора, например, хлорной кислоты, может быть представлена следующей схемой:

1. Активация – образуется активный комплекс катализатора с мономером.

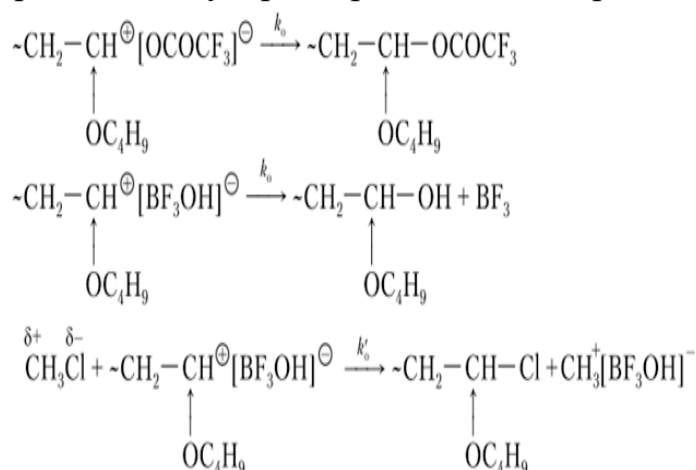


2. Рост цепи – мономер присоединяется к макромолекуле между растущей цепью и карбокатионом.



3. Ограничение цепи. Реакции обрыва и передачи цепи разделяются условно, так как при обрыве происходит регенерация катализатора, способного реинициировать полимеризацию.

а) Нейтрализация заряда на конце цепи: мономолекулярные реакции в пределе ионных пар и бимолекулярные реакции с донорами протонов:

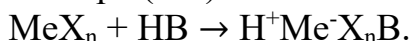


б) Протонирование противоиона или реакция с частью противоиона.

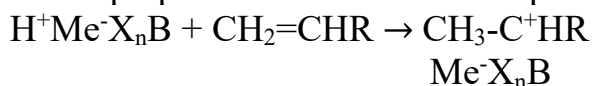
с) Передача на мономер, растворитель, примеси, полимер.

Механизм катионной полимеризации в присутствии катализатора – галогенида металла (кислоты Льюиса) – и сокатализатора (донора протона) протекает по следующей схеме:

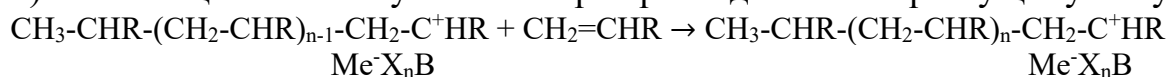
а) Активация. Вначале образуется комплексное соединение катализатора (MeX_n) и сокатализатора (НВ):



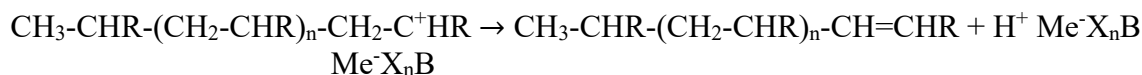
При взаимодействии с мономером протон сокатализатора переходит к молекуле мономера, с образованием карбониевого иона, находящегося в поле противоиона, образующегося при разложении катализаторного комплекса:



б) Рост цепи. Молекула мономера присоединяется к растущему иону:



с) Обрыв цепи. Обрыв цепи сопровождается регенерацией каталитического комплекса:



В отсутствие сокатализаторов катионная полимеризация протекает лишь при высоких температурах или в среде с высокой диэлектрической постоянной. Добавка сокатализатора снижает энергию активации процесса полимеризации, но в то же время снижает молекулярный вес полимера, что используется на практике для регулирования молекулярного веса продукта.

Анионная (карбанионная) полимеризация

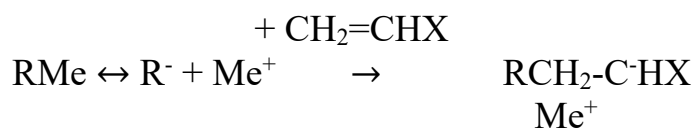
Типы мономеров: олефины с ярко выраженными электроноакцепторными свойствами (нитросоединения, карбоновые кислоты, сложные эфиры, нитрилы); альдегиды; циклические мономеры (окиси, циклические сложные эфиры – лактоны, циклические амиды – лактамы).

Инициаторы (катализаторы): электронодонорные соединения: щелочные металлоорганические соединения и т. п. Часто применяют, например, продукты взаимодействия алколюлятов вторичных спиртов и натрийалкилов с галогенидами натрия (алфиновые катализаторы) и металлоорганические катализаторы, например, металлалкилы в сочетании с галогенидами титана, ванадия и других металлов переменной валентности.

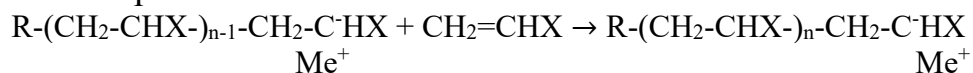
Для анионной полимеризации олефинов обычно применяется катализатор триэтилалюминий с сокатализатором – четыреххлористым титаном.

Механизм анионной полимеризации в присутствии металлоорганических катализаторов можно представить по схеме:

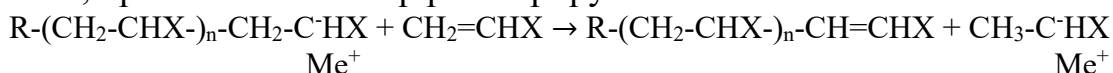
1) Активация – образуется активный комплекс катализатора с мономером.



2) Рост цепи – мономер присоединяется к макромолекуле между растущей цепью и карбанионом.



3) Ограничение цепи – вследствие передачи цепи на мономер или на растворитель, причем катализатор регенерируется.



Металлоорганические катализаторы с титанхлоридами в сочетании применяются как стереоспецифические катализаторы, дающие *полимеры со стереорегулярной структурой*, т. е. изотактические и синднотактические продукты.

2. ОСНОВЫ КИНЕТИКИ ПРОЦЕССА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Радикальная полимеризация. Если через V_a обозначить скорость активации, т. е. скорость образования активных центров, а через $V_{обр}$ – скорость обрыва, то для некоторого промежутка времени, когда устанавливается стационарная концентрация активных центров, т. е. когда скорость обрыва цепи станет равной скорости образования активных центров:

$$V_a = V_{обр} \quad (1)$$

Наиболее вероятной причиной обрыва является столкновение двух растущих цепей, поэтому, обозначая через k_0 константу скорости обрыва цепи и через $[\text{M}\cdot]$ – концентрацию активных центров при стационарном состоянии процесса, получим:

$$V_a = V_{обр} = k_0[\text{M}\cdot]^2 \quad (2)$$

Обозначив же концентрацию мономера через $[m]$, константу скорости роста – k_p , а скорость роста цепи – V_p , для реакции роста цепи, осуществляемой

путем взаимодействия радикала с молекулой мономера получим:

$$V_p = k_p[M\cdot][M] \quad (3)$$

При стационарном процессе суммарная скорость полимеризации равна скорости роста цепи:

$$V = V_p = k_p[M\cdot][M] \quad (4)$$

Подставляя в это уравнение значение $[n]$ из уравнения (2), имеем:

$$V = k_p \sqrt{\frac{V_a}{k_0}} [M] \quad (5)$$

Средняя степень радикальной полимеризации определяется отношением скоростей реакции роста и обрыва цепи:

$$\bar{P} = \frac{V_p}{V_{обр}} = \frac{k_p[M\cdot][M]}{k_0[M\cdot]^2} = \frac{k_p[M]}{k_0[M\cdot]} \quad (6)$$

Принимая, что скорость реакции активации пропорциональна концентрации инициатора $[I]$, а константа скорости активации равна k_i , получаем:

$$V_a = k_i[I] \quad (7)$$

$$\text{и } V = k_p \sqrt{\frac{k_i[I]}{k_0}} [M] \quad (8)$$

Следует отметить, что выражение (8) для скорости радикальной полимеризации справедливо только на участке линейного возрастания конверсии со временем.

Принимая $[M]$ постоянной и заменяя $k_p \sqrt{\frac{k_i}{k_0}}$ на k , получаем окончательно:

$$V = k\sqrt{[I]} \quad (9)$$

Следовательно, суммарная скорость полимеризации возрастает пропорционально корню квадратному из концентрации инициатора.

Приравнявая выражения для V_a из уравнений (7) и (2), выразим $[M\cdot]$:

$$k_0[M\cdot]^2 = k_i[I] \\ [n] = \sqrt{\frac{k_i[I]}{k_0}} \quad (10)$$

Подставим полученное значение для $[n]$ в уравнение (6) и, принимая $[m]$ постоянной, получим:

$$\bar{P} = \frac{k_p[M]}{k_0[M\cdot]} = \frac{k_p[M]}{k_0 \sqrt{\frac{k_i[I]}{k_0}}} = \frac{k_p[M]}{\sqrt{k_0 k_i [I]}} = k^1 \cdot \frac{1}{\sqrt{[I]}}, \quad (11)$$

$$\text{где } k^1 = \frac{k_p[M]}{\sqrt{k_0 k_i}}$$

Отсюда следует, что средняя степень полимеризации $\bar{P}$ обратно пропорциональна корню квадратному из концентрации инициатора.

Следовательно, реакция полимеризации подчиняется первому порядку по мономеру и половинному порядку по инициатору.

Теперь рассмотрим случай, когда помимо реакций обрыва цепи, при выводе выражения для степени полимеризации будут учитываться также и реакции передачи цепи. Тогда степень полимеризации P_n , т. е. длина цепи макромолекулы, будет зависеть от отношения скорости роста цепи V_p к скорости ее обрыва V_0 и передачи $V_{пер}$ ($V_{пер}^S$ – скорость передачи цепи на растворитель, $V_{пер}^M$ – скорость передачи цепи на мономер, $V_{пер}^I$ – скорость передачи цепи на инициатор).

$$P_n = \frac{V_p}{V_0 + V_{пер}} = \frac{V_p}{V_0 + V_{пер}^S + V_{пер}^M + V_{пер}^I}.$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{P_n} &= \frac{V_0 + V_{пер}^S + V_{пер}^M + V_{пер}^I}{V_p} = \frac{k_0[M\cdot]^2 + k_{пер}^S[M\cdot][S] + k_{пер}^M[M\cdot][M] + k_{пер}^I[M\cdot][I]}{k_p[M\cdot][M]} = \\ &= \frac{k_0[M\cdot]^2}{k_p[M\cdot][M]} + \frac{k_{пер}^S[M\cdot][S]}{k_p[M\cdot][M]} + \frac{k_{пер}^M[M\cdot][M]}{k_p[M\cdot][M]} + \frac{k_{пер}^I[M\cdot][I]}{k_p[M\cdot][M]} = \\ &= \frac{k_0[M\cdot]}{k_p[M]} + \frac{k_{пер}^S[S]}{k_p[M]} + \frac{k_{пер}^M}{k_p} + \frac{k_{пер}^I[I]}{k_p[M]}. \end{aligned}$$

Умножим и разделим дробь $\frac{k_0[M\cdot]}{k_p[M]}$ на $k_p[M]$: $\frac{k_0[M\cdot]}{k_p[M]} \times \frac{k_p[M]}{k_p[M]}$

Выполним замену: $k_p[M\cdot][M] = V_p$.

В условиях стационарности $V_p = V_{полимеризации}$, т. е. скорость полимеризации определяется в основном скоростью роста цепи.

Тогда получим:

$$\frac{k_0 V_{полимеризации}}{k_p^2 [M]^2} = A V_{полимеризации},$$

где A – константа ($A = \frac{k_0}{k_p^2 [M]^2}$).

Таким образом, получаем выражение для степени полимеризации:

$$\frac{1}{P_n} = A V_{полимеризации} + C_S \frac{[S]}{[M]} + C_M + C_I \frac{[I]}{[M]},$$

где $C_S = \frac{k_{пер}^S}{k_p}$, $C_M = \frac{k_{пер}^M}{k_p}$, $C_I = \frac{k_{пер}^I}{k_p}$.

Таким образом, разнообразие реакций, протекающих при полимеризации, а именно, передача цепи на мономер, растворитель и инициатор, рекомбинация и диспропорционирование молекул, определяют степень полимеризации продукта.

Ионная полимеризация. Установлено, что обрыв цепи при катионной полимеризации является мономолекулярной реакцией, т. е.:

$$V_{обр} = k_0[M^+]. \quad (12)$$

Обозначая концентрацию катализатора через $[b]$, можно вывести:

$$V = k_b[b], \quad (13)$$

т. е. суммарная скорость катионной полимеризации прямо пропорциональна концентрации катализатора.

Средняя степень полимеризации $\bar{P}$ определяется уравнением:

$$\bar{P} = \frac{V_p}{V_{обр}} = \frac{k_b[M^+][M]}{k_0[M^+]} = k^1[M], \quad (14)$$

т. е. $\bar{P}$ прямо пропорциональна концентрации мономера и не зависит от концентрации катализатора.

Таким образом, ионная полимеризация отличается от радикальной следующими особенностями (помимо различия в механизме процесса):

1) Скорость ионной полимеризации пропорциональна концентрации катализатора, а скорость радикальной полимеризации – корню квадратному из концентрации инициатора.

2) Повышение концентрации катализатора всегда увеличивает общую скорость процесса, тогда как повышение концентрации инициатора может замедлить и даже прекратить полимеризацию. Так, кислород в некоторых случаях в малых концентрациях ускоряет процесс полимеризации, в больших – обрывает его.

3) Продукты распада инициатора входят в конечный состав полимера, а катализатор образует лишь промежуточные соединения с полимеризуемым веществом и в большинстве случаев не входит в состав полимера.

3. ФАКТОРЫ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Важнейшие факторы, определяющие течение процесса радикальной полимеризации: температура, давление, концентрации инициатора и мономера. Большое значение также имеет наличие растворителей, активаторов, ингибиторов, регуляторов и стабилизаторов.

Температура. Повышение температуры ускоряет все реакции процесса полимеризации, но на процесс в целом ускорение отдельных стадий влияет в различном направлении. На стадии активации возникает больше активных центров, ускоряется рост цепи – эти процессы содействуют более быстрому протеканию полимеризации. Ускорение реакции обрыва цепи, наоборот, замедляет процесс и снижает молекулярный вес продукта. Суммарная скорость процесса при повышенной температуре возрастает в основном за счет ускорения первой стадии процесса, так как скорость этой стадии возрастает больше, чем скорости роста и обрыва цепи. Степень полимеризации при повышении температуры снижается, так как с увеличением числа активных

центров n , скорость обрыва возрастает больше, чем скорость роста цепи, и это снижает $V_p/V_{обр}$, определяющее степень полимеризации.

Давление. В большинстве случаев повышение давления, особенно при работе с газообразным мономером, способствуя сближению молекул, облегчает и ускоряет процесс, а также увеличивает степень полимеризации.

Концентрация инициатора. Повышение концентрации инициатора до известного предела ускоряет процесс полимеризации, так как увеличивается количество образующихся радикалов, но степень полимеризации и молекулярный вес полимера снижаются ввиду увеличения числа радикалов.

Концентрация мономера. При проведении полимеризации в присутствии растворителя вследствие снижения концентрации мономера, а также передачи цепи на растворитель, образуется полимер с меньшим молекулярным весом.

Регуляторы. Так называют вещества, которые добавляются к мономеру для регулирования скорости обрыва цепи, т. е. снижения до желаемой величины молекулярного веса полимера. Регулирование заключается в передаче цепи, поэтому в качестве регуляторов применяются такие соединения, как, например, четыреххлористый углерод, дихлорэтан, толуол и др. Подбирая определенные условия процесса, т. е. температуру, давление, концентрацию мономера, степень активности, концентрацию инициатора и растворителя, можно в требуемой степени повысить скорость реакции передачи цепи и, соответственно, снизить молекулярный вес получаемого продукта. Общая скорость процесса полимеризации при действии регуляторов заметно не изменяется.

Замедлители и ингибиторы. Замедлителями называют соединения, которые замедляют реакцию полимеризации или практически прекращают ее, образуя радикалы со значительно более низкой реакционной способностью, при этом уменьшается не только скорость полимеризации, но и средний молекулярный вес полимера.

Отношение констант скоростей реакции взаимодействия замедлителя с радикалами k_z к константе роста макрорадикала k_p лежит в пределах 20–30.

Соединения, действующие подобным же образом, но для которых

$$k_z/k_p > 100.$$

называют *ингибиторами*. В качестве ингибиторов применяются гидрохинон, реже сера, ароматические амины и некоторые нитросоединения. Замедлителями, кроме ряда органических соединений, могут быть металлы (медь, никель). Поэтому выбор материала для изготовления аппаратуры и тары при хранении или переработке мономера должен производиться с учетом его каталитического или ингибирующего действия на мономер. Ингибиторы намеренно добавляются в мономеры перед их транспортировкой и при длительном хранении – во избежание их преждевременной полимеризации.

4. МЕТОДЫ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

В настоящее время в промышленности применяют в основном три метода полимеризации: 1) блочный, 2) полимеризация в растворителях, 3) эмульсионный или суспензионный.

Блочный метод проводится в отсутствие растворителя. Достоинством метода является возможность получения полимеров с высоким выходом, с высокой степенью чистоты.

а) При периодическом способе смесь мономера с другими компонентами (инициаторы, катализаторы, пластификаторы и т. д.) загружается в форму и прогревается в ней при определенной температуре. Полимер получается в виде сплошного блока, чаще всего имеющего форму пластины, цилиндра и т. д. Формы охлаждаются, но низкая теплопроводность полимеризующегося вещества не позволяет поддерживать точную и равномерную температуру процесса. Поэтому процесс полимеризации протекает неравномерно: на участках местного перегрева возможна частичная деструкция цепи, что повышает полидисперсность продукта.

б) Непрерывная блочная полимеризация заключается в том, что жидкий или газообразный полимер непрерывно входит в реактор (колонну, трубчатку и т. д.) и выходит из него в виде расплавленного полимера. Процесс полимеризации в блоке имеет большую продолжительность, кроме того, его проводят при достаточно высоких температурах, поэтому его используют в основном для получения термостойких полимеров.

Полимеризация в растворителях проводится в относительно мягких условиях. Она лишена многих недостатков блочной полимеризации. При ее проведении устраняется возможность местных перегревов, поскольку обеспечивается хорошая теплопередача. Растворитель играет также роль разбавителя, уменьшается вязкость реакционной системы, что облегчает ее перемешивание. Однако данный способ полимеризации имеет и недостатки. При проведении полимеризации в ряде растворителей (например, CCl_4) возрастает доля реакций передачи цепи, что приводит к уменьшению молекулярной массы полимера. Кроме того, полимер может быть загрязнен остатками растворителя, который не всегда может быть легко удален из полимера. Существуют два варианта этого способа. По первому – как мономер, так и полимер растворимы в данном растворителе. В результате полимеризации образуется раствор полимера в растворителе. В случае необходимости выделения полимера из раствора делают это осаждением либо испарением растворителя. Этот метод, часто называемый лаковым, применяется в основном в том случае, когда лак идет непосредственно на дальнейшую переработку или в применение. По второму варианту полимеризацию проводят в жидкости, в которой растворяется мономер, но не растворяется полимер. Полимер по мере образования выпадает в твердом виде и может быть отделен фильтрованием.

Эмульсионный способ характеризуется полимеризацией мономера в виде водной эмульсии. Для инициирования процесса применяют водорастворимые

инициаторы, окислительно-восстановительные инициирующие системы. Эмульсия готовится размешиванием мономера в воде в присутствии эмульгатора, который понижает поверхностное натяжение на границе мономер-вода и облегчает диспергирование мономера в водной среде. Вокруг каждой взвешенной частицы мономера создается защитная оболочка эмульгатора, что делает эмульсию устойчивой. Эмульгатор не только стабилизирует эмульсию, но в заметной степени определяет также и механизм полимеризации.

Скорость и степень полимеризации зависят от диспергирующих свойств эмульгатора, поскольку, чем выше диспергирующая способность эмульгатора, тем больше дисперсных частиц мономера содержится в 1 см³ эмульсии.

В качестве эмульгаторов часто применяют соединения, у которых одна конечная группа является гидрофильной, а вторая – гидрофобной, например, мыла. Молекулы эмульгатора располагаются так, что их полярные гидрофильные группы входят в водную фазу, а гидрофобные углеводородные радикалы – в неполярный мономер. Эта группировка молекул эмульгатора, напоминающая частокол, предохраняет диспергированные капли мономера от слипания. В ходе эмульсионной полимеризации мономер проникает в углеводородную часть оболочки эмульгатора, а инициатор – в ее полярную часть. Полимеризация начинается в эмульгаторной оболочке и заканчивается вне ее – в водной фазе – за счет присоединения молекул мономера, диффундирующего к растущей цепи.

Кроме эмульгаторов, при проведении эмульсионной полимеризации в реактор вводятся добавки для регулирования концентрации водородных ионов, поверхностного натяжения и степени полимеризации.

В качестве регуляторов pH обычно применяются ацетаты и другие буферные соединения. Величина pH влияет в основном на протекание окислительно-восстановительных процессов и на стабильность эмульсии. Регулирование поверхностного натяжения достигается введением алифатических спиртов, например, амилового. Величина поверхностного натяжения влияет на размеры капель и стабильность эмульсии.

Полимеризация может протекать на поверхности раздела капли мономер-вода, на поверхности или внутри мицелл мыла, на поверхности или внутри образующихся полимерных частиц, набухших в мономере.

После полимеризации эмульгаторы разлагают сильными электролитами, и продукты разложения отмывают водой. Полное удаление эмульгатора весьма затруднительно.

Полимер получается в виде тонкодисперсного порошка.

Преимущества эмульсионной полимеризации:

- 1) Более равномерный температурный режим вследствие подвижности среды, сравнительно высокого для водной среды значения теплоотдачи и более эффективного перемешивания.
- 2) Возможность регулирования степени полимеризации, что приводит к уменьшению полидисперсности продукта.
- 3) Применение окислительно-восстановительных систем, позволяющих вести процесс при невысоких температурах.

К недостаткам эмульсионного метода полимеризации следует отнести трудности полного отделения эмульгатора, присутствие которого в полимере может значительно снижать диэлектрические свойства последнего. Большое количество сточных вод требуют специальной очистки.

Суспензионная (бисерная или гранульная) полимеризация характеризуется более грубой дисперсностью эмульсий мономера в воде, чем в случае эмульсионной полимеризации. Устойчивость дисперсии достигается механическим перемешиванием и введение в реакционную среду специальных добавок – стабилизаторов. В качестве эмульгаторов применяются водорастворимые полимеры (поливиниловый спирт и др.). В качестве инициаторов применяют водонерастворимые, но растворимые в мономере вещества, например, перекиси бензоила. Механизм бисерной полимеризации близок к механизму блочной полимеризации, так как крупные капли мономера представляют собой обособленные микрореакторы, в которых протекает блочная полимеризация. Полимер выделяется в виде гранул, размер которых определяется размером исходных капель, т. е. главным образом природой и количеством эмульгатора. Достоинством данного способа является хороший теплоотвод. Недостаток – возможность загрязнения полимера остатками стабилизатора.

Газофазная полимеризация. В этом случае мономер (например, этилен) находится в газообразном состоянии. В качестве инициаторов используются кислород и пероксиды. Процесс протекает при высоком давлении.

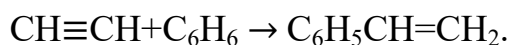
5. ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИМЕРОВ

5.1. Получение и свойства стирола

Стирол $C_6H_5CH=CH_2$, называемый также винилбензолом или фенилэтиленом, представляет собой жидкость с характерным запахом, кипящую при $146\text{ }^{\circ}C$ и застывающую при $-33\text{ }^{\circ}C$, показатель преломления стирола $n_D^{20} = 1,5462$, плотность $0,9074\text{ г/см}^3$ (при $20\text{ }^{\circ}C$). Он нерастворим в воде, смешивается с бензолом и этиловым эфиром во всех отношениях, легко горюч и токсичен при вдыхании.

Стирол был получен из смолы *styrax* в 1831 г., а его полимер – в 1839 г. Процесс полимеризации стирола в дальнейшем изучали Крокау и И. И. Остромысленский.

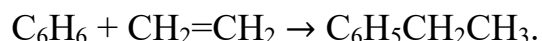
Простейший способ синтеза стирола – взаимодействие бензола с ацетиленом:



Смесь паров бензола и ацетилена пропускают через железные трубки, нагретые до $800\text{--}1000\text{ }^{\circ}C$, при остаточном давлении $25\text{--}40\text{ мм рт. ст.}$ Выход стирола достигает при этом 10% . Можно добиться повышения выхода до 40% ,

применяя в качестве катализатора AlCl_3 и ZnCl_2 , осажденные на инертных носителях. Из-за низкого выхода способ этот экономически невыгоден.

В настоящее время стирол получается в промышленности из этилбензола, который синтезируется из этилена и бензола по схеме:



Процесс протекает в жидкой фазе в присутствии катализатора – хлористого алюминия при 85–95 °С и при атмосферном или небольшом избыточном давлении.

Вместе с этиленом часто вводят некоторое количество хлористого этила, отщепляющего хлористый водород, который является активатором процесса.

Основной аппарат процесса – алкилатор, представляющий стальную колонну, состоящую из нескольких царг, снабженных охлаждающими рубашками и змеевиками.

Для защиты от хлористого водорода колонна выложена внутри кислотоупорными плитками или покрыта кислотоупорной эмалью. Главным промышленным методом производства стирола является каталитическое дегидрирование этилбензола:



Реакция дегидрирования этилбензола происходит с поглощением тепла и увеличением объема. Поэтому, в соответствии с принципом Ле Шателье, следует вести процесс при высокой температуре и пониженном давлении. Обычно применяется температура около 600 °С и выше.

Вместо вакуума часто применяется разбавление этилбензола инертными газами – азотом и углекислотой, а также водяным паром. Катализаторами служат металлы и окислы металлов, например, медно-хромовый катализатор. Процесс дегидрирования этилбензола состоит из: 1) испарения и перегрева паров этилбензола; 2) дегидрирования этилбензола; 3) выделения стирола-сырца и 4) ректификации стирола.

Технологический процесс идет по следующей схеме. Свежий этилбензол смешивается с возвратным этилбензолом и поступает в испаритель. Пары этилбензола затем перегреваются до 530 °С в теплообменнике за счет тепла газов, выходящих из контактного аппарата. Перегретые пары этилбензола смешиваются с перегретым водяным паром в соотношении 1,25 кг водяного пара на 1 кг этилбензола. Смесь паров пропускается сверху вниз через контактный аппарат при температуре около 600 °С и давлении 1 атм. Контактный аппарат представляет собой вертикальную трубчатую печь, изготовленную из жароупорной стали и внутри медно-марганцовистым сплавом, так как железо при высокой температуре разлагает этилбензол. В трубки насыпан зернистый катализатор. Обогрев контактного аппарата производится топочными газами, циркулирующими в межтрубном пространстве.

В контактном аппарате происходит дегидрирование этилбензола и протекают побочные процессы. Парогазовая смесь, состоящая из стирола, этилбензола, легких углеводородов, углекислоты и других газов, проходит из контактного аппарата через теплообменник, обогревая пары этилбензола, и

поступает в систему холодильников, в которых отделяется смола, стирол-сырец, и во время ректификации к нему предварительно добавляют гидрохинон. Ректификационная колонна изготовлена из меди, замедляющей процесс полимеризации стирола.

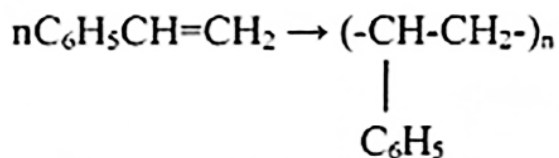
Отделение стирола от примесей представляет значительные трудности, так как точки кипения стирола и этилбензола близки. Кроме того, требуется тщательная очистка от дивинилбензола. Присутствие последнего даже в ничтожных количествах приводит к образованию неплавкого и нерастворимого полимера, так как дивинилбензол сшивает при полимеризации цепи полистирола, давая сетчатую или пространственную структуру.

Для отделения стирола от примесей предложены разнообразные методы (вымораживание, азеотропная ректификация и т. д.). В промышленности применяется преимущественно тщательная ректификация.

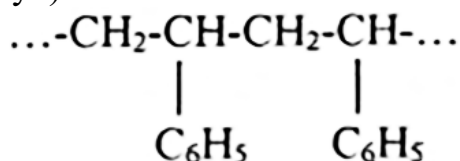
5.2. Полимеризация стирола

Стирол весьма склонен к полимеризации и может давать полимеры даже при комнатной температуре. Поэтому для его хранения и транспортирования добавляют ингибиторы, обычно гидрохинон. Перед полимеризацией ингибитор отмывают.

Полимеризация стирола протекает по радикальному и ионному механизмам и может быть выражена схемой:



Строение молекулы полистирола – обычное для полимеров виниловых соединений («голова к хвосту»):



Теплота полимеризации стирола ~ 20 ккал/моль; энергия активации 22,1–23,2 ккал/моль.

Промышленными методами полимеризации стирола является блочный, эмульсионный и полимеризация в растворителях.

Блочная полимеризация может проводиться периодическим и непрерывным способами. Обычно применяется непрерывный блочный (термический) способ, который состоит из предварительной и окончательной полимеризации (рис. 2).

Поступающий на полимеризацию стирол не должен содержать более 0,03 % дивинилбензола. Свежеперегнанный стирол из емкости 1 поступает в

два алюминиевых реактора предварительной полимеризации 6 и 8, снабженных лопастной мешалкой, делающей 50–60 об/мин, и змеевиком, по которому протекает вода с температурой $\sim 75^{\circ}\text{C}$. Вода поддерживает температуру стирола 80°C .

Полимеризация идет за счет нагревания без применения инициаторов и в атмосфере азота. Процесс предварительной полимеризации длится ~ 50 часов, пока содержание полимера не достигнет приблизительно 33 %. Из реактора предварительной полимеризации частично полимеризованный стирол (форполимер) поступает на окончательную полимеризацию в колонну 9.

Колонна окончательной полимеризации состоит из шести-восьми секций – царг. Две верхние царги обогреваются через рубашки; третья четвертая и пятая царги обогреваются через рубашки и змеевики, а шестая царга – электроспиральями.

Обогревающим теплоносителем в рубашках и змеевиках является обычно даутерм – смесь дифенила и дифенилоксида.

Температура повышается с 100°C в первой до 200°C в шестой царге. Испаряющийся стирол конденсируется в обратном холодильнике и возвращается в форполимеризаторы. Из нижней царги расплавленный полистирол поступает на наклонный шнек 10, также снабженный электрообогревом. Из шнека полистирол поступает в вакуум-экструдер 11, откуда он выходит в виде вязкой непрерывной струи на охлаждаемый водой или воздухом рольганг 12, где он затвердевает и поступает на молотковую мельницу 13 для измельчения или на грануляцию.

Широко применяется эмульсионная полимеризация стирола – латексная и суспензионная.

Для латексной полимеризации в качестве эмульгаторов применяют мыла, некаль и некоторые другие органические соединения. Инициаторами являются водорастворимые перекиси, например, перекись водорода, а также персульфаты калия и аммония.

Примерная рецептура смеси (в вес. ч.):

Стирол.....100

Вода.....300

Эмульгатор.....1–3

Едкий натр.....0,2

Инициатор.....0,25–0,50

Перед полимеризацией производится отмывка ингибитора водным раствором щелочи, а затем – сушка мономера и его перегонка.

Полимеризатор представляет собой чугунный эмалированный аппарат емкостью 10–15 м³, снабженный паровой рубашкой и мешалкой и соединенный с обратным холодильником.

Вначале загружаются вода, эмульгатор и едкий натр. После получасового перемешивания подается стирол и снова перемешивается 15 мин., затем добавляют инициатор и обогревают при включенном обратном холодильнике. Температура полимеризации около 70°C вначале. Она повышается до 90°C к

концу процесса. Контроль полимеризация ведется по содержанию мономера, которое не должно превышать 0,5 % в конце процесса.

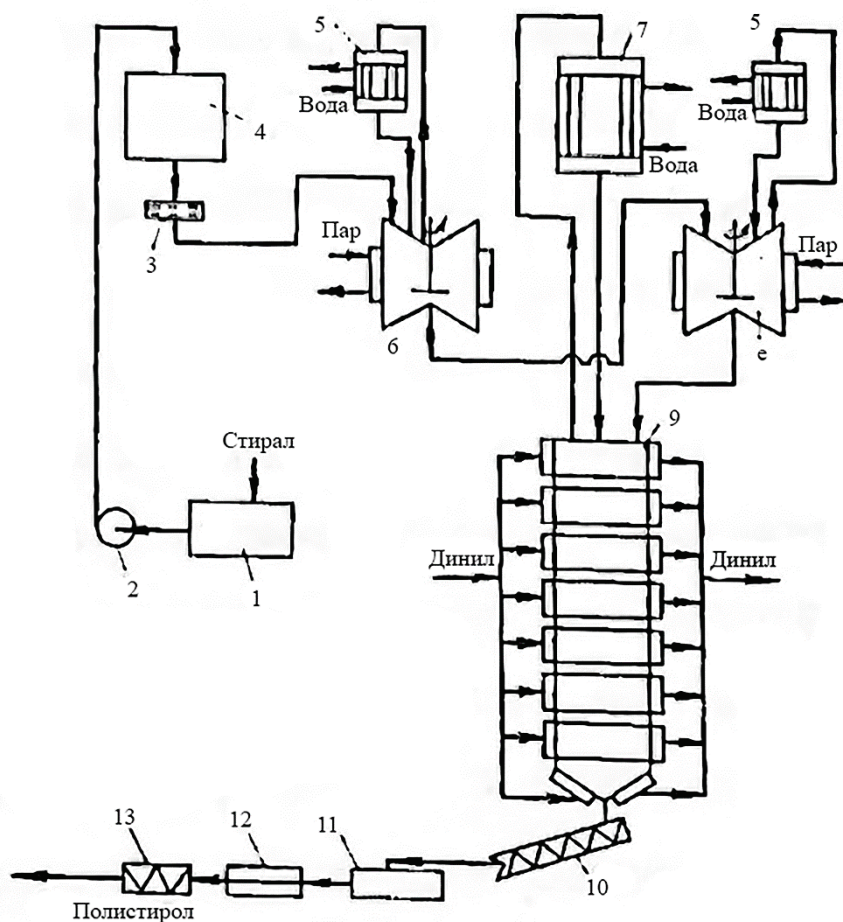


Рис. 2. Схема непрерывной (блочной) полимеризации стирола:
 1 – емкость; 2 – насос; 3 – фильтр; 4 – напорный бак; 5, 7 – холодильники;
 6, 8 – форполимеризаторы; 9 – полимеризационная колонна; 10 – шнек-пресс;
 11 – вакуум-экструдер; 12 – охлаждающая ванна; 13 – гранулятор

Полученный в результате полимеризации латекс переводится на коагуляцию в аппарат для осаждения, изготовленный из эмалированного чугуна или нержавеющей стали, снабженный мешалкой и барботером.

Эмульгатор разлагают серной кислотой или квасцами. Латекс вводится в кислотную среду тонкой струей при перемешивании. Затем через барботер пропускается водяной пар, который нагревает среду до требуемой для коагуляции температуры в 80 °С, и мономер отгоняется. После двухчасовой коагуляции оседает тонкий порошок полистирола. Полимеру дают отстояться и промывают его горячей водой в лаверах – цилиндрических аппаратах на нержавеющей стали с рамной мешалкой. Промытый полистирол отделяется от избытка воды на центрифуге из нержавеющей стали.

Полистирол, содержащий после отжима около 60 % влаги, поступает на сушку в вакуум-сушильные шкафы или сушилки других типов.

Непрерывный способ эмульсионной латексной полимеризации стирола состоит из следующих операций: 1) подготовки сырья, т. е. приготовления эмульгатора, раствора инициатора, раствора алюмокалиевых квасцов и эмульсии; 2) полимеризации стирола; 3) коагуляции латекса с последующей агломерацией и нейтрализацией; 4) центрифугирования, помывки, сушки и грануляции полистирола.

Приготовление эмульсии производится в аппарате из нержавеющей стали, снабженном мешалкой.

В аппарат непрерывно подается стирол, умягченная вода, эмульгатор (олеат натрия) и инициатор (водный раствор персульфата и пирофосфата калия).

Процесс полимеризации ведется в окислительно-восстановительной среде, причем окислителем является гидроперекись изопропилбензола, а восстановителем – сульфит натрия, добавляемый к уже приготовленной эмульсии.

Из аппарата эмульсия подается через теплообменник, где нагревается с 20 до 50 °С, в последовательно расположенные полимеризаторы, которые представляют собой эмалированные аппараты, снабженные мешалкой и обогревающим змеевиком или рубашками. Обычно применяются 5 или 6 полимеризаторов в одной технологической линии. Процесс протекает при повышении температуры от 50 до 75 °С. Контроль производится по определению содержания свободного мономера, которого должно быть не более 3 % на выходе из последнего полимеризатора.

Полимеризатор поступает в коагулятор и здесь подвергается воздействию разбавленного (~ 1,5 %) водного раствора алюмо-калиевых квасцов. Из коагулятора водная дисперсия поступает в агломератор-аппарат, изготовленный из нержавеющей стали. Агломерация, т. е. укрупнение частиц происходит при нагревании дисперсии острым паром до 90 °С. Полученная суспензия нейтрализуется добавкой аммиачной воды и охлаждается до 45–50 °С. Отжим полистирола происходит на центрифуге, после чего промывается 3–4 раза умягченной водой. Влажный полистирол высушивается в воздушных сушилках, например, в сушилке с «кипящим слоем» влажного материала, до 0,5 % остаточной влажности.

Суспензионная периодическая полимеризация стирола проводится в таком же аппарате, как и латексная полимеризация. В полимеризатор загружается дистиллированная вода и эмульгатор – поливиниловый спирт. Затем добавляются стирол, от которого отмыт ингибитор, и инициатор – при температуре ~ 80 °С. Осажденный полимер отделяется от маточника на фильтре или центрифуге, промывается водой и высушивается.

Эмульсионная полимеризация стирола позволяет полностью удалять мономер при продувке паром. Молекулярный вес эмульсионного полистирола 100 000 – 200 000.

Порошкообразный полистирол перерабатывается в литьевой материал посредством грануляции на шнек-машинах. Полистирольная «масса для литья под давлением» получается путем экструзии или вальцевания смеси

порошкообразного эмульсионного полистирола с наполнителем, пластификатором и красителем.

Полимеризация стирола в растворах применяется редко. Расход растворителя, более низкий молекулярный вес и необходимость высаживания ограничивают применение этого метода производством полистирольных лаков. В качестве растворителя применяют циклогексан.

5.3. Свойства и применение полистирола

Полистирол обладает исключительно высокой водостойкостью и весьма высокими диэлектрическими свойствами, позволяющими применять его в качестве высокочастотного диэлектрика. Из него готовят детали радио- и электроаппаратуры, оболочки высокочастотного кабеля и т. д.

Высокая щелоче- и кислотостойкость полистирола (даже к плавиковой кислоте) определила его применение в качестве антикоррозийного материала для химической аппаратуры, лабораторной посуды и аккумуляторных баков.

Недостатки полистирола – низкая теплопроводность и склонность к старению. Для повышения теплостойкости полистирол смешивают с мраморной пылью или другими наполнителями.

Полимеры замещенных стиролов обладают повышенной теплостойкостью. Введение алкилов и галоидов в ядро мономера повышает термическую устойчивость полимера.

Из полимеров замещенных стиролов наибольшее применение получили полихлорстиролы полиметилстиролы. Теплостойкость полидихлорстирола значительно выше, чем полистирола, но наличие двух атомов хлора в ядре снижает пробивное напряжение и повышает диэлектрические потери полимера. Поэтому чаще применяют полимонохлорстирол.

Полиметилстиролы менее теплостойки, чем полихлорстиролы, но сохраняют высокие диэлектрические свойства полистирола. Полифторстиролы обладают повышенной химической стойкостью, теплостойкостью и высокими диэлектрическими свойствами, препятствием к их широкому применению служит сложность синтеза и полимеризации фторстиролов, тогда как хлорстиролы и метилстиролы полимеризуются легко.

Для изготовления полистирола с повышенными техническими свойствами большое значение имели работы по получению изотактических полимеров стирола. Изотактический полистирол имеет $t_{пл} = 220\text{--}230\text{ }^{\circ}\text{C}$ (обычный полистирол размягчается при $85\text{--}110\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Благодаря прозрачности и высокому коэффициенту преломления полистирол применяется для изготовления оптических стекол, прозрачных моделей и в галантерее; физиологическая безвредность позволяет изготавливать из него изделия гигиенического назначения и тару для фармацевтических препаратов. Полистирольные лаки применяются для электроизоляционных и антикоррозионных целей.

Основной метод переработки полистирола изделия – литье под давлением. Обладая аморфной структурой, полистирол размягчается и сохраняет требуемую текучесть в довольно широком интервале температур, что значительно облегчает процесс переработки полистирола. Обычная температура инъекции полистирола $\sim 200\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Полистирольная пленка, аналогично полиэтиленовой, получается экструзией размягченного полистирола через кольцевую или плоскую щель. Экструзией через решетку образуются полистирольные нити. На выходе из шнек-машины полистирольные пленки и нити подвергаются быстрому растягиванию. При этом беспорядочно расположенные макромолекулы принимают параллельную ориентацию по направлению растягивания. Такая вытяжка определяет гибкость полученной пленки или нити и значительно повышает прочность материала по направлению вытяжки; последняя заключается в пропускании материала через две последовательно расположенные пары валиков, из которых вторая пара вращается примерно на 50 % быстрее.

Полистирольная пленка применяется в электротехнике в качестве гибкой изоляции.

Свойства полистирола и полимонохлорида приведены в табл. 1.

Полистирол устойчив к воздействию концентрированных растворов всех кислот, за исключением азотной, и крепких щелочей. Не растворяется в спирте, парафиновых углеводородах, растительных маслах и воске. Растворим в ароматических углеводородах, алифатических эфирах, хлорированных углеводородах и во многих кетонах. Длительное воздействие солнечного света, в особенности при температуре $\sim 80\text{ }^{\circ}\text{C}$, вызывает поверхностное пожелтение полистирола.

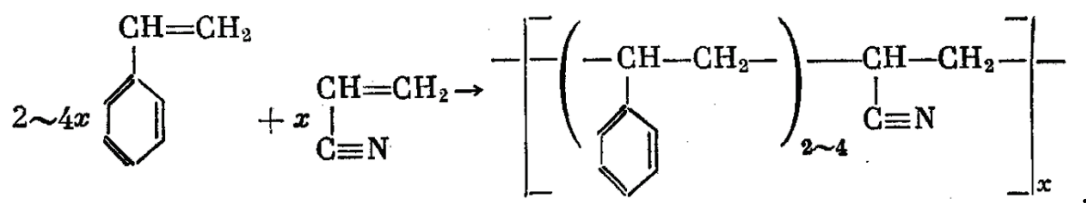
При нагревании до $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ полистирол деполимеризуется, образуя смесь мономера с различными многоядерными соединениями, например, дифенилэтаном и трифенилбензолом. Полистирол горюч, полихлорстиролы не горючи.

Стирол легко полимеризуется с рядом ненасыщенных соединений. Так, хорошо известен и широко применяется в промышленности синтетический каучук СКС – сополимер стирола и дивинила. Большое техническое значение имеют сополимеры стирола с акрилонитрилом, содержащие от 20 до 30 % акрилонитрила. Они отличаются повышенной температурой размягчения ($105\text{--}115\text{ }^{\circ}\text{C}$), хорошими механическими свойствами и стойкостью к атмосферным воздействиям и агрессивным средам. Соплимеры стирола с акрилонитрилом и дивинилом обладают очень высокой удельной ударной вязкостью.

Ударопрочный полистирол получается следующим образом. В реактор стандартного типа, снабженный мешалкой и рубашкой, вводится умягченная вода, к которой добавляется полимерный эмульгатор, например, раствор полиакрилата, размешиваемый с водой. Затем добавляются мономеры – стирол и нитрил акриловой кислоты, а также инициатор порфор N. Полимеризация, проводимая при $80\text{ }^{\circ}\text{C}$, продолжается около 4 часов. Полимеризат переводится на фильтр, где происходит отсос маточника. Отфильтрованный и промытый

порошок полимера сушится и затем замешивается с бутадиен-нитрильным каучуком. Полученная композиция гранулируется на шнек-машине.

Сополимеры стирола и акрилонитрила получают по реакции:



где $2 \sim 4x$ и x не равны, т. е. сополимер получается с различным количеством звеньев стирола и нитрилатакриловой кислоты. Сополимеризация проводится в аппарате, изготовленном из нержавеющей стали, снабженном мешалкой и рубашкой.

Совместной суспензионной полимеризацией стирола, метилметакрилата и нитрила акриловой кислоты в присутствии инициатора – перекиси бензоила – из полимерного эмульгатора получается сополимер МСН.

Полимеризацию проводят при 70–80 °С. Выпавший в виде бисера сополимер смешивается со стеарином (или стеаратами) и красителем в смесительном барабане, после чего гранулируется на шнек-машине. Применяются также и сополимеры полистирола с метилметакрилатом.

Из сополимеров стирола, содержащих наряду с акрилонитрилом дивинил, известен немецкий новодур, трубы из которого по механической прочности превосходят полихлорвиниловые, а по антикоррозионным свойствам – полиэтиленовые. Наиболее распространенными иностранными марками полистирола являются «тролитул» и «викрон», аналогичные по свойствам российскому полистиролу.

Таблица 1 – Свойства полистирола и полимонохлорстирола

Свойства	Масса для литья под давлением	Полистирол обычный	Полистирол эмульсионный	Полимонохлор- стирол (без наполнителя)
Плотность, г/см ³	1,1	1,03–1,07	1,05	1,4
Водопоглоща- емость за 24 ч, %	0,07	-	0,07	-
Влажность, %	-	-	0,6–1,0	-
Теплостойкость по Мартенсу, °С	75	70	80	110
Потери веса при сушке, %	-	-	0,8–1,5	-

Окончание табл. 1

Свойства	Масса для литья под давлением	Полистирол обычный	Полистирол эмульсионный	Полимоноклор- стирол (без наполнителя)
Удельная ударная вязкость, кг·см/см ²	10	5	10–15	3,5
Предел прочности при статистическом сгибе, кг/см ²	600	375–550	500–600	600
Твердость по Бринелю, кг/мм ²	15	-	-	-
Удельное поверхностное электрическое сопротивление, Ом	-	-	$1 \cdot 10^{15} - 1 \cdot 10^{14}$	-
Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом·см	$1 \cdot 10^{15}$	-	$1 \cdot 10^{15} - 1 \cdot 10^{14}$	$1 \cdot 10^{15}$
Тангенс угла диэлектрических потерь при частоте 10^6 Гц	-	0,0002	0,001–0,002	0,006
Диэлектрическая проницаемость при частоте 10^6 Гц	-	-	2,6–3,0	2,8
Текучесть по видоизмененному методу Рашинга, мг/сек	5	-	5	-
Теплопроводность, кал/см·сек · °С	-	$1,9 \cdot 10^{-4}$	-	-
Удельная теплоемкость ккал/кг · °С	-	0,32	-	-

Таблица 2 – Свойства сополимеров стирола с акрилонитрилом и стирола с метилметакрилатом и акрилонитрилом

Свойства	Сополимер стирола с акрилонитрилом	Сополимер стирола с метилметакрилатом и акрилонитрилом
Плотность, г/см ³	1,1	1,1
Предел прочности при изгибе, кг/см ²	1200–1300	900–1000
Удельная ударная вязкость, кг·см/см ²	20–24	11,5–18
Твердость по Бринелю, кг/мм ²	16–17	16–17
Теплостойкость по Мартенсу, °С	90	70–72
Теплостойкость по Вика, °С	113	-
Водопоглощение, %	-	0,01–0,05
Диэлектрическая проницаемость при частоте 10 ⁶ Гц	2,8	2,9
Тангенс угла диэлектрических потерь при частоте 10 ⁶ Гц	0,009	0,018
Удельное поверхностное электрическое сопротивление, Ом	-	2,10
Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом·см	2 · 10 ¹⁶	4 · 10 ¹⁶
Пробивное напряжение, кВ/мм	-	24

5.4. Полистирольные пенопласты

Широкое применение в строительстве, холодильном машиностроении, на транспорте и в других отраслях народного хозяйства имеют очень легкие материалы, называемые пенопластами или газонаполненными материалами. Пенопласты могут получаться различными способами, но наибольшим распространением пользуются следующие:

1) В полимер вводят легко разлагающиеся вещества, называемые порофорами. При нагревании порофоры разлагаются с выделением газов, вспенивающих материал.

2) Раствор полимера нагревается под давлением. При снятии давления происходит вспенивание вследствие быстрого перехода растворителя в парообразное состояние. Можно также вводить в вязкую жидкую массу газ под давлением или полимеризовать мономер в присутствии легколетучего растворителя.

3) Смешивают смоляную композицию с пенообразующим составом, например, с мыльным препаратом, и полученную пену отверждают.

Название «пенопласты» принято для материалов с закрытыми, несообщающимися порами. Вспененные материалы с сообщающимися порами называются поропластами.

6. ПОЛИВИНИЛХЛОРИД

6.1. Свойства поливинилхлорида

Поливинилхлорид – синтетический термопластичный полярный полимер. Продукт полимеризации винилхлорида. Твердое вещество белого цвета. Выпускается в виде капиллярно-пористого порошка с размером частиц 100–200 мкм, получаемого полимеризацией винилхлорида в массе, суспензии или эмульсии. Порошок сыпуч и хорошо перерабатывается. Поливинилхлорид устойчив к действию влаги, кислот, щелочей, растворов солей, промышленных газов (например, NO_2 , Cl_2), бензина, керосина, жиров, спиртов. Не растворяется в собственном мономере, ограниченно растворим в бензоле, ацетоне. Физиологически безвреден.

Химическая формула: $[-\text{CH}_2-\text{CHCl}]_n$. Молекулярная масса 10–150 тыс.; Плотность – 1,35–1,43 г./см³. Температура стеклования 75–80 °С (для теплостойких марок до 105 °С), температура плавления – 150–220 °С. При температурах выше 110–120 °С склонен к разложению с выделением хлористого водорода HCl . Предел прочности при растяжении – 40–50 МПа, при изгибе – 80–120 МПа. Удельное электрическое сопротивление – 1012–1013 Ом·м. Тангенс угла потерь порядка 0,01–0,05.

Не горит на воздухе, но обладает малой морозостойкостью (–15 °С), теплостойкостью (+65 °С). Свойства ПВХ можно модифицировать смешением его с другими полимерами или сополимерами. Так, ударная прочность повышается при смещении ПВХ с хлорированным полиэтиленом, хлорированным или сульфохлорированным бутилкаучуком, метилвинилпиридиновым или бутадиен-нитрильным каучуком, а также с сополимерами стиро-акрилонитрил или бутадиен-стирол-акрилонитрил.

Чистый поливинилхлорид представляет собой роговидный материал, который трудно перерабатывается. Поэтому обычно его смешивают с пластификаторами. Свойства конечного продукта варьируются от жесткого до очень гибкого пластика в зависимости от процента добавленного пластификатора, который может достигать до 30 % массы.

6.2. Полимеризация винилхлорида

Получают поливинилхлорид полимеризацией винилхлорида. Скорость процесса в растворе подчиняется кинетическому уравнению для гомогенной радикальной полимеризации. Однако поскольку поливинилхлорид не растворим в воде, полимеризация в массе мономера, а также в водной среде носит гетерофазный характер. Из-за низкой подвижности макрорадикалов в твердой фазе затруднено их взаимодействие и, следовательно, мала скорость обрыва полимерной цепи; в то же время константы скорости инициирования и

роста цепи остаются такими же, как в гомогенной среде. Поэтому с увеличением количества поливинилхлорида возрастает и общая скорость полимеризации (автокаталитический процесс). Скорость реакции увеличивается до степени превращения мономера 60–70 %, затем начинает уменьшаться из-за его исчерпания. Тепловой эффект реакции 92,18 кДж/моль, энергия активации ок. 83,80 кДж/моль. Степень полимеризации в значительной мере зависит от температуры, что объясняется склонностью к реакции передачи цепи. Температура полимеризации оказывает некоторое влияние и на степень кристалличности поливинилхлорида.

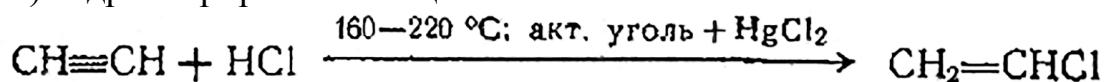
ПВХ синтезируют в эмульсии, в суспензии и в массе. Метод получения ПВХ влияет и на его свойства (молекулярную массу, размер частиц), относительную стоимость и возможность изготовления сополимеров. Получили распространение сополимеры винилхлорида с винилацетатом, метилметакрилатом, акрилонитрилом, винилиденхлоридом.

В последние годы получают развитие способы получения ПВХ полимеризацией ВХ в массе (при повышенном давлении). При этом образуются полимеры, отличающиеся повышенной чистотой и прозрачностью.

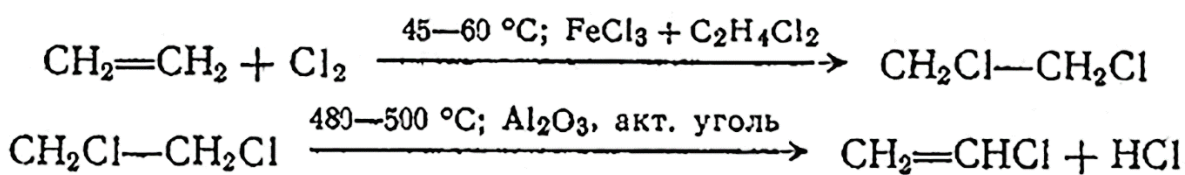
6.2.1. Производство ПВХ в массе

Основным сырьем для производства ПВХ служит винилхлорид (ВХ), который получают:

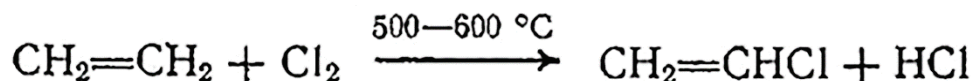
1) гидрохлорированием ацетилена:



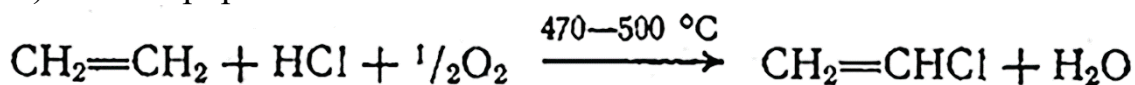
2) пиролизом дихлорэтана, получаемого хлорированием этилена:



3) высокотемпературным хлорированием этилена:



4) оксихлорированием этилена:



Наибольшее распространение имеют второй и третий методы, особенно пиролиз дихлорэтана из-за наличия дешевого этилена.

В отсутствие кислорода и инициаторов термическая полимеризация винилхлорида не происходит, но в присутствии кислорода полимер образуется

довольно быстро после некоторого индукционного периода. Полимеризация ВХ в присутствии инициаторов протекает гораздо быстрее в атмосфере азота, чем воздуха. Реакция полимеризации очень чувствительна к различным примесям. Ацетилен, метиловый и этиловый спирты, соляная кислота сильно замедляют скорость процесса, а стирол, гидрохинон, резорцин, анилин, дифениламин, фенол прекращают его.

При полимеризации ВХ в массе реакция протекает в жидком мономере, в котором предварительно растворен инициатор, и сопровождается образованием порошка полимера, нерастворимого в ВХ. Процесс осуществляется периодическим или непрерывным методом как при пониженных (-10 – 20 °С), так и при обычных температурах (40 – 70 °С). Процесс включает следующие стадии: предварительная полимеризация ВХ, окончательная полимеризация ВХ, выделение порошка полимера промывка, сушка, просеивание и упаковка порошка (рис. 3).

Из сборника 1 в автоклав 2 загружают ВХ и инициатор (динитрилазобисизомаэсаяной кислоты, изопропилпероксидикарбонат и др.), а в рубашку подают воду с температурой 60 – 65 °С. Давление в автоклаве повышается до $0,9$ – $1,0$ МПа. При непрерывном перемешивании турбинной мешалкой в течение $0,25$ – 1 ч происходит предварительная полимеризация ВХ (на 10 %), приводящая к образованию суспензии ПВХ в жидком ВХ. Контроль полимеризации осуществляют по давлению в автоклаве и температуре воды, циркулирующей в рубашке.

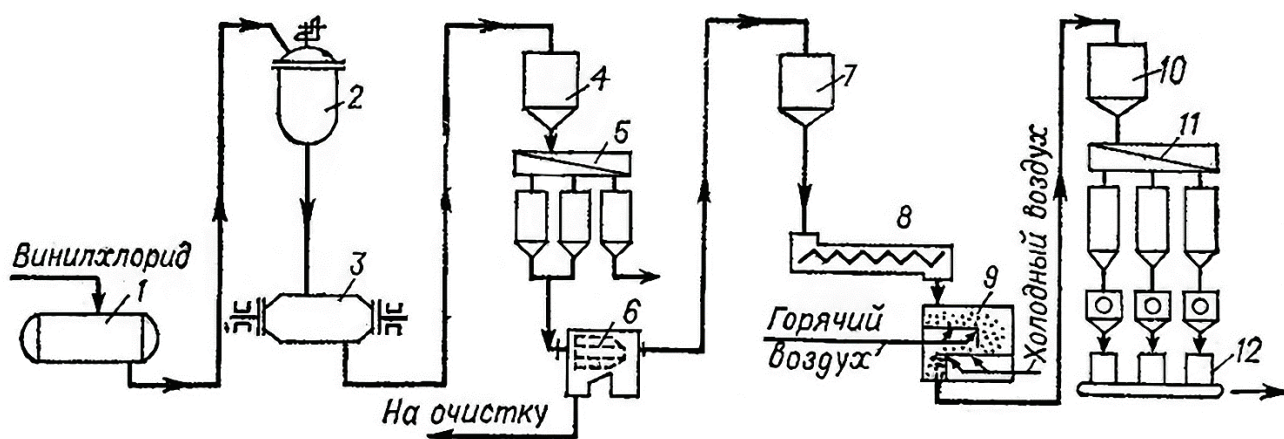


Рис. 3. Технологическая схема процесса полимеризации винилхлорида:

1 – сборник; 2, 3 – автоклав; 4, 7, 10 – бункер; 5, 11 – вибросито;
6 – центрифуга; 8 – транспортер; 9 – сушилка; 12 – упаковка

Суспензию сливают в горизонтальный автоклав 3, снабженный рубашкой для обогрева и ленточно-спиральной мешалкой для перемешивания реакционной смеси, добавляют регулятор молекулярной массы (транс-дихлорэтилен, циклопентен, тетрагидрофуран) и низкотемпературный инициатор (аскорбиновую кислоту – перекись водорода – сульфат железа (II);

триэтилбор – гидроперекись трет-бутила и др.). Реакцию в течение 7,5–9,5 ч доводят до 60–85 %-ной конверсии ВХ при температуре от -10 до -20 °С. Непрореагировавший ВХ из автоклава после фильтрования, охлаждения и конденсации возвращается в сборник 1, а порошок полимера поступает в бункер 4 и далее на вибросито 5, где отбирается фракция с размером частиц не более 1 мм. Порошок полимера промывают горячей водой на центрифуге 6, подают в бункер 7, а затем с помощью транспортера 8 загружают в сушилку 9. После сушки горячим воздухом порошок собирают в бункер 10, просеивают на вибросите 11 и упаковывают в тару 12. Крупную фракцию ПВХ измельчают и перерабатывают отдельно.

Процесс предварительной и окончательной полимеризации ВХ проводят в автоклавах, тщательно освобожденных от кислорода воздуха путем продувки ВХ. Во время полимеризации приходится отводить теплоту реакции, т. к. повышение температуры реакционной смеси приводит к образованию полимера с более низкой молекулярной массой. Получаемый ПВХ отличается высокой полидисперсностью и широким молекулярно-массовым распределением.

Достоинствами процесса являются большая чистота полимера, его высокие электроизоляционные свойства, прозрачность изделий.

6.2.2. Производство ПВХ в суспензии

Большая часть ПВХ производится суспензионным методом, обеспечивающим высокое качество полимера (со сравнительно узким молекулярно-массовым распределением) и хорошее регулирование процесса (отклонение температуры не превышает 0,5 °С). Отвод теплоты реакции (91,6 кДж/моль) осуществляется через дисперсионную среду (водную фазу), в которой диспергируют жидкий ВХ и присутствии гидрофильных защитных коллоидов (стабилизаторов суспензии).

Винилхлорид в водной фазе находится в виде отдельных капель, в которых и происходит полимеризация. Сначала в каждой капле возникают первичные частицы, набухшие в мономере, которые по мере увеличения их числа слипаются. Это наблюдается при конверсии ВХ 20–30 %. По мере завершения полимеризации жидкого ВХ частицы начинают уплотняться. Этот процесс проходит через стадию образования из частиц пористых микроблоков, в конечном итоге превращающихся в монолитные твердые микроблоки.

Суспензионный ПВХ получают по полунепрерывной схеме: полимеризация – периодический процесс, последующие операции проводятся непрерывно. В качестве инициаторов применяют растворимые в мономере динитрилазобисизомасляной кислоты, перекись лауроила, пероксидикарбонаты и др. Некоторые пероксидикарбонаты ускоряют процесс полимеризации ВХ в 2–3 раза. Наиболее эффективными являются смеси инициаторов. Стабилизаторами служат метилцеллюлоза, сополимеры винилового спирта с винилацетатом и др. Для обеспечения постоянного значения рН при полимеризации ВХ вводят буферные добавки (водорастворимые карбонаты или фосфаты). Важнейшим параметром процесса, определяющим молекулярную

массу ПВХ, степень разветвленности и термостабильность полимера является температура реакции. На свойства полимера влияют также массовые соотношения воды и мономера, степень конверсии и другие факторы. Размеры частиц полимера (до 600 мкм, обычно 75–150 мкм) зависят от типа применяемого стабилизатора, его количества и интенсивности перемешивания.

Технологический процесс производства ПВХ в суспензии состоит из следующих стадий (рис. 4): полимеризация ВХ, охлаждение и отжим суспензии, сушка порошка полимера. В работающий под давлением реактор 1 объемом 20–40 м³, снабженный мешалкой и рубашкой для обогрева и охлаждения реакционной смеси, подают определенные количества деионизированной воды из емкости 2, раствора стабилизатора из емкости 3 (через фильтр 4) и раствора инициатора в мономере из мерника 5. Затем реактор продувают азотом и при перемешивании загружают жидкий ВХ из сборника 6. После загрузки компонентов в рубашку реактора подают горячую воду для нагрева реакционной смеси до 40 °С. Продолжительность полимеризации при 42–88 °С и давлении 0,5–1,4 МПа составляет 20–30 ч, конверсия мономера 80–90 %. Окончанием процесса считают понижение давления в реакторе до 0,33–0,35 МПа. Непрореагировавший ВХ в вакууме удаляется из аппарата, собирается в газгольдер, а затем направляется на ректификацию. После очистки он вновь используется для полимеризации. Суспензию полимера передают в сборник-усреднитель 7, в котором ее смешивают с другими партиями, охлаждают и сливают в центрифугу непрерывного действия 8 для отделения полимера от водной фазы и промывки его водой. Промывные воды поступают в систему очистки сточных вод. Порошок с влажностью 25–35 % подается в сушилку 9, где его сушат горячим воздухом при 80–120 °С до содержания влаги 0,3–0,5 %. Затем порошок сжатым воздухом передают в бункер 10, а из него в узел рассева 11.

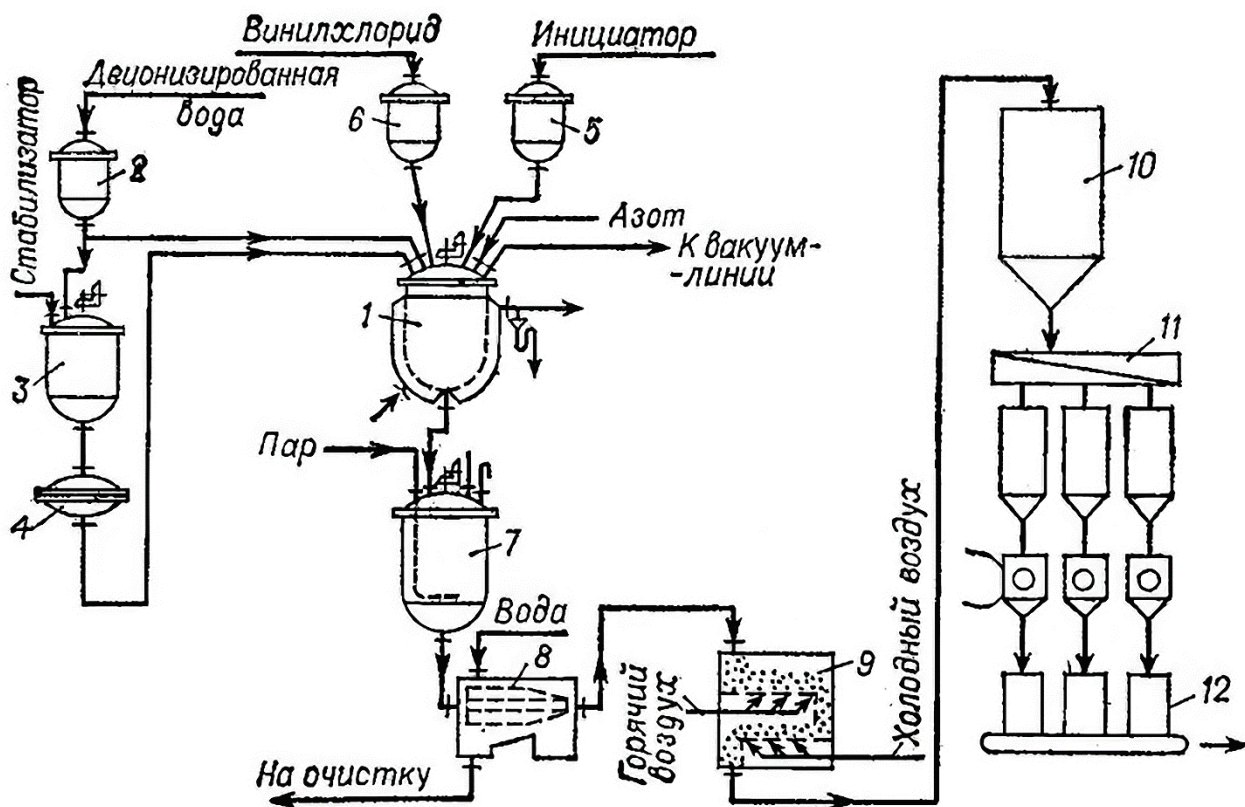


Рис. 4. Технологическая схема получения поливинилхлорида суспензионным методом:

1 – реактор; 2, 3 – емкость; 4 – фильтр; 5 – мерник; 6 – сборник;
7 – сборник-усреднитель; 8 – центрифуга; 9 – сушилка; 10 – бункер;
11 – узел рассева

Суспензионный ПВХ выпускают в виде однородного порошка белого цвета с насыпной плотностью 450–700 кг/м³. Молекулярная масса полимера характеризуется константой Фикентчера (Кф), изменяющейся для суспензионного ПВХ от 47 до 76. Константа Кф может быть получена из следующего выражения: $K\phi = 1000k$, значение k находится по формуле:

$$\frac{\lg \eta_{\text{отн}}}{c} = \frac{75k^2}{1 + 1,5kc},$$

где $\eta_{\text{отн}}$ – относительная вязкость раствора ПВХ при 25 °С; c – концентрация раствора (0,5 или 1 г полимера в 100 мл циклогексана или дихлорэтана).

6.2.3. Производство ПВХ в эмульсии

Полимеризация ВХ в эмульсии так же, как и в суспензии, осуществляется в водной среде, но в присутствии ионогенных поверхностно-активных веществ (эмульгаторов) и инициаторов, растворимых в воде. Эмульгаторами и инициаторами являются те же вещества, которые применяются при

эмульсионной полимеризации стирола. Скорость процесса и свойства ПВХ зависят от природы и концентрации инициатора и эмульгатора, pH среды, отношения мономер: водная фаза, температуры и других факторов. Обычно этим методом получают ПВХ с размером частиц от 0,1 до 3 мкм. Исходя из назначения полимера, выбирают соответствующую рецептуру и режим полимеризации. Большое значение при эмульсионной полимеризации имеет pH водной фазы. Регуляторами pH служат фосфаты или карбонаты натрия. Обычно pH среды поддерживается в пределах 8.

Эмульсионный ПВХ содержит полностью или частично эмульгатор и буферные добавки, не удаляемые при промывке, и поэтому отличается по сравнению с суспензионным полимером пониженной прозрачностью, диэлектрическими показателями, термостабильностью и др. Но из-за высокой скорости полимеризации и значительной дисперсности порошка этот способ полимеризации находит применение.

Эмульсионный ПВХ получают полимеризацией ВХ по периодической и непрерывной схемам (рис. 5). Технологический процесс производства непрерывным методом состоит из следующих стадий: полимеризация ВХ, дегазация, стабилизация и сушка латекса, рассев порошка. В реактор 1 объемом 15–30 м³ непрерывно поступает под давлением 1,0–1,1 МПа жидкий ВХ и водная фаза – раствор в деионизированной воде эмульгатора, регулятора pH и инициатора. В верхней секции реактора с помощью коротколопастной мешалки (1–1,4 об/с) создается эмульсия мономера в воде и осуществляется через рубашку подогрев эмульсии до 40 °С. По мере движения эмульсии от верха до низа реактора при 40–60 °С происходит полимеризация ВХ на 90–92 %. Время полимеризации 15–20 ч. Полимеризация проводится либо в одном реакторе, либо в двух, соединенных последовательно. Латекс, содержащий около 42 % ПВХ, направляют в дегазатор 2, в котором под вакуумом (остаточное давление 19–21 кПа) удаляют непрореагировавший растворенный ВХ (после ректификации его возвращают в производство), а затем в сборник 3. Из сборника латекс поступает сначала в аппараты 4 и 5 для стабилизации ПВХ 5 %-ным водным раствором соды, а затем в распылительную сушилку 6. Сушка осуществляется горячим воздухом (160 °С), подаваемым в верхнюю часть сушилки. Воздух со взвешенным порошком ПВХ (70 °С) направляется в циклон 7, где оседает основная часть порошка. Остальная его часть улавливается рукавным фильтром 8. Порошок ПВХ из бункеров 9 и 10 поступает на рассев и упаковку. При выделении порошка из латекса не сушкой, а методом коагуляции нестабилизированный латекс перекачивают в осадитель и с помощью электролита (водного раствора сульфата аммония) при перемешивании разрушают. При этом выпадают частицы полимера.

Содержание влаги в порошке не должно превышать 0,4 %. Эмульсионный ПВХ выпускается в виде порошка белого цвета. Константа Фикентчера изменяется в пределах 54–74. Например, ПВХ-Е54 – низковязкий полимер, ПВХ-Е74 – высоковязкий.

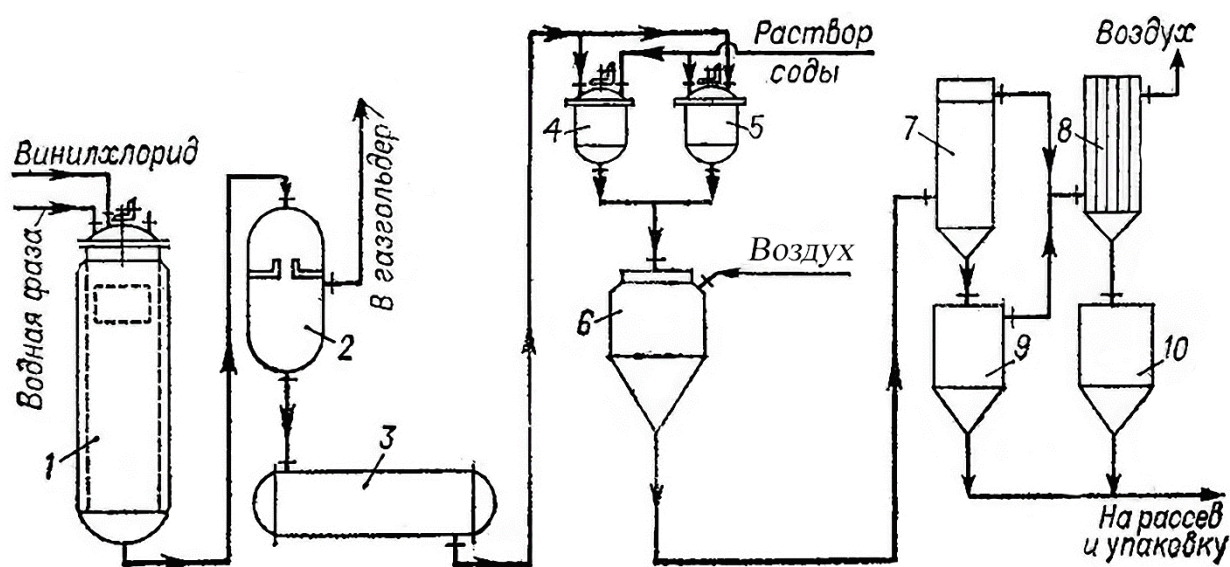


Рис. 5. Технологическая схема получения поливинилхлорида
эмульсионным методом:

1 – реактор; 2 – дегазатор; 3 – сборник; 4, 5 – аппараты для стабилизации;
6 – сушилка; 7 – циклон; 8 – фильтр; 10 – узел рассева; 11 – упаковка

6.2.4. Производство жесткого ПВХ

Твердый и жесткий конструкционный материал на основе непластифицированного или частично пластифицированного ПВХ носит название винипласта. Он выпускается в виде листов, труб, пленок и сварочных прутков. Винипласт получают термической пластикацией смеси ПВХ со стабилизаторами и смазывающими веществами (с добавкой красителя или пигмента и без него) путем вальцевания и экструзии (рис. 6).

Производство методом экструзии состоит из следующих стадий: смешение компонентов, получение пленки экструзией, каландрование пленки, прессование листов. ПВХ из хранилища 1 через бункер-циклон 2 и барабанный питатель 3 направляется в двухкорпусной вихревой смеситель, состоящий из смесителя с обогревом 4 и смесителя с охлаждением 5. ПВХ, унесенный воздухом из бункера-циклона 2, отделяется в рукавном фильтре 6 и поступает в общий трубопровод ПВХ. Стабилизатор (меламин) транспортером подается через бункер-циклон 7 в шаровую мельницу 8, где дробится и смешивается с небольшим количеством ПВХ. Полученная стабилизирующая смесь-концентрат из мельницы 8 подается в вакуум-приемник 9, а затем тарельчатым питателем 10 в смеситель 4, в который вводятся стеараты из плавителя и трансформаторное масло, служащие для пластификации композиции при переработке.

После тщательного перемешивания композиция подается в смеситель 5, откуда непрерывно поступает в бункер вибропитателя двухшнекового экструдера 11 со щелевой головкой. В экструдере масса нагревается до

175–180 °С, перемешивается и пластицируется. Изголовки экструдера полимер выдавливается в виде бесконечной ленты-полотна, которая поступает на верхний валок каландра 12, нагретый до 155–160 °С, огибает средний валок и выходит в зазор между средним и нижним (температура 165–170 °С) валками.

С каландра лента направляется тянущими валками 13 в станок 14, где производится обрезка кромок и нарезание ленты на листы. Далее лист поступает на транспортер укладчика 15. Таким образом получают листы винипласта (пленочный винипласт) толщиной 0,5–5 мм. Для получения более толстых листов (листового винипласта) толщиной 5–20 мм тонкие листы пленочного винипласта набирают в пакеты и прессуют на многоэтажных гидравлических прессах 16 при 170–175 °С и давлении до 1,5–10 МПа в зависимости от вязкости ПВХ и толщины листов.

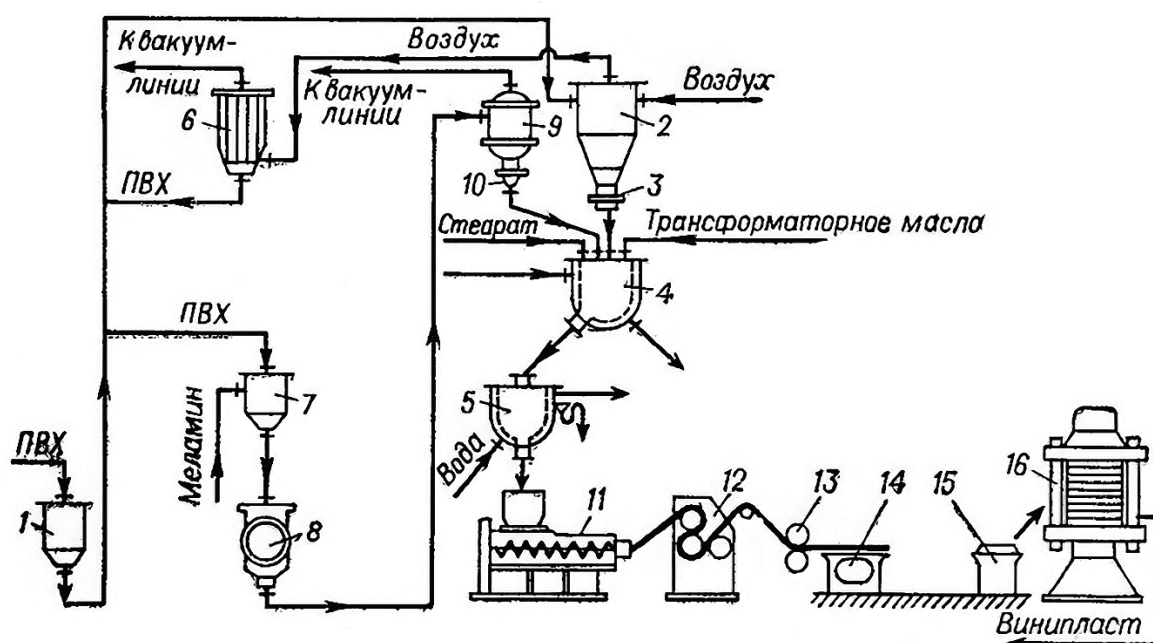


Рис. 6. Производство методом экструзии:

- 1 – хранилище; 2, 7 – бункер – циклон; 3 – барабанный питатель;
4 – смеситель с обогревом; 5 – смеситель с охлаждением; 6 – фильтр;
8 – мельница; 9 – вакуум-приемник; 10 – питатель; 11 – экструдер; 12 – верхний валок каландра; 13 – тянущие валки; 14 – станок; 15 – транспортер;
16 – гидравлические прессы

Трубы диаметром 6–400 мм, стержни, сварочные прутки для сварки винипласта и другие профили получают по аналогичной схеме с применением соответствующей формующей головки в экструдере.

6.2.5. Производство эластичного ПВХ

Эластичный ПВХ (пленки из него называют пластикатом) получают на основе порошкообразного ПВХ и пластификаторов. В зависимости от назначения композиции содержат различное количество пластификаторов,

стабилизаторов, наполнителей, красителей. В промышленности пластикат выпускается в виде пленки и в виде ленты, трубок или шлангов.

Пленочный пластикат получают вальцеванием с экструзией (рис. 7). Процесс производства пленочного пластика методом экструзии состоит из следующих стадий: смешение компонентов, экструзия массы, каландрование пленки, намотка и упаковка пленки. ПВХ из хранилища 1 пневмотранспортом подают в бункер-циклон 2, а оттуда на вибросито 3 и в двухшнековый экструдер 4.

Стеарат кальция из бункера пневмотранспортом направляется в бункер-циклон 5, расположенный над загрузочным бункером экструдера. Сюда же из весового мерника 6 самотеком поступает пластификатор. Смешение компонентов, пластикация и гомогенизация массы происходят в экструдере 4 при 145–155 °С, откуда смесь через щелевую головку выдавливается в виде бесконечной пленки и транспортером непрерывно подается в зазор между валками четырехвалкового каландра 7. Температуру каждого валка каландра регулируют подачей пара в пределах 140–170 °С.

В процессе каландрования происходит ориентация макромолекул в направлении движения валков и окончательная калибровка пленки. После перемотки на станке 8 рулоны пленки толщиной 0,12–2,0 мм транспортером подают на упаковку.

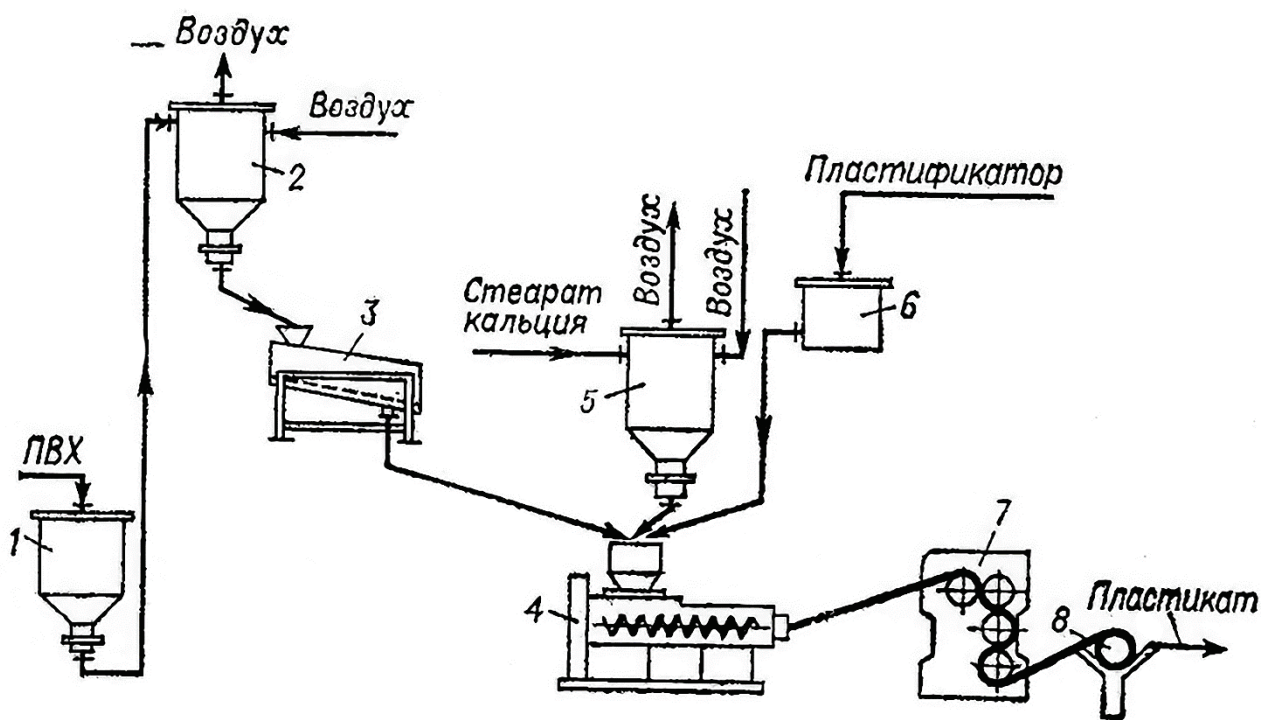


Рис. 7. Процесс производства пленочного пластика методом экструзии:

1 – хранилище; 2, 5 – бункер-циклон; 3 – вибросито; 4 – экструдер;
6 – весовой мерник; 7 – каландр; 8 – станки перемотки

6.3. Применение поливинилхлорида

ПВХ – наиболее успешный коммерческий полимер. Таким он был ранее, начав применяться одним из первых, остался подобным и сейчас. Он на втором

месте по востребованности из полимеров после полиэтилена. Необходимость в нем заключается в универсальности свойств материала, ведь его используют для производства медицинских изделий, игрушек, теплоизоляционных материалов, оконных рам и прочего оборудования.

Эмульсионный поливинилхлорид становится с каждым годом менее востребованным, так как это менее качественный продукт. Применяют его разве что для получения пластизолой и органозолой. Растет производство суспензионного ПВХ для изготовления труб, листов, пленки, бутылей, дверей, оконных рам, крыш и других изделий. Этот тип ПВХ наиболее пригоден для переработки вальцеванием, экструзией и литьем под давлением. Доля суспензионного ПВХ в общем объеме производства составляет 75–80 %.

7. ПОЛИВИНИЛОВЫЙ СПИРТ

7.1. Свойства поливинилового спирта

Поливиниловый спирт (ПВС) является превосходным эмульгирующим, адгезионным и пленкообразующим полимером. Он обладает высокой прочностью на разрыв и гибкостью. Эти свойства зависят от влажности воздуха, так как полимер адсорбирует влагу. Вода действует на полимер как пластификатор. При большой влажности у ПВС уменьшается прочность на разрыв, но увеличивается эластичность. Температура плавления находится в области 230 °С (в среде азота), а температура стеклования 85 °С для полностью гидролизованной формы. На воздухе при 220 °С ПВС необратимо разлагается с выделением СО, СО₂, уксусной кислоты и изменением цвета полимера с белого на темно-коричневый. Температура стеклования и температура плавления зависят от молекулярной массы полимера и его тактичности. ПВС растворяется в алифатических гликолях, глицерине, водных растворах мочевины, диметилформамиде, диметилсульфаксиде.

7.2. Полимеризация поливинилового спирта

ПВС в промышленности получают омылением поливинилацетата (ПВА).

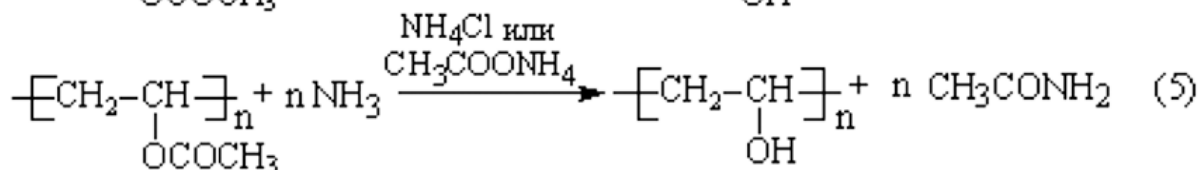
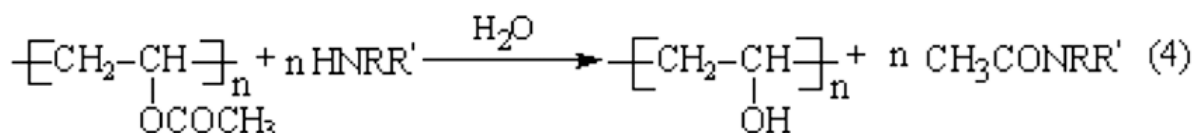
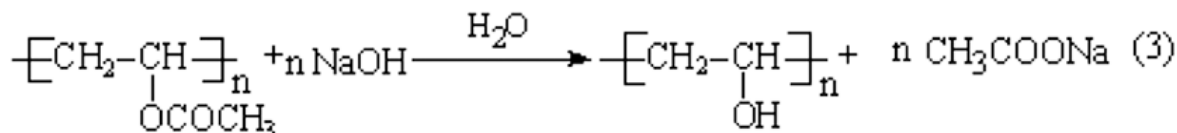
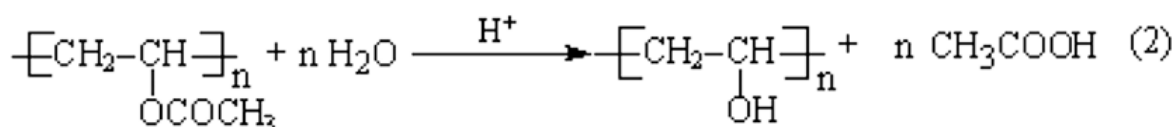
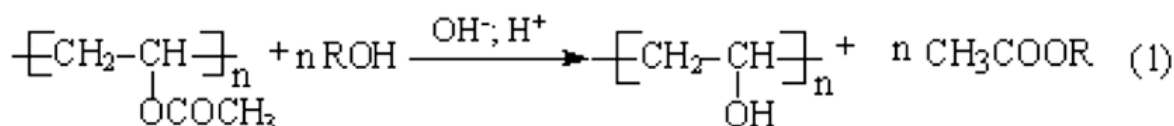
Примерная рецептура омыления ПВА, масс. ч.:

ПВА 100

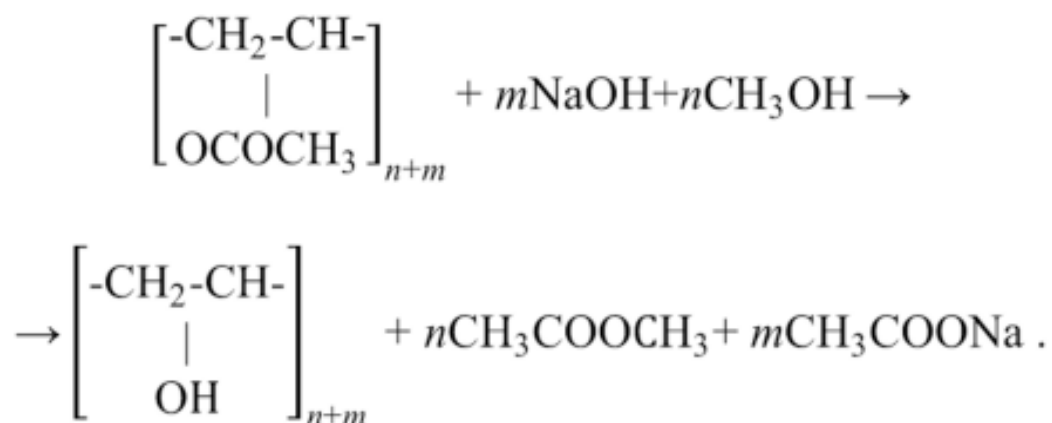
Метанол..... 350–370

Гидроксид натрия.....0,35

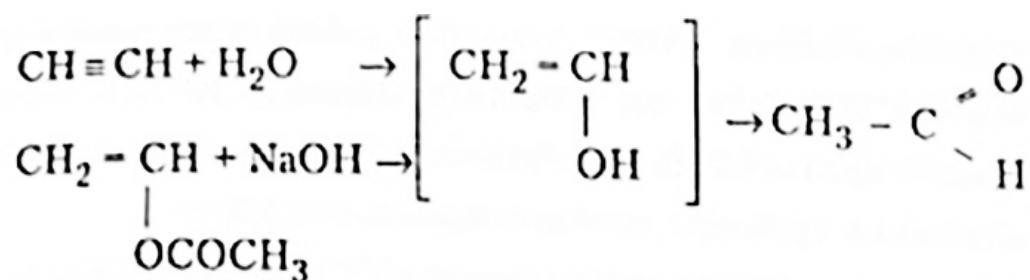
В настоящее время промышленный синтез ПВС осуществляют путем полимераналогичных превращений, в частности, с использованием в качестве исходных полимеров простых и сложных поливиниловых эфиров таких как ПВА. К основным способам получения ПВС можно отнести различные варианты омыления ПВА в среде спиртов или в воде в присутствии оснований и кислот. В зависимости от используемой среды и типа катализатора, процессы омыления ПВА можно представить следующей общей схемой:



Наиболее распространен каталитический алкоголиз ПВА, протекающий по схеме:



Виниловый спирт в момент получения изомеризуется в ацетальдегид:



Технологический процесс производства ПВС периодическим методом заключается в омылении ПВА, отжиме, промывке и сушке порошка (рис. 8).

28–33 %-й раствор ПВА в метаноле поступает в реактор омыления объемом 20–40 м³, снабженный якорно-лопастной мешалкой, рубашкой и обратным холодильником 2. Гидролиз проводится 6–8 %-ным метанольным раствором гидроксида натрия, который вводится в реактор 1 порциями в несколько приемов. Обычно на 100 моль ПВА добавляют 1,1 моль щелочи. Для лучшего протекания процесса реакционную смесь разбавляют метанолом, подаваемым в реактор 1, до модуля ванны 1:3,5 1:3,7.

Гидролиз ПВА проводится при 40–50 °С в течение 3–5 ч до содержания ацетатных групп 1–3 %. По мере омыления ПВА выделяется ПВС в виде порошка, нерастворимого в метаноле. Изменение модуля ванны в первую очередь сказывается на характере порошка ПВС: чем меньше метанола, тем крупнее частицы ПВС. Крупный порошок плохо отмывается от следов щелочи.

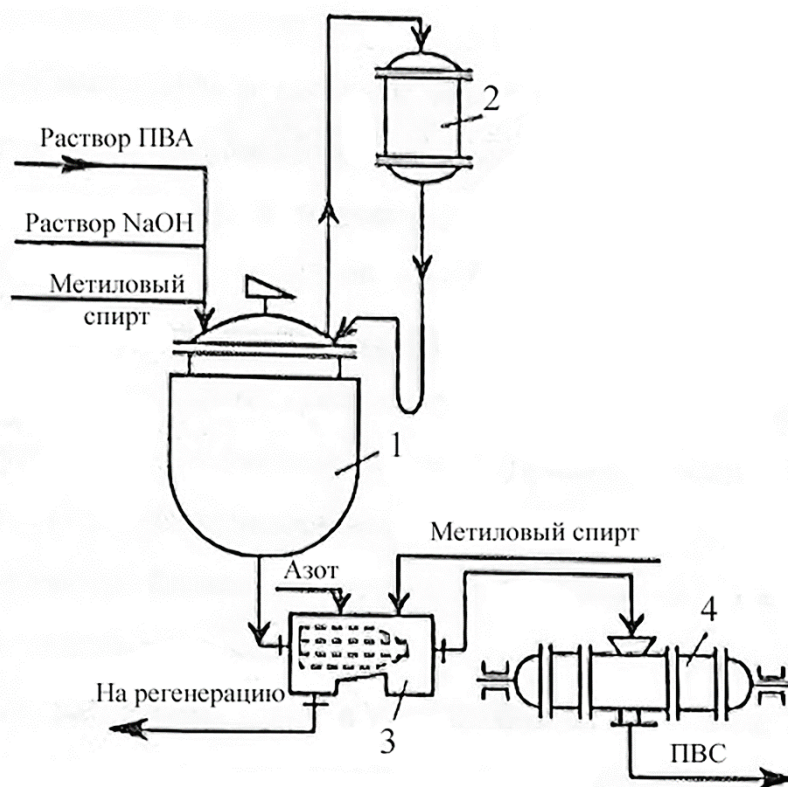


Рис. 8. Схема производства поливинилового спирта периодическим методом:
1 – реактор омыления; 2 – холодильник; 3 – центрифуга; 4 – сушилка

Суспензию ПВС в смеси метанола и образовавшегося метилацетата подают на центрифугу 3 для отделения от жидкой фазы и промывки свежим метанолом. Порошок ПВС направляют в сушилку 4 (например, вакуум-гребковую), где он сушится при 40–55 °С и давлении 0,02–0,03 МПа до содержания летучих 2–4 %, а затем процеживают и упаковывают. Смесь метанола с метилацетатом поступает на регенерацию.

Порошкообразный ПВС имеет разнообразное применение, но, если он предназначен для переработки в поливинилацетали, его растворяют в воде до отделения от метанола. В реактор, содержащий суспензию ПВС в смеси метанола и метилацетата, при непрерывном перемешивании и температуре 60–70 °С добавляют порциями воду в таком количестве, чтобы получился 8–10 %-й раствор ПВС в воде. Более летучие растворители (метанол и метилацетат) полностью отгоняют при кипении смеси и затем передают на регенерацию. Водный раствор ПВС после фильтрования поступает на ацеталирование.

Технологически процесс производства ПВС непрерывным методом основан на омылении ПВА водным или водно-метанольным раствором щелочи. Он включает следующие стадии: омыление ПВА, дробление, отжим и промывка ПВС, сушка порошка (рис. 9).

25 %-ный раствор ПВА в метаноле, нагретый до 50 °С, шестеренчатым насосом подается на омыление в горизонтальный двухшнековый аппарат-омылитель 1, снабженный рубашкой для обогрева и шнеками, которые имеют

по 18 витков и вращаются навстречу друг другу со скоростью 0,25 об/с. Длина шнеков до 3000 мм, наружным диаметр аппарата 350 мм. В аппарат 1 одновременно подают водно-метанольный раствор (91 % метанола, 6 % воды и 3 % NaOH) в таком количестве, чтобы модуль ванны по ПВА составил 1: 3,5. Омыление ПВА при 50–60 °С продолжается 1–2 мин. Образующийся ПВС содержит 0,5–1,0 % ацетатных групп. Производительность аппарата 270 кг/ч.

Суспензия ПВС непрерывно подается в дробилку 2, а затем в шнековый отжимной аппарат 3, фильтрат из которого после дополнительного фильтрования поступает в приемник и далее в аппарат для регенерации метанола. ПВС из отжимного аппарата переводят в дробилку 4, а затем шнековым транспортером 5 в бункер 6. Из него ПВС, содержащий до 60 % летучих, поступает в вакуум-гребковую сушилку 7 и после сушки при 50–60 °С выходит в виде белого порошка с содержанием летучих 2–4 %. После просеивания порошок упаковывается в тару.

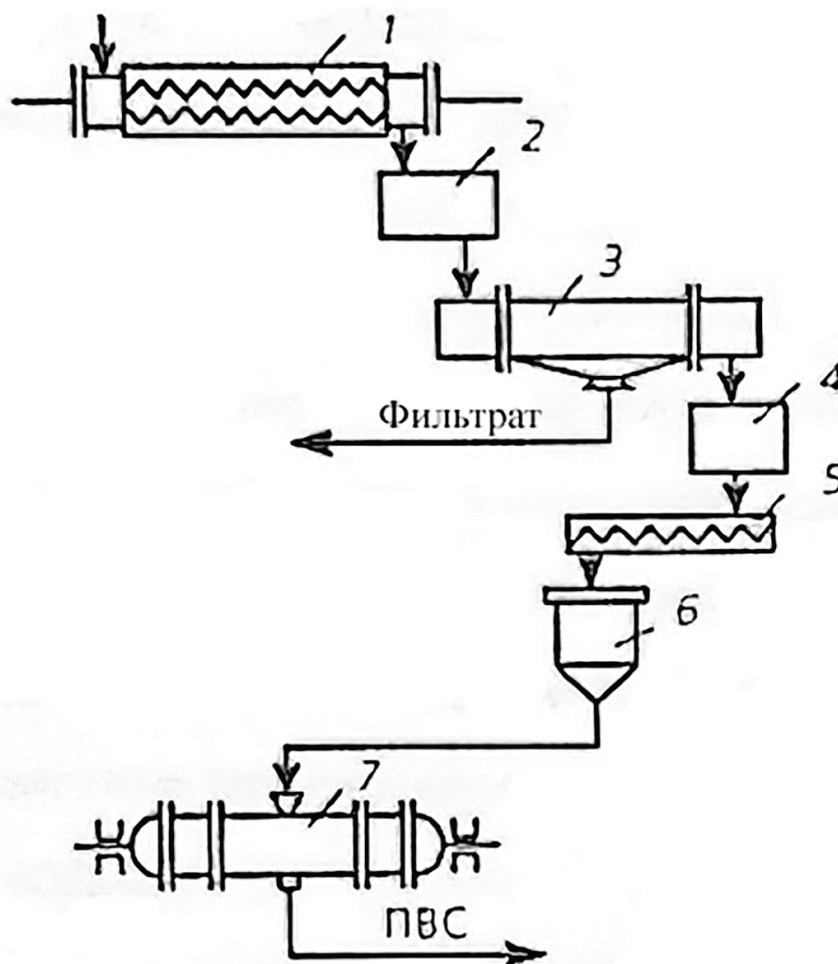


Рис. 9. Схема производства поливинилового спирта непрерывным методом:

- 1 – двухшнековый аппарат для омыления; 2, 4 – дробилки ножевого типа;
3 – шнековый отжимной аппарат; 5 – шнековый транспортер; 6 – бункер;
7 – вакуум-гребковая сушилка

Промышленностью выпускается два ПВС: полностью гидролизованный, содержащий 0,8–3 % ацетатных групп, и не полностью гидролизованный, содержащий 8–27 % ацетатных групп. Остаточное содержание ацетатных групп оказывает сильное влияние на растворимость ПВС в холодной воде, на физико-механические и эксплуатационные свойства. ПВС различается также по молекулярной массе, которая изменяется от 10 000 до 100 000. Это проявляется в вязкости его 4 %-ных водных растворов (6–65 мПа·с). Молекулярная масса ПВС зависит от молекулярной массы ПВА. Изменяя условия полимеризации ВА, можно получить как низкомолекулярный, так и высокомолекулярный полимер.

7.3. Применение поливинилового спирта

- Загуститель и адгезионный материал в шампунях, клеях, латексах.
- Барьерный слой для CO₂ в бутылках из ПЭТФ.
- Составная часть продуктов гигиены для женщин и по уходу за детьми.
- Продукт для создания защитного слоя шпихты в производстве искусственных волокон.
- В пищевой промышленности в качестве эмульгатора.
- Водорастворимые пленки в процессе изготовления упаковочных материалов.
- Иммобилизация клеток и ферментов в микробиологии.
- Производство поливинилацеталей. В растворах для глазных капель и контактных линз в качестве лубриканта.
- При нехирургическом лечении онкологических заболеваний – в качестве эмобилизирующего агента.
- В качестве поверхностно-активного вещества для получения капсулированных наночастиц.

Поливиниловый спирт представляет собой физиологически нейтральное вещество. Именно поэтому его часто используют не только в медицинской, но и пищевой промышленности. Как правило, этот продукт используют как глазирующую, влагоудерживающую и пленкообразующую добавку.

8. ПОЛИЭТИЛЕН

8.1. Свойства полиэтилена

Полиэтилен $(C_2H_4)_n$ – термопластичный насыщенный полимерный углеводород, молекулы которого имеют конформацию плоского зигзага с периодом идентичности 0,254 нм, соответствующую повторяющемуся расстоянию в углеродной цепи. Соседние молекулы находятся на расстоянии 0,43 нм друг от друга.

ПЭ не смачивается водой и другими полярными жидкостями. При комнатной температуре он не растворяется в органических растворителях. Лишь при повышении температуры (70 °С и выше) он сначала набухает, а затем растворяется в ароматических и хлорированных углеводородах. Лучшие растворители – ксилол, декалин, тетралин. Масла, жиры, керосин и другие нефтяные углеводороды практически не действуют на ПЭ; полимер высокой плотности проявляет к ним большую стойкость, чем полимер низкой плотности. ПЭ устойчив к действию водных растворов кислот, щелочей и солей, но при температурах выше 60 °С серная и азотная кислоты быстро его разрушают. Кратковременная обработка ПЭ окислителем (например, хромовой смесью) приводит к окислению поверхности и смачиванию ее водой, полярными жидкостями и клеями. В этом случае изделия из ПЭ можно склеивать. Без изменения полярности его поверхности ПЭ только сваривается с помощью горячего воздуха (азота).

Окисление ПЭ кислородом воздуха, под влиянием нагревания и воздействия солнечного света, приводящее к ухудшению физико-механических и диэлектрических свойств, в значительной степени предотвращается введением стабилизаторов. В виде пленок ПЭ проницаем для многих газов (H_2 , O_2 , CO_2 , N_2 , CO , CH_4 , C_2H_6), но практически непроницаем для паров воды и полярных жидкостей. Проницаемость ПЭНП в 5–10 раз выше проницаемости ПЭВП.

Механические показатели ПЭ возрастают с увеличением плотности (степени кристалличности) и молекулярной массы. В виде тонких пленок толщиной 40–100 мкм ПЭ (особенно полимер низкой плотности) обладает большой гибкостью и некоторой прозрачностью, а в виде листов приобретает большую жесткость и непрозрачность. ПЭ устойчив к ударным нагрузкам. Он эксплуатируется в пределах температур от -80 до 60 °С (ПЭНП) и до 100 °С (ПЭВП). Вязкость расплава ПЭНП выше, чем ПЭВП, поэтому он перерабатывается в изделия легче. ПЭ обладает небольшой теплопроводностью и большим коэффициентом термического расширения.

8.2. Полимеризация полиэтилена

В настоящее время промышленное производство полиэтилена осуществляется тремя методами:

- полимеризацией этилена при давлении 120–200 МПа в присутствии небольших количеств кислорода в качестве катализатора;
- полимеризацией этилена при низком давлении (0,05–0,6 МПа) с использованием комплексных металлоорганических катализаторов;
- полимеризацией этилена при среднем давлении (3,5–7 МПа) в углеводородных растворителях в присутствии катализатора (окись хрома).

8.2.1. Полиэтилен высокого давления

Производство ПЭВД характеризуется рядом особенностей, определяющих требования к сырью и технологическому оформлению. Выделение большого количества тепла при полимеризации ограничивает конверсию этилена до 20–30 %. Поэтому процесс проводится с рециркуляцией больших количеств непрореагировавшего этилена. Этилен, применяемый для полимеризации, должен иметь высокую степень чистоты, так как реакции, протекающие по радикальному механизму, очень чувствительны к примесям, обрывающим полимерную цепь. Поэтому на полимеризацию должен поступать этилен 99,9–99,99%-й степени чистоты. Для проведения процесса при давлениях 150–400 МПа требуются компрессоры сверхвысокого давления специальной конструкции. Для уплотнения применяются самоуплотняющиеся затворы с металлическими кольцевыми прокладками-обтюраторами. Малейшие дефекты в уплотнениях могут привести к большим потерям газа и авариям вследствие токсичности и воспламеняемости этилена. Очень важен выбор предохранительных клапанов ввиду возможности повышения давления в реакторе и других аппаратах, что может вызвать взрыв. Применяются предохранительные клапаны импульсного типа с пружинами и мембранами. Реакторы должны быть толстостенными и цельноковаными.

Процессы полимеризации в трубчатом реакторе и автоклаве различаются температурным режимом и временем пребывания реакционной массы в аппарате. В качестве теплоносителя для подогрева этилена и отвода избыточного тепла применяют подогретую воду с температурой 190–230 °С, которая поступает в рубашку трубчатого реактора противотоком к этилену и к потоку реакционной массы. Применение высоких температур необходимо для предотвращения образования пленки полимера на стенках труб.

Технологический процесс производства полиэтилена высокого давления (ВД) (рис. 10) в трубчатом реакторе состоит из стадий смешения свежего этилена с возвратным газом и кислородом, двухкаскадного сжатия газа, полимеризации этилена в конденсированной фазе, разделения полиэтилена ВД и непрореагировавшего этилена, поступающего в рецикл, грануляции продукта. Для окрашивания, стабилизации и наполнения в полиэтилен ВД вводят

соответствующие добавки, после чего его расплавляют и гранулируют. Из цеха газоразделения свежий этилен под давлением 0,8–1,1 МПа поступает в коллектор 1 и затем в смеситель 2, в котором смешивается с возвратным этиленом низкого давления (НД). Далее в поток вводят кислород, и смесь поступает в трехступенчатый компрессор первого каскада 3, где сжимается до 25 МПа. После каждой ступени этилен охлаждается в холодильниках, отделяется от смазки в сепараторах, а затем поступает в смеситель 4, в котором смешивается с возвратным этиленом ВД из отделителя 7. Затем смесь направляется в двухступенчатый компрессор 5 второго каскада, где сжимается до 245 МПа. После первой ступени сжатия этилен охлаждается в холодильнике, очищается от смазки в сепараторах, а после второй ступени при температуре около 70 °С (без охлаждения по трем вводам) поступает в трубчатый реактор 6 на полимеризацию. Реактор-полимеризатор состоит из трех зон, перед каждой зоной имеется теплообменник для подогрева газа или реакционной смеси в зависимости от применяемого инициатора до 120–190 °С. В конце третьей зоны имеется холодильник, в котором реакционная масса охлаждается до 200–250 °С (теплообменники и холодильник на схеме не показаны). После реактора смесь поступает в отделитель ВД 7, откуда часть газа возвращается к смесителю 4, а другая часть идет к отделителю НД 8. Из 8 газ поступает к гранулирующему агрегату 9, который выдает гранулы в вибросито 10. Гранулы полиэтилена выводятся из вибросита. В нижней части схемы показаны вспомогательные системы: компрессор предварительного сжатия 17, фильтры 13, 16, холодильник 14 и другие элементы, обеспечивающие работу компрессоров.

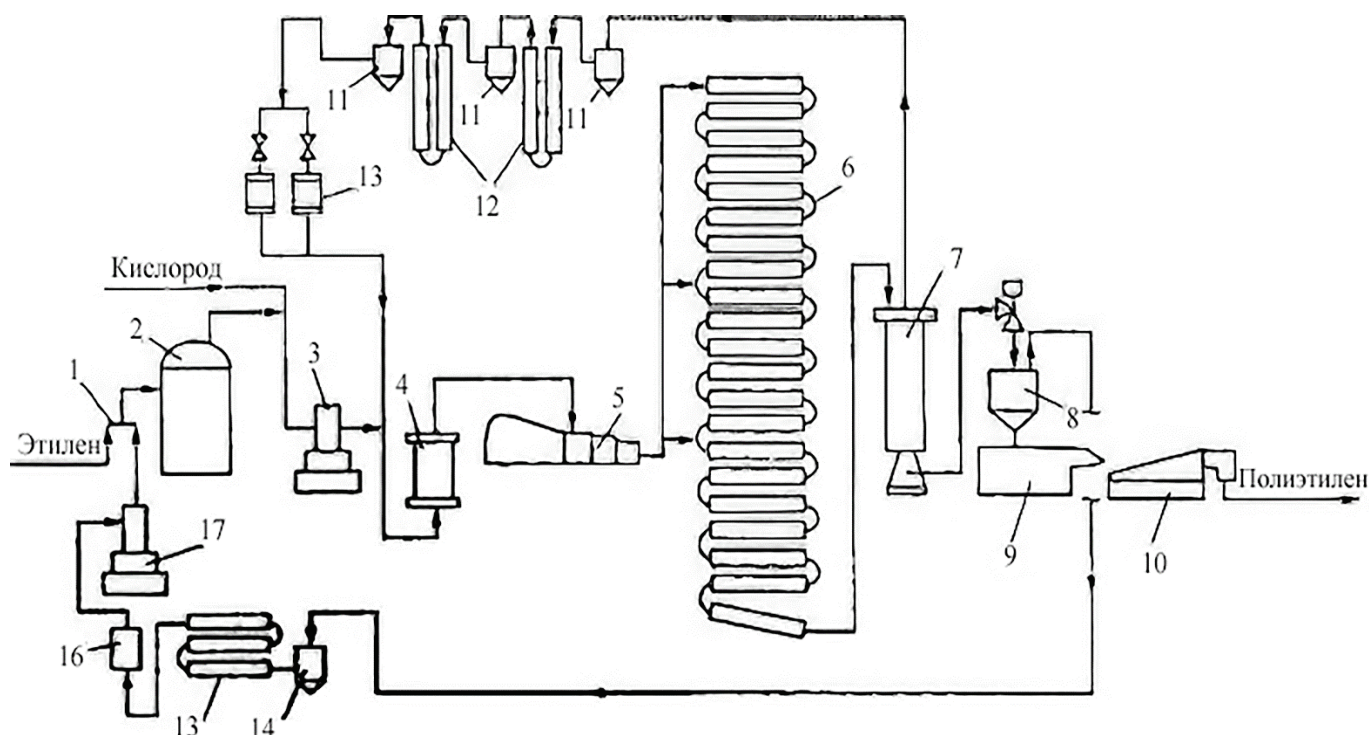


Рис. 10. Технологическая схема процесса производства полиэтилена высокого давления (ВД) в газовой фазе:

1 – коллектор; 2 – смеситель этилена низкого давления (НД);
3 – компрессор первого каскада; 4 – смеситель этилена ВД; 5 – компрессор второго каскада; 6 – трубчатый реактор; 7 – отделитель ВД; 8 – отделитель НД; 9 – гранулирующий агрегат; 10 – вибросито; 11, 14 – циклонные сепараторы; 12, 15 – холодильники; 13, 16 – фильтры; 17 – компрессор предварительного сжатия

Полимеризацию этилена в трубчатом реакторе проводят по режиму:

Температура, °С.....	190–250
Давление, МПа.....	245
Концентрация кислорода, %.....	0,002–0,008
Степень конверсии этилена за цикл, %.....	26–30
Суммарная степень конверсии этилена, %.....	95–98

Из трубчатого реактора 6 смесь непрореагировавшего мономера с полимером через редукционный вентиль под давлением 24,5–26,3 МПа поступает в отделитель высокого давления, в котором за счет разности плотностей этилена и полиэтилена происходит их разделение. Непрореагировавший этилен из верхней части отделителя высокого давления 7 направляется в циклонные сепараторы 11 и холодильники 12, где от этилена отделяются унесенные частицы полиэтилена. Затем этилен охлаждается, поступает на смешение со свежим газом в смеситель 4 и возвращается в цикл. Расплавленный полиэтилен из нижней части отделителя высокого давления 7 через дросселирующий вентиль направляется в отделитель низкого давления 8, в котором поддерживается давление 0,15–0,59 МПа. Расплав полиэтилена, освобожденный от остатков растворенного этилена при 180–190 °С, через загрузочный штуцер направляется в гранулирующие агрегаты 9.

Этилен из отделителей низкого давления 8 после очистки и охлаждения в циклонном сепараторе 14, холодильнике 15 и фильтре 16 поступает в компрессор предварительного сжатия (0,9–1,7 МПа) 17, затем в коллектор 7 свежего этилена и возвращается в цикл. В гранулирующий агрегат 9 непрерывно подается стабилизирующая смесь (фенил-б-нафтиламин с дифенил-п-фенилендиамином) и другие добавки. Полиэтилен, смешанный со стабилизатором, направляется на грануляцию. Для быстрого охлаждения гранул в гранулирующую головку подается обессоленная вода. Охлажденные до 60–70 °С гранулы полиэтилена выносятся водой на вибросито 10, на которое после удаления основного количества влаги подается теплый воздух для окончательной сушки. Готовый полиэтилен упаковывают в мешки или направляют на конфекционирование. Полиэтилен ВД выпускается в натуральном виде или окрашенным в различные цвета.

8.2.2. Полиэтилен низкого давления

Полиэтилен высокой плотности (0,94–0,95 г/см³) получают полимеризацией этилена в растворе в присутствии комплексных металлоорганических катализаторов при 0,15–0,2 МПа и 70–80 °С. Комплексными металлоорганическими катализаторами данного процесса являются катализаторы Циглера-Натта, полученные взаимодействием триэтилалюминия и трихлорида титана или тетрахлорида титана. При этом образуется растворимый темно-красный комплекс, обладающий высокой каталитической активностью.

Необходимым условием процесса является отсутствие примесей, реагирующих с катализаторным комплексом (особенно воды и кислорода).

Триэтилалюминий на воздухе и при соприкосновении с водой мгновенно воспламеняется и разлагается со взрывом. Тетрахлорид титана на воздухе и при соприкосновении с водой дымит и выделяет хлороводород, поэтому требуется особая герметичность аппаратуры. Процессы полимеризации и приготовления катализаторного комплекса проводят в потоке азота. В качестве растворителя применяют бензин, гептан, гексан, циклогексан. В промышленности наиболее широкое применение находит бензин.

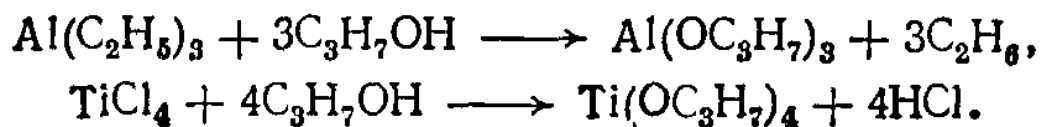
Технологическая схема производства полиэтилена низкого давления включает следующие основные стадии: подготовку исходного сырья и приготовление катализаторного комплекса, полимеризацию этилена, промывку, выделение и сушку полимера (рис. 11).

В емкость 1 подают растворы диэтилалюминийхлорида и бензина, в емкость 5 – тетрахлорид титана. Затем растворы сливают в смеситель 2, где при 25–30 °С образуется катализаторный комплекс. Его выдерживают в течение 15 мин., а затем в аппарате 3 разбавляют бензином до концентрации 1 г/л. Суспензию из разбавителя выгружают в промежуточную емкость 4.

Полимеризация этилена протекает в аппарате 9, куда подают этилен, водород (для регулирования молекулярной массы полимера) и суспензию катализаторного комплекса (дозирующим насосом 6). Полимеризатор представляет собой пустотелый аппарат емкостью 10–20 м³, в нижней его части находится барботирующее устройство. Условия процесса: 0,15–0,2 МПа и 7–80 °С.

Выделяющееся тепло отводят, испаряя бензин и отдувая часть этилена. Этилен, насыщенный парами бензина, поступает в скруббер 10, орошаемый холодным бензином. Охлажденный этилен из аппарата 10 газодувкой 7 через сепаратор 8 подают на смешение со свежим этиленом. Охлажденный в холодильнике 14 бензин возвращают в полимеризатор 9 и частично подают на орошение аппарата 10.

Суспензия полиэтилена в бензине поступает в аппарат 11, где катализаторный комплекс при 60–70 °С разлагают пропиловым или бутиловым спиртом:



Смесь из центрифуги поступает на нейтрализацию щелочью в аппарат 12. Суспензия полиэтилена из аппарата 11 поступает в промыватель 15 для отмытки от алкоголятов алюминия и титана до их остаточного содержания не более 0,08 % (по сухому остатку). В качестве промывной жидкости используют бутиловый спирт. Окончательную отмытку и отжим пасты проводят в центрифуге 16. Сушку полиэтилена ведут в аппарате 17 в псевдоожиженном слое и в потоке азота до содержания влаги не более 0,02 %. Высушенный полиэтилен поступает на гранулирование и упаковку.

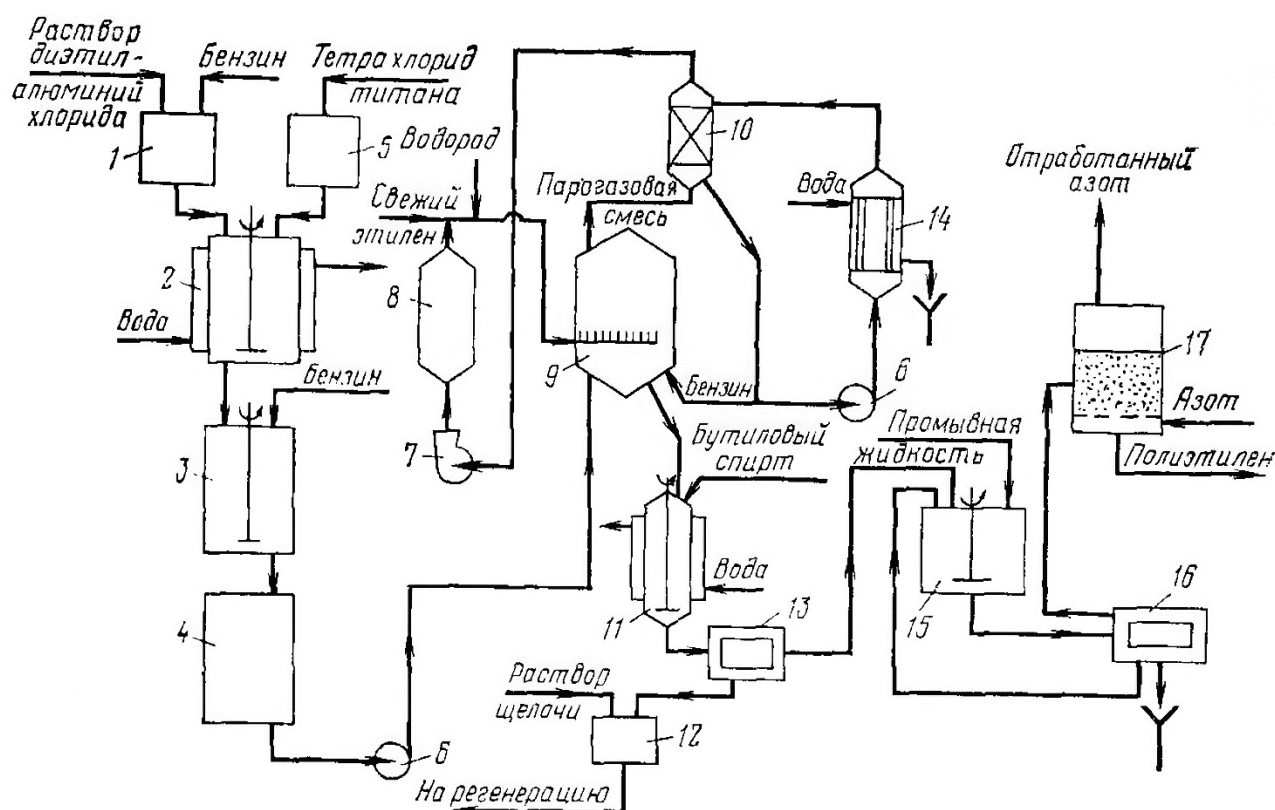


Рис. 11. Технологическая схема производства полиэтилена при низком давлении:

- 1, 5 – емкости; 2 – смеситель; 3 – разбавитель; 4 – промежуточная емкость;
 6 – дозирующий насос; 7 – газодувка; 8 – сепаратор; 9 – полимеризатор;
 10 – скруббер; 11 – аппарат для разложения катализаторного комплекса;
 12 – нейтрализатор; 13, 16 – центрифуги; 14 – холодильник; 15 – промыватель;
 17 – сушилка

8.3. Применение полиэтилена

Лидирующие позиции занимает производство полиэтиленовой пленки: как ПНД, так и ПВД применяется для изготовления различных видов пленочной продукции. Сюда относится и скотч, и пузырчатая упаковка, и пищевая пленка. Кроме того, сфера применения полиэтилена определяется следующими видами продукции:

- Различные виды тары, включая бутылки, ящики и многое другое.
- Канализационные и водопроводные трубы. Особенно широкое распространение получили дренажные системы и полиэтиленовые конструкции для автономной канализации, а также организации сточных вод.

– Изоляция. Так как данный полимер – сильный диэлектрик, использование полиэтилена в качестве гибкой и эластичной изоляции электрокабеля полностью оправдано и технически, и экономически.

– Бронепанели и броненакладки для военной техники, бронежилетов. Особые марки ПЭ повышенной плотности показывают лучшие характеристики по сравнению со сталью и другими металлами.

– Корпуса различных изделий и товаров широкого потребления. В частности, материал применяется в качестве альтернативы дереву и стали при изготовлении оборудования для благоустройства придомовых территорий (детские площадки, лавочки и т. п.).

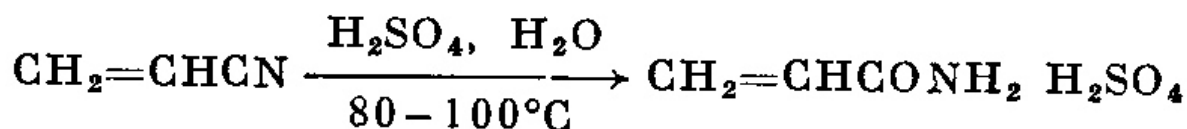
– Теплоизоляционный материал. Во вспененном состоянии полиэтилен приобретает хорошие теплоизоляционные свойства, также будучи звуко- и гидроизолятором.

9. ПОЛИАКРИЛАМИД

9.1. Свойства акриламида

Акриламид (пропенамид) $\text{CH}_2=\text{CHCONH}_2$ – бесцветные кристаллы без запаха; $T_{\text{пл}} = 84,5^\circ\text{C}$; $d^{30} = 1,122$. Акриламид растворим в воде, метаноле, этаноле, ацетоне, диоксане, хлороформе; мало растворим в бензоле и гептане (соответственно 0,28 и 0,03 г в 100 мл).

Химические свойства акриламида определяются наличием амидной группы и двойной связи, сопряженной с карбонилем. Структура амидных групп плоскостная, связи $\text{C}-\text{N}$ укорочены, а заместители у N неравнозначны, возможна цис-транс-изомерия. Водные растворы акриламида нейтральны; легкогидролизующиеся соли образуются лишь с сильными кислотами. При гидролизе акриламида образуется акриловая кислота, при дегидратации – ее нитрил. Реакция с альдегидами приводит к получению алкилольных производных. По двойной связи присоединяются галогены, амины, аммиак, меркаптаны, бисульфит, диены. Акриламид может быть получен действием NH_3 на хлорангидрид или ангидрид акриловой кислоты или на ее метиловый эфир. Промышленный синтез идет по схеме:



Реакция экзотермична: для предотвращения *полимеризации* вводят ингибиторы (соли меди, железа и др.). Акриламид выделяют из охлажденного раствора сульфатного комплекса нейтрализацией известковым молоком или аммиаком; осадок минеральной соли отфильтровывают. Акриламид можно выделить также последовательной фильтрацией через колонки с анионитом и

катионитом. Выход акриламида ~ 90 % от теоретического. Для получения акриламида в сухом виде раствор (~ 8 %-ный) после гидролиза выпаривают под вакуумом.

Технический акриламид содержит примеси акриловой кислоты и ее солей. Полимеризация такого мономера приводит к образованию малостабильного и частично нерастворимого сополимера акриламида с этими примесями. В зависимости от назначения технический мономер очищают перекристаллизацией (из бензола или этилацетата), сублимацией при низкой температуре в вакууме или фильтрацией на колонке с ионообменными смолами. Содержание акриламида в техническом продукте определяют бромид-броматным титрованием; примесь акриловой кислоты и ее соли – алкаиметрически; серную кислоту – осаждением баритовой водой; количество полимера – по растворимости в бутаноле. Акриламид и его растворы сравнительно стабильны до 40–50 °С. Расплавленный акриламид легко полимеризуется. Акриламид вредно влияет на нервную систему и вызывает мускульную слабость.

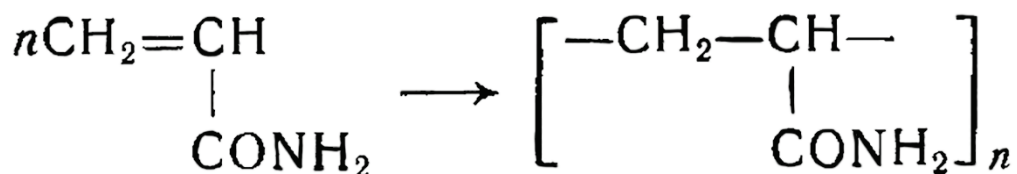
9.2. Полимеризация полиакриламида

Акриламид при хранении в обычных условиях на воздухе не полимеризуется, но очень быстро превращается в полимер при добавлении перекисных инициаторов в атмосфере инертного газа. В таких условиях он способен полимеризоваться даже в твердом состоянии.

При нагревании жидкого мономера в атмосфере азота образование полимера не происходит, но в присутствии воздуха полимеризация заканчивается в течение нескольких часов. Введение инициаторов сильно ускоряет реакцию полимеризации, образовавшийся полимер отличается нерастворимостью в воде и других растворителях, но обладает способностью набухать в них. Как показали исследования, полиакриламид имеет разветвленную и частично сшитую структуру. Появление разветвлений и сшивок связано со склонностью полиакриламида под влиянием тепла и кислорода претерпевать химические превращения, приводящие к частичному отщеплению амидных групп. Деструктивные процессы в боковых группах приводят к соединению отдельных макромолекул между собой. Уменьшение разветвлений и предотвращение сшивки цепей достигается проведением полимеризации акриламида не в блоке, а в растворителях. В качестве последних пригодны вода, смесь спирта с водой, метанол и др. Растворители повышают скорость реакции передачи цепи полимерным радикалам так же, как и мономерам.

Шульцем с сотрудниками описаны различные методы полимеризации акриламида в массе и в растворителе (термическая, инициированная перекисями и азотсоединениями, при взаимодействии гамма-лучей и

ультразвука). Ими же было установлено, что любым методом можно получить полимеры разного молекулярного веса:



Полимеризация в водной среде при 90 °С сопровождается гидролизом части амидных групп полиакриламида до аммониевой соли полиакриловой кислоты. Снижение температуры до 50–60 °С полностью предотвращает реакцию гидролиза и способствует образованию полимера линейной структуры большого молекулярного веса. Очень удобно регулировать степень полимеризации добавлением к воде спиртов, в частности изопропилового спирта.

Для полимеризации акриламида используется следующая водноспиртовая среда (в вес. ч):

Акриламид.....	52,8
Дистиллированная вода.....	414,7
Изопропанол.....	7,76
Персульфат калия.....	0,096

Мономер растворяется в воде, нагретой до 65 °С. После вытеснения воздуха из реакционного аппарата током углекислого газа вводят спирт и инициатор, поднимают температуру до 75–80 °С и выдерживают при этой температуре 2 ч. Вязкость образовавшегося прозрачного бесцветного раствора полиакриламида 35 пз (при 25 °С).

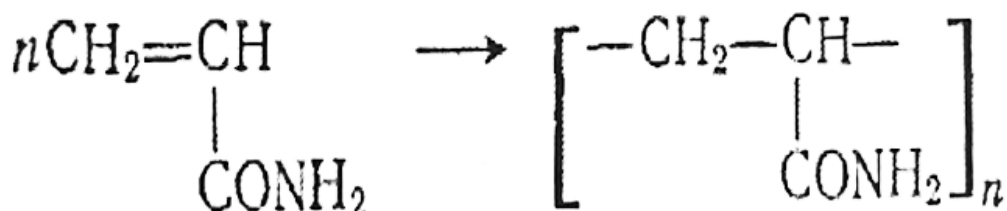
При полимеризации акриламида в водном растворе в присутствии перекиси водорода образуются полимеры низкого молекулярного веса. Добавление небольших количеств спирта к акриламиду при его полимеризации не предотвращает сшивку полимера. Растворимые продукты можно получить при введении небольших количеств этиленгликоля или мочевины. Даже при 100 °С возможно образование растворимого полиакриламида. Из водных растворов полимер выделяют осаждением метиловым или этиловым спиртом, ацетоном.

В водных растворах полимеризация акриламида также происходит под влиянием окислительно-восстановительных систем. При добавлении 0,5 % персульфата калия, 0,14 % гидросульфита натрия и 0,25 % триэтаноламина (по отношению к мономеру) реакция заканчивается при 50–60 °С в течение 12 ч.

Под действием ультразвука акриламид в водном растворе легко полимеризуется и образует полимеры высокого молекулярного веса. Первичным процессом является разложение воды с образованием радикалов, которые вызывают полимеризацию мономера. Кислород служит ингибитором процесса.

Сополимеризация акриламида с непредельными соединениями проходит легко. Некоторые сополимеры, например, с акриловой, метакриловой и кротоновой кислотами рекомендуются для отделки текстильных изделий, другие, например, с акрилонитрилом пригодны для изготовления волокна.

Полиакриламид получают в реакторе, снабженном мешалкой и системой обогрева и охлаждения. Реакционную смесь нагревают в атмосфере азота до 50 °С и проводят полимеризацию при 50–60 °С в течение 2–6 ч. В результате реакции образуется прозрачный бесцветный раствор полиакриламида:

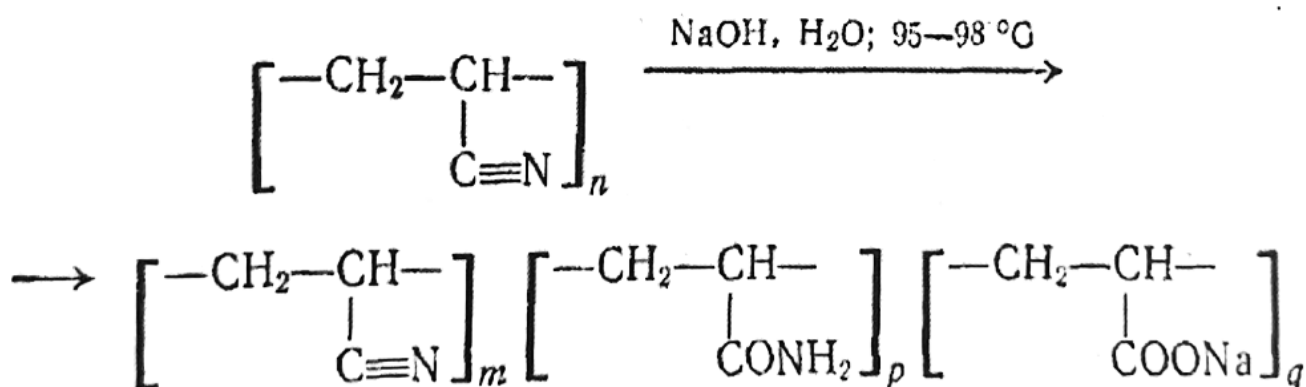


Раствор после разбавления водой может быть использован в технике. В случае выделения полимера водный раствор выливают в ацетон или этиловый спирт. Осажденный полиакриламид после отделения от раствора и сушки имеет молекулярную массу 850 000. В зависимости от условий реакции (количество и природа инициатора, температура, концентрация спирта, растворитель) полиакриламид может быть получен с молекулярной массой от 40 000 до 4 000 000.

При полимеризации акриламида в воде при температуре 90–95 °С часть амидных групп гидролизуются и образуется водорастворимая аммониевая соль сополимера акриламида с акриловой кислотой (частично гидролизованный ПАА) следующей формулы:



Водорастворимый полимер (препарат К-4), содержащий амидные и карбоксильные группы и близкий по строению к частично гидролизованному ПАА, получают щелочным гидролизом полиакрилонитрила:



Применяемый для этой цели полиакрилонитрил либо получают специально полимеризацией акрилонитрила в водной эмульсии или в среде органического растворителя (этиленкарбонат, диметилацетамид и др.), либо используют синтезируемый для производства волокна нитрон.

9.3. Свойства и применение полиакриламида

Полиакриламид, полимер акриламида белого цвета без запаха; растворим в воде, формамиде, ледяной уксусной и молочной кислотах, глицерине; набухает в пропионовой кислоте, пропиленгликоле, диэтилсульфоксиде — 200 °С, молекулярная масса достигает 10⁶.

Полимер совмещается со многими природными и синтетическими смолами, растворимыми в воде, и особенно хорошо смешивается с поверхностно-активными веществами.

Пленки, полученные из водных растворов полиакриламида, обладают хрупкостью и чувствительностью к действию воды. Пластификация полимера, может быть достигнута добавлением глицерина, а нерастворимость в воде — обработкой формальдегидом и глиоксалем.

Молекулярный вес ПАА можно вычислить по формуле:

$$[\eta] = 6,31 \cdot 10^{-5} M^{0,8}$$

Характеристическая вязкость $[\eta]$ определялась по удельной вязкости водных растворов, а молекулярный вес — седиментационный, вычисленный по формуле Сведберга.

В растворителях молекулы полиакриламида имеют обычную для линейных полимеров форму статического клубка.

Полиакриламид применяется в бумажном производстве. Добавление раствора этого полимера к бумажной массе повышает прочность бумаги. Раствор полимера (5–10 %-ный) вводится в бумажную массу в процессе ее размола в роле (0,1–2 % к весу абсолютно сухого волокна). При введении 0,25 %-ного раствора разрывная длина бумаги повышается на 18 %, при добавлении 0,5 %-ного — на 32 %, а 1 %-ного — на 47 %. Различные производные полиакриламида, например, содержащие аминогруппы, также

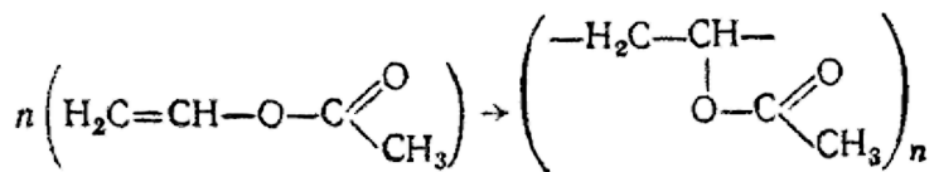
применяются в бумажной промышленности. Они сообщают бумаге прочность во влажном состоянии, при добавлении к канифоли облегчают проклеивание бумаги и позволяют избежать применения квасцов. С ионами меди, кобальта, хрома эти производные образуют устойчивые комплексы, которые вводятся в бумагу в виде разбавленных растворов.

Полиакриламид является лучшим, чем поливиниловый спирт стабилизатором натурального латекса и латекса поливинилацетата. Он стабилизирует также эмульсии инсектицидов. Клеи на основе крахмала и декстрина, содержащие некоторое количество полиакриламида, имеют лучшую клеящую способность. Добавление небольших количеств водного раствора полиакриламида в суспензию фосфоритов приводит к интенсивной коагуляции твердых частиц.

10. ПОЛИВИНИЛАЦЕТАТ

10.1. Свойства поливинилацетата

Поливинилацетат – $[-CH_2CH(OCOCH_3)-]_n$ – аморфный, бесцветный термопластичный полимер без вкуса и запаха. Является полимером винилацетата, а точнее продуктом полимеризации винилового эфира уксусной кислоты – винилацетата:

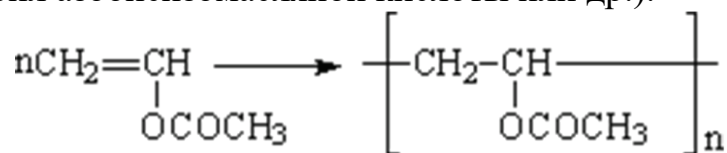


Винилацетат представляет собой бесцветную легкоподвижную негорючую жидкость удельного веса 1,191, обладающую эфирным запахом, которая имеет температуру кипения 72,7 °С, и напоминает воду, имея вязкость 0,4 мПа·с при 20 °С. Молекулярная масса от 10 000 до 1 500 000; температура размягчения 30–50 °С; плотность 1,19 г/см³; относительное удлинение 10–20 %; теплопроводность 0,16 Вт/(м·К); температура стеклования 280 °С; теплостойкость по Вику 44–500 °С, по Мартенсу 30–320 °С; электрическая прочность 1 МВ/м; влагопроницаемость (2,5–5,8)·10⁻¹⁴ кг/(м·с·Па); газопроницаемость по Н₂ 56·10⁻¹⁵ м³/(м·с·Па).

Он набухает в воде и неустойчив к действию кислот и щелочей. Поливинилацетат обладает хладотекучестью, устойчив к старению в атмосферных условиях, высокой адгезией к различным поверхностям, хорошими оптическими свойствами, износостоек. Хорошо растворим в кетонах, сложных эфирах, хлорированных и ароматических углеводородах, метаноле, хуже – в этаноле. Не растворим в воде, алифатичных углеводородах, бензине, минеральных маслах, гликолях.

10.2. Полимеризация поливинилацетата

Поливинилацетат образуется в результате полимеризации винилацетата в эмульсии, суспензии, растворе метилового или этилового спирта, ацетона, метилацетата или других растворителей в присутствии инициаторов (перекись бензоила, динитрил азобисизомасляной кислоты или др.):



Более широкое промышленное применение имеет процесс эмульсионной полимеризации винилацетата в водном растворе поливинилового спирта с перекисными или гидроперекисными инициаторами (перекись водорода, персульфат калия или аммония). Этим способом получают поливинилацетатные дисперсии (ПВАД), концентрация полимера 50–55 %, размер частиц 0,1–3,0 мкм (в зависимости от назначения) (рис. 12).

Полимеризацию винилацетата проводят в каскаде реакторов 12–15, куда непрерывно через дозировочные насосы 23–25 подают мономер, пероксид водорода и водную фазу в строго заданном соотношении. Водная фаза представляет собой водный раствор поливинилового спирта с добавками сульфата железа и муравьиной кислоты. Готовят водную фазу в двух парах аппаратов (10, 20 и 11, 21), работающих попеременно: в аппаратах 10 и 11 – водный раствор поливинилового спирта, а в аппаратах 20 и 21 добавляют к нему муравьиную кислоту и сульфат железа. Полимеризацию винилацетата начинают при 80–85 °С при интенсивном кипении мономера (первый реактор в каскаде) и оканчивают при 65–70 °С (последний реактор в каскаде).

Степень завершения процесса составляет не менее 99 %. Поливинилацетатная дисперсия (ПВАД) из последнего реактора в каскаде поступает самотеком в горизонтальные смесители 26, работающие попеременно (на схеме условно показан один смеситель), в которых проводится ее нейтрализация водным раствором аммиака и доведение до необходимой вязкости водой. Пластификацию дисперсии также осуществляют в этих смесителях. Готовую дисперсию очищают фильтрацией на фильтре 28.

В ПВАД, используемые в качестве пленкообразующих систем воднодисперсионных красок, добавляют 7–15 % пластификатора дибутилфталата. Дисперсии поливинилацетата и сополимеров винилацетата являются наиболее широко применяемыми пленкообразующими системами воднодисперсионных красок. На основе ПВАД выпускаются строительные краски для внутренних работ, а на основе сополимеров винилацетата – и для наружных (фасадные краски). Модификацией водоразбавляемыми олигомерами получают термоотверждаемые композиции на основе ПВАД, предназначенные для окраски древесины и получения защитно-декоративных покрытий по металлическим поверхностям. ПВАД, пластифицированную дибутилфталатом,

используют для проклейки и грунтования древесины и других волокнистых материалов.

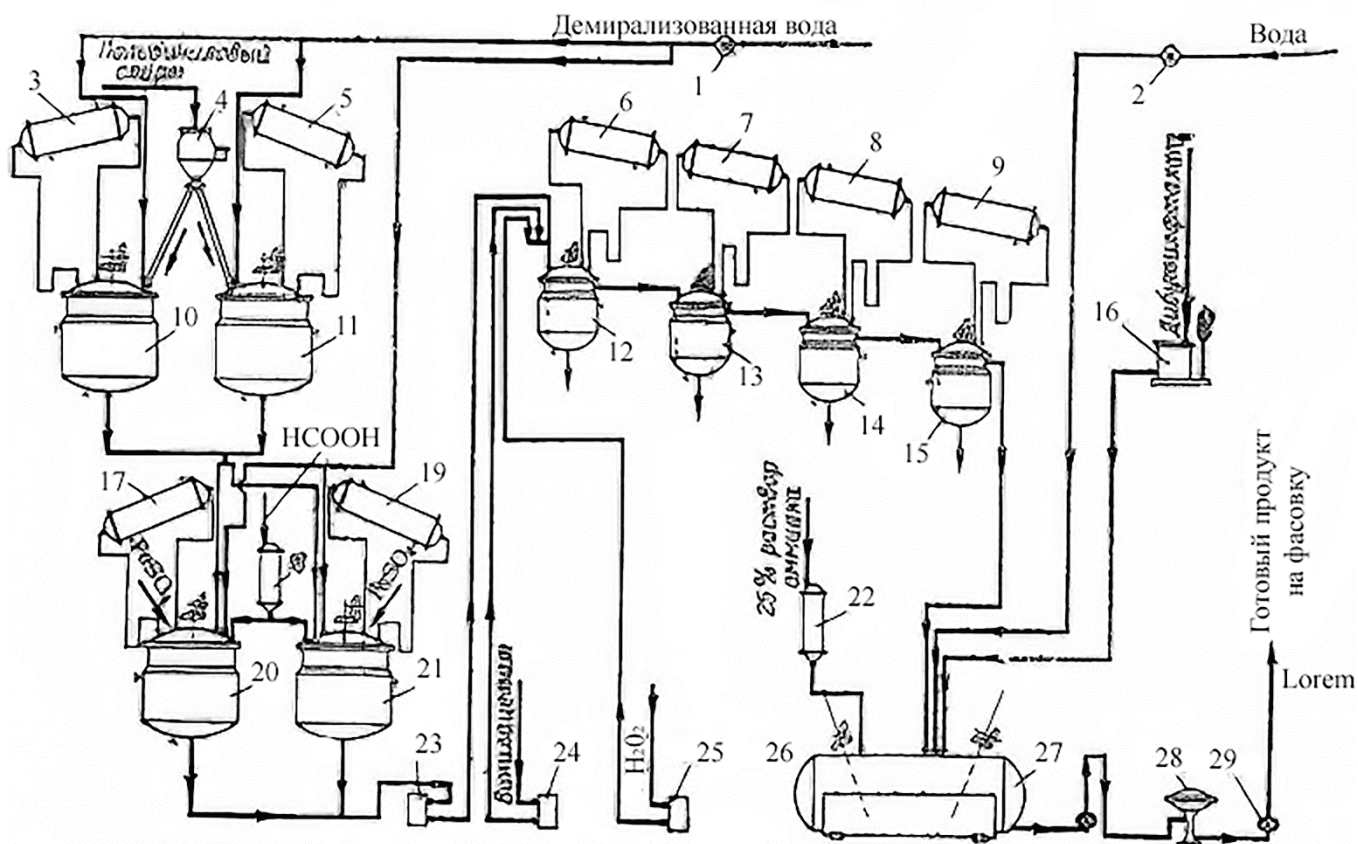


Рис. 12. Технологическая схема производства поливинилацетатной эмульсии непрерывным методом:

1, 2 – жидкостные счетчики; 3, 5–9, 17, 19 – конденсаторы; 4 – автоматические порционные весы; 10, 11 – аппараты для растворения поливинилового спирта; 12–15 – реакторы; 16 – весовой мерник; 18, 22 – объемные мерники; 20, 21 – аппараты для приготовления водной фазы; 23–25 – дозировочные насосы; 26 – горизонтальный смеситель; 27, 29 – шестеренчатые насосы; 28 – однокамерный тарельчатый фильтр

10.3. Применение поливинилацетата

Из-за низкой температуры стеклования (28 °С) и, следовательно, недостаточной формоустойчивости, немодифицированный поливинилацетат имеет ограниченное применение для изготовления изделий.

Главным образом поливинилацетат используется для получения поливинилового спирта и его производных – поливинилацеталей.

ПВА применяют в композиции с нитроцеллюлозными лаками и другими смолами. Высокие адгезионные свойства поливинилацетата дают возможность

применять его для производства клеящих составов (для склейки стекол, кожи, древесины, для наклейки металлической фольги на бумагу и ткани и т. д.) и в качестве связки для производства абразивных кругов. В сочетании с другими смолами, например, с глифталем и с ацетилцеллюлозой, поливинилацетат применяют для получения грампластинок. Малая теплостойкость поливинилацетата, низкая морозостойкость и невысокая водо- и химическая стойкость препятствуют самостоятельному использованию его для производства пластмасс и пресс-изделий. Однако для этих целей большое промышленное значение приобрели сополимеры и поливинилацетата. Для каждого назначения выпускаются специальные марки поливинилацетата, отличающиеся по вязкости.

Кроме этого, благодаря хорошим адгезионным свойствам, эластичности и светостойкости поливинилацетат нашел широкое применение в производстве лаков, красок и клеев.

В табачной промышленности дисперсия ПВА применяется в производстве сигаретных фильтров.

ПВАД широко используются в текстильной промышленности в качестве аппретур благодаря низкой стоимости и хорошей адгезии к натуральным и искусственным волокнам. Они придают тканям жесткость, плотность, упругость, износостойкость.

Эмульсии, содержащие 1–5 % ПВА, используются для пропитки простынного полотна, тканей, идущих на пошив одежды. Эмульсии с концентрацией ПВА 50–60 % предназначены для шлихтовки ажурных и прозрачных тканей, пропитки фетра, бортовки, лент и прочее. ПВА-эмульсии используются для изготовления водоотталкивающих добавок, применяемых в производстве тканей, а также в качестве добавки в крахмал при переработке хлопка. Пластифицированные эмульсии наносят на изнаночную поверхность готовых ковров для закрепления волокон и придания изделию жесткости, плотности, упругости. ПВА-эмульсию используют для укрепляющих покрытий ворсовых декоративных и обивочных тканей.

11. СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ ВТОРИЧНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ПЛАСТМАСС

Вторичная переработка (рециклинг) бывших в употреблении пластмасс является важной проблемой для полимерной промышленности. Хотя содержание пластмассовых изделий в отходах относительно невелико (около 7–8 % по весу), низкий удельный вес делает эти отходы хорошо заметными (около 18–20 % по объему). Благодаря высокой стойкости к воздействию окружающей среды данные материалы сохраняются в естественных условиях в течение длительного времени. Однако с точки зрения влияния на окружающую среду утилизация полимерных отходов может рассматриваться как важный экономический фактор, поскольку энергия и материалы поступают в повторное использование. Это позволяет сократить использование естественных ресурсов, снизить выбросы в окружающую среду, уменьшить потребление энергии и, кроме того, дает экономическую выгоду, при этом необходимо, чтобы техника вторичной переработки позволяла получать чистый и дешевый продукт (энергию или материалы).

В мире предлагаются и разрабатываются различные стратегии вторичной переработки. В настоящее время наибольший прогресс достигнут в механической и химической переработке и в восстановлении энергии, хотя они различаются по степени распространенности, по своим достоинствам и недостаткам. Механическая переработка с помощью соответствующих установок обеспечивает простое вторичное использование тех же самых материалов с учетом некоторых потерь в их свойствах. Восстановление материалов посредством химической переработки выдает продукт в виде мономеров, из которых получается новое полимерное сырье, а также химические вещества и топливо, но этот метод требует привлечения значительных ресурсов и специального оборудования. Восстановление энергии позволяет полностью ликвидировать материал после извлечения его энергетического содержимого.

Вторично переработанные полимерные материалы используются в производстве множества изделий: от бутылок для безалкогольных напитков до деталей автомобилей. Развитие производства на основе вторично переработанных пластмасс имеет беспрецедентный рост, стимулированный потребностями снизить затраты, насытить рынок и соответствовать ужесточающимся требованиям законодательства.

Только в США сейчас выпускается свыше 1400 видов продукции из восстановленных пластмасс. Представлены каталоги изделий, которые помогают менеджерам и потребителям находить продукцию, полученную из повторно переработанных материалов, и проверять ее соответствие законодательным нормам.

Несмотря на текущий рост, производство вторичных пластмасс страдает от множества проблем, характерных для всех новых отраслей промышленности. Среди них разработка и внедрение технологий, значительные

затраты и слабая осведомленность рынка. На данной стадии участие государства, например, для финансирования программ или приобретения документации НИОКР, остается важным фактором для дальнейшего развития.

11.1. Использование вторично переработанных пластмасс

Восстановленные пластмассы выбираются по многим причинам. Во многих случаях они представляют материал по лучшей цене. Стандарты качества за последние годы значительно усовершенствовались, и многие поставщики вторично переработанных пластмасс теперь могут поставлять полимерные материалы, отвечающие заданным спецификациям. Вторичные пластмассы часто продаются по цене на 20–25 % ниже цены за оригинальные аналоги. Экологический фактор также важен. Восстановленные материалы интересны для потребителей, которых волнуют проблемы окружающей среды. Некоторые компании получают преимущество, заявляя, что их продукция изготовлена из вторичных материалов и «экологически благоприятна».

Выигрыш заключается в следующем:

- меньше отходов приходится удалять или сжигать;
- меньше тратится энергии и сырьевых материалов для производства оригинальных пластмасс;
- меньше выбросов и отходов, связанных с производством оригинальных материалов.

Например, недавно было обнаружено, что восстановление полиэтилентерефталата (ПЭТ) из бутылок снижает расход энергии на производство ПЭТ на 84 %.

Обязательные законы о содержании в изделиях вторичных материалов также поддерживают спрос на восстановленные пластмассы на рынке упаковки в США. Штаты Орегон и Калифорния приняли законы о 25 %-ном содержании восстановленного материала в твердых пластиковых контейнерах. В штате Висконсин действует закон о содержании 10 % восстановленного материала в твердых пластиковых контейнерах. В Европе акцент делается на восстановлении и вторичной переработке упаковок, а не на содержании вторичного материала. В 1994 г. Европейский парламент принял Директиву ЕС по упаковке и отходам от упаковки, согласно которой в 2001 г. должно было повторно перерабатываться 25 % упаковки, а в 2005 г. 50–65 %.

Среди рынков существуют «замкнутые» (или первичные) рынки и «каскадные» (вторичные) рынки. «Замкнутые» включают использование восстановленного ПЭТ от бутылок из-под напитков или пенополиуретана из автомобильных сидений, который перерабатывается в новые сиденья. Вторичные рынки предлагают «каскады» качества от наивысшего (из первичных продуктов) до более низкокачественных изделий. Здесь же можно встретить продукты переработки восстановленных материалов, например,

композитные профили «пластик/дерево», в которых полиэтилен высокой плотности (ПЭВП) получен из использованных молочных бутылок.

Восстановленные материалы часто находят применение на вторичном рынке, где спецификации изделий менее строгие и более широкие. Хотя некоторые поборники защиты окружающей среды утверждают, что только замкнутая переработка является истинной переработкой, эта точка зрения несправедлива. Любая повторная переработка пластмасс, независимо от их дальнейшего применения, снижает количество отходов, требующих уничтожения, и часто снижает потребность в оригинальных материалах. Чтобы наметить пути сокращения уничтожаемых отходов и их влияние на окружающую среду, все формы повторной переработки должны быть правильно оценены.

11.2. Проблемы при использовании вторично переработанных пластмасс

Препятствия для использования вторично переработанных пластмасс включают ограничения, накладываемые стандартами и спецификациями, а также реальные или субъективные проблемы, связанные с качеством, снабжением и ценой. Многие стандарты прямо или косвенно ограничивают применение вторично переработанных материалов. В некоторых из них четко указывается на необходимость использования оригинального полимера или имеется запрет на использование восстановленного. В других заданы высокотехнологичные стандарты, которые не могут быть достигнуты при применении вторичных пластмасс. Эта проблема постепенно преодолевается, потому что мы движемся в сторону стандартов, основанных на функциональных характеристиках продукции.

Использование вторично переработанных материалов ограничено в приложениях, в которых есть ограничения применения полимерных упаковок, контактирующих с пищевыми продуктами, что обусловлено опасностью загрязнений. Существуют директивы по использованию повторно переработанных пластмасс при упаковке пищевых продуктов. Заключение с резолюцией «Нет возражений» справедливо в случае, если заявитель может доказать отсутствие риска миграции примесей из материала контейнера в его содержимое. Существуют обязательные тесты, в которых проверяется соответствие материала указанным директивам.

Существует представление, частично основанное на фактах, что восстановленные полимеры уступают оригинальным и их труднее использовать. Проблемы заключаются в следующем:

- неспособность некоторых производителей вторичных продуктов обеспечить соответствие восстановленных пластмасс узкому коридору спецификаций;

- неспособность (или нежелание) некоторых производителей вторичных пластмасс обеспечить соответствие восстановленных материалов конкретным требованиям покупателя.

Однако ситуация меняется, поскольку компании-производители вторичных материалов совершенствуют свою продукцию и технологии, вводят системы контроля качества и обслуживания покупателей. Производители теперь представляют более широкий выбор восстановленных пластмасс и компаундов, пригодных для разнообразных применений.

Исследование, предпринятое Ассоциацией производителей пластмасс в Европе (APME), показало, что потенциал спроса на вторичные пластмассы ограничен двумя ключевыми факторами – рынком и технологичностью. По утверждению авторов, рынок определяет, что желают получить производители или покупатели, основываясь на «образе» или своем восприятии «восстановленного материала», или на требованиях по охране здоровья и по технике безопасности. Технологичность определяется способностью восстановленного продукта отвечать определенным стандартам и подходить для определенного производства.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтез полимеров является одной из стадий дальнейших технологических процессов, которые проходит полимер для превращения в нужное изделие. Однако, чтобы от синтезированных полимеров перейти к определенным изделиям, создание которых является конечной целью производства, необходимо решить ряд сложных технологических задач. Решение этих задач требует знания основ физики и физической химии полимеров, знания их физических и физико-химических свойств в широком диапазоне различных внешних воздействий.

Знание возможностей каждого из методов при получении полимеров, влияние способа проведения процесса на свойства полимера поможет потребителям полимеров сориентироваться, какой полимер заложить в состав того или иного полимерного материала, для каких целей станет возможным использование полученных при этом полимерных материалов и изделий. Предлагаемые в пособии методики охватывают разные технические способы для проведения процессов полимеризации.

Проблема выбора эффективного метода для получения полимера одинаково актуальна как для инженера-исследователя, занимающегося созданием новых полимеров или устранением недостатков уже известных полимеров, так и для инженера, занимающегося проектированием промышленных установок получения полимеров. Важно знание возможностей каждого метода получения полимера инженеру-технологу для грамотного управления процессом в целом и его отдельными стадиями.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Тагер, А. А. Физико-химия полимеров [Текст] / А. А. Тагер. – М.: Научный мир, 2007. – 576 с.
2. Николаев, А. Ф., Крыжановский, В. А., Бурлов, В. В. Технология полимерных материалов [Текст] / А. Ф. Николаев, В. А. Крыжановский, В. В. Бурлов; под общ. ред. В. К. Крыжановского. – СПб.: Профессия, 2008. – 544 с.
3. Кербер, М. Л., Виноградов, В. М., Головкин, Г. С. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология [Текст] / М. Л. Кербер, В. М. Виноградов, Г. С. Головкин; под общ. ред. А. А. Берлина. – СПб.: Профессия, 2006. – 400 с.
4. Мантия, Ф. Ла. Вторичная переработка пластмасс [Текст] / Ф. Ла Мантия; пер. с англ. под ред. Г. Е. Заикова. – СПб.: Профессия, 2006. – 400 с.
5. Михайлин, Ю. А. Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы [Текст] / Ю. А. Михайлин. – СПб.: Профессия, 2006. – 624 с.
6. Дик, Дж. Технология резины: рецептуростроение и испытания [Текст] / Дж. Дик; пер. с англ. под ред. В. А. Шершнева. – СПб.: Научные основы и технологии, 2010. – 620 с.
7. Уайт, Дж. Полиэтилен, полипропилен и другие полиолефины [Текст] / Дж. Уайт, Д. Чой. – СПб.: Профессия, 2007. – 250 с.
8. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология [Текст] / под ред. Ал. Ал. Берлина. – СПб.: Профессия, 2008. – 557 с.
9. Саммерс, Дж. ПВХ (поливинилхлорид). [Текст] / Дж. Семмерс, Е. Уилки, Ч. Даниэл. – СПб.: Профессия, 2008. – 723 с.
10. Технология полимерных материалов / под ред. В.К.Крыжановского. – СПб.: Профессия, 2008. – 533 с.
11. Михайлин, Ю. А. Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы [Текст] / Ю. А. Михайлин. – СПб.: Профессия, 2006. – 623 с.
12. Варшавский, В. Я. Углеродные волокна [Текст] / В. Я. Варшавский. – М.: 2007. – 496 с.
13. Наполнители для полимерных КМ [Текст]: справочное пособие / пер. с англ. под ред. Л. Г. Бабаевского. – М.: Химия, 1986. – 726 с.
14. Перепелкин, К. Е. Армирующие волокна и волокнистые полимерные композиты [Текст] / К. Е. Перепелкин. – СПб.: НОТ. 2009. – 379 с.
15. Роговин, З. А. Основы и технологии химических волокон [Текст]. Т. 2. / З. А. Роговин. – Изд. 4-е, перераб. и доп. – М., «Химия», 1974. – 344 с.
16. Крыжановский, В. К. Инженерный выбор и идентификация пластмасс [Текст] / В. К. Крыжановский. – СПб.: НОТ. 2009. – 234 с.
17. Основы технологии переработки пластмасс [Текст] / под ред. В. Н. Кулезнева, В. К. Гусева. – М.: Химия, 1995. – 526 с.
18. Ли, Х. Справочное руководство по эпоксидным смолам [Текст] / Х. Ли, К. Невилл. – М.: Энергия, 1973. – 212 с.

19. Липатов, Ю. С. Физико-химические основы наполненных полимеров [Текст] / Ю. С. Липатов. – М.: Энергия, 1973. – 236 с.
20. Артеменко, С. Е. Связующие для ПКМ [Текст]: учебное пособие / С. Е. Артеменко, Л. Г. Панова. – Саратов. СГТУ, 1994. – 98 с.
21. Кноп, А. Фенольные смолы и материалы на их основе [Текст]/ А. Кноп, В. Шейб. – М.: Химия, 1983. – 312 с.
22. Панова, Л. Г. Наполнители для полимерных композиционных материалов [Текст]: учеб. пособие / Л. Г. Панова. – Саратов: Сарат. гос. техн. ун-т, 2010. – 68 с.
23. Осовская, И. И. Полимерные материалы: применение и переработка полимеров [Текст]: учебное пособие / И. И. Осовская. – СПб.: СПГУПТД, 2017. – 82 с.

Вопросы для самопроверки

1. Классификация ВМС по способу получения.
2. Сущность реакции полимеризации.
3. Особенности строения молекул мономеров, способных вступать в реакцию полимеризации.
4. Какие связи участвуют в процессе взаимодействия мономеров в реакции полимеризации?
5. Из каких мономеров при полимеризации образуется полимер пространственного строения?
6. Требования к мономеру для полимеризации.
7. Классификация процесса полимеризации по механизму реакции.
8. Какова сущность ступенчатой полимеризации?
9. Как классифицируют процесс полимеризации по цепному механизму?
10. Стадии процесса радикальной полимеризации.
11. Условия протекания процесса радикальной полимеризации.
12. Условия обрыва цепи при радикальной полимеризации.
13. Механизм ионной полимеризации.
14. Механизм катионной полимеризации.
15. Механизм анионной полимеризации.
16. Образование активного центра в реакции катионной полимеризации.
17. Образование активного центра в реакции анионной полимеризации.
18. Какие вещества служат катализаторами при катионной полимеризации?
19. Рост цепи в ходе реакции катионной полимеризации.
20. Обрыв цепи полимера в ходе катионной полимеризации.
21. Обрыв цепи полимера при анионной полимеризации.
22. Какие вещества служат катализаторами при анионной полимеризации?
23. Какие катализаторы применяют для получения полимеров стереорегулярного строения?
24. Какой процесс называют гомополимеризацией?
25. Стадии полимеризации полистирола из мономера.
26. Какой процесс называется сополимеризацией?
27. Какие существуют технологические способы полимеризации?
28. Какие полимеры получают полимеризацией в газовой фазе и при каких условиях?
29. Какова сущность и виды полимеризации в растворе?
30. Какой способ полимеризации называют лаковым?
31. В чем сущность суспензионного способа полимеризации?
32. Полистирол, его свойства и применение.
33. Запишите уравнение реакции получения ПС.
34. Опишите технологическую схему производства ПС в блоке.
35. Опишите процесс получения ПС эмульсионным латексным методом.
36. Принцип получения пенополистирола.
37. Опишите технологическую схему производства ПВХ в суспензии.
38. Принцип получения ПВС.
39. Опишите процесс получения полиэтилена высокого давления.
40. Опишите процесс получения полиакриламида.

Примеры тестов для проверки знаний

Тест № 1

Что характерно для кристаллического состояния полимера?

1. Ближний порядок в расположении атомов или молекул в пространстве
2. Дальний порядок в расположении атомов или молекул в пространстве
3. Средний порядок в расположении атомов или молекул в пространстве
4. Иное

Тест № 2

Какой метод является прямым доказательством, что данное вещество — полимер?

1. ЯМР
2. ИК-спектроскопия
3. Метод молекулярно-массового распределения
4. Иное

Тест № 3

Какие вещества в определенных условиях могут проявлять свойства жидкости и свойства твердого тела?

1. Кристаллы
2. Силикатные стекла
3. Каолин
4. Иное

Тест № 4

Газообразное состояние полимера можно исключить

1. В виду большой суммарной межмолекулярной энергии
2. В виду малой суммарной межмолекулярной энергии
3. В виду большой энергии разрушения макромолекулы
4. Иное

Тест № 5

Что характерно для аморфизации?

1. Ближний порядок в расположении атомов или молекул в пространстве
2. Дальний порядок в расположении атомов или молекул в пространстве
3. Средний порядок в расположении атомов или молекул в пространстве
4. Иное

Тест № 6

Что такое кристаллизация?

1. Это процесс перехода из состояния дальнего порядка в состояние ближнего порядка

2. Это стеклование
3. Это аморфизация
4. Иное

Тест № 7

Что такое кристаллизация?

1. Это процесс перехода легко подвижной жидкости в твердое состояние без изменения фазы
2. Это стеклование
3. Это аморфизация
4. Иное

Учебное издание

**Осовская Ираида Ивановна
Баранова Анна Евгеньевна**

**Технология полимеров
Методы получения высокомолекулярных
соединений**

Учебное пособие

Редактор и корректор А. А. Чернышева
Техн. редактор Д. А. Романова

Учебное электронное издание сетевого распространения

Системные требования:
электронное устройство с программным обеспечением
для воспроизведения файлов формата PDF

Режим доступа: http://publish.sutd.ru/tp_get_file.php?id=202016, по паролю.
- Загл. с экрана.

Дата подписания к использованию 06.04.2023 г. Рег.№ 5015/23

Высшая школа технологии и энергетики СПбГУПТД
198095, СПб., ул. Ивана Черных, 4.