

Министерство образования и науки Российской Федерации
Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования
«Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И.Носова»

**В.Г. БУРЫНДИН
Н. И. КОРШУНОВА
О.В. ЕРШОВА**

ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА ПОЛИМЕРОВ

Утверждено Редакционно-издательским советом университета
в качестве учебного пособия

Магнитогорск
2011

УДК 66.0

Рецензенты:

Доцент кафедры ТОС
ГОУ ВПО «УГТУ-УПИ им. первого Президента России Б.Н.Ельцина»,
канд. хим. наук
М.А. Безматерных

Заведующий лабораторией органических материалов института
органического синтеза УрО РАН, д-р хим. наук, профессор
Ю.Г. Ятлук

Бурындин В.Г., Коршунова Н.И., Ершова О.В.

Основы технологии производства полимеров: учеб. пособие. –
Магнитогорск: Изд-во Магнитогорск. гос. техн. ун-та им. Г.И.Носова,
2011. – 130 с.

В пособии рассмотрены характеристики сырья, физико-химические основы синтеза полимеров и сополимеров, технологические схемы процессов их производства, свойства и области применения основных крупнотоннажных и технически важных термопластичных полимеров, получаемых по реакциям полимеризации и поликонденсации.

Учебное пособие предназначено для студентов специальности 261201 «Технология и дизайн упаковочного производства».

УДК 66.0

© Магнитогорский государственный
технический университет
им. Г.И. Носова, 2010
© Бурындин В.Г., Коршунова Н.И.,
Ершова О.В., 2011

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
1. ТЕХНИЧЕСКИЕ СПОСОБЫ ПРОВЕДЕНИЯ РЕАКЦИИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ	5
1.1. Полимеризация в массе.....	6
1.2. Полимеризация в растворе.....	7
1.3. Эмульсионная полимеризация.....	8
1.4. Суспензионная полимеризация.....	12
Вопросы для контроля	14
2. ТЕХНИЧЕСКИЕ СПОСОБЫ ПРОВЕДЕНИЯ РЕАКЦИИ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ.....	14
2.1. Поликонденсация в расплаве.....	14
2.2. Поликонденсация в растворе	15
2.3. Межфазная поликонденсация	17
2.4. Твердофазная поликонденсация	19
Вопросы для контроля	20
3. ПОЛИМЕРЫ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ АЛИФАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ.....	20
3.1. Полиэтилен и полипропилен.....	20
3.1.1. Сырье для получения полиэтилена и полипропилена.....	22
3.1.2. Физико-химические основы синтеза полиэтилена и полипропилена	24
3.2. Производство полиэтилена в массе при высоком давлении	27
3.2.1. Получение полиэтилена в трубчатом реакторе	28
3.2.2. Получение полиэтилена в автоклаве с мешалкой	32
3.3. Производство полиэтилена при низком давлении суспензионной полимеризацией.....	34
3.4. Производство полиэтилена в растворе при среднем давлении	36
3.5. Производство полиэтилена при низком давлении газофазной полимеризацией.....	38
3.6. Свойства и применение полиэтилена	43
3.7. Производство полипропилена.....	48
3.8. Свойства и применение полипропилена.....	50
3.9. Сополимеры этилена	52
Вопросы для контроля	55
4. ПОЛИМЕРЫ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ	56
4.1. Полимеры и сополимеры стирола.....	56
4.1.1. Сырье для получения полистирола и сополимеров стирола.....	56
4.1.2. Физико-химические основы процессов производства полистирола и сополимеров стирола.....	58
4.1.3. Производство полистирола и ударопрочного полистирола полимеризацией в массе.....	60
4.1.4. Производство полистирола и ударопрочного полистирола суспензионным способом	62

4.1.5. Производство полистирола и сополимеров стирола эмульсионным способом.....	66
4.2. Свойства и применение полистирола	70
4.3. Сополимеры стирола.....	72
4.4. Пенополистирол	76
Вопросы для контроля	78
5. ПОЛИМЕРЫ ГАЛОГЕНПРОИЗВОДНЫХ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ	79
5.1. Поливинилхлорид	79
5.1.1. Сырье для получения поливинилхлорида	79
5.1.2. Физико-химические основы процесса производства поливинилхлорида	82
5.1.3. Производство поливинилхлорида суспензионным способом	83
5.1.4. Производство поливинилхлорида эмульсионным способом	87
5.1.5. Производство поливинилхлорида полимеризацией в массе	89
5.2. Свойства и применение поливинилхлорида	90
5.3. Пластические массы на основе поливинилхлорида	95
5.3.1. Поливиниловый пластикат и поливинилхлоридные пасты ..	95
5.3.2. Винипласт	98
5.4. Сополимеры винилхлорида.....	99
Вопросы для контроля	101
6. ПОЛИАМИДЫ	102
6.1. Сырье.....	102
6.2. Полиамид 6.....	103
6.3. Анионная полимеризация капролактама	104
6.4. Полиамид 6,6.....	106
6.5. Свойства и применение полиамидов	106
Вопросы для контроля	108
7. ТЕРМОПЛАСТИЧНЫЕ СЛОЖНЫЕ ПОЛИЭФИРЫ	109
7.1. Полиэтилентерефталат (ПЭТФ).....	109
7.1.1. Сырье	109
7.1.2. Химические основы синтеза ПЭТФ	110
7.1.3. Производство полиэтилентерефталата.....	110
7.1.4. Свойства и применение ПЭТФ.....	112
Вопросы для контроля	113
8. СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ УПАКОВОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ... ..	114
8.1. Методы переработки полимерных материалов	116
8.2. Методы производства пленки: плоскощелевая экструзия и экструзия с раздувом рукава.....	121
8.3. Термоусадочные пленки	123
8.4. Стретч-пленки	124
8.5. Ламинирование	125
Вопросы для контроля	129
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	130

ВВЕДЕНИЕ

Роль и значение пластмассовой продукции в современном производстве непрерывно растет. Это связано с тем, что расширение спектра применения изделий из полимерных материалов в товарах электронной промышленности, электро- и радиотехнической, сельскохозяйственной, строительной, при производстве медицинской техники, игрушек, упаковки, изделий бытового назначения и т.д., повышает технический уровень этих отраслей промышленности, является одним из решающих факторов снижения их себестоимости и улучшения качества товаров.

Термопластичные материалы на основе крупнотоннажных полимеров, производимых десятками миллионов тонн, наиболее привлекательны для массового производства изделий.

В данном учебном пособии рассмотрена технология производства основных крупнотоннажных и технически важных термопластичных полимеров, получаемых по реакции полимеризации, – полиолефинов (полиэтилена и полипропилена), полистирольных пластиков и поливинилхлоридных материалов.

Для каждого полимера даны характеристика сырья, физико-химические основы синтеза полимеров и сополимеров, приведены технологические схемы процессов их производства различными техническими способами, даны их свойства и области применения.

В основу написания учебного пособия положен курс лекций, читаемый студентам инженерно-экологического факультета УГЛТУ по специальности 250601 «Технология изделий из пластмасс и композиционных материалов» и 260305 «Технология древесных плит и пластиков», а также студентам факультета технологий и качества МГТУ им.Г.И. Носова по специальности 261201 «Технология и дизайн упаковочного производства».

1. ТЕХНИЧЕСКИЕ СПОСОБЫ ПРОВЕДЕНИЯ РЕАКЦИИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Помимо химических аспектов реакций полимеризации и поликонденсации существует и ряд физических аспектов реакций получения полимеров, которые определяют, например, полимеризуется ли мономер в конденсированной или газообразной фазе, в массе или в присутствии инертных компонентов: растворителя или осадителя. При этом ряд факторов, таких, как природа мономера, тип выбранного механизма реакции, физическое состояние образующегося полимера, наконец, возможность проведения процесса в промышленных условиях, определяют физические условия, при которых следует проводить реакцию.

В зависимости от этих физических условий используют различные способы осуществления полимеризации, которые будут описаны ниже.

1.1. ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ В МАССЕ

Полимеризация в блоке (в массе) – это способ проведения полимеризации, при котором исходные мономеры находятся в жидкой фазе в неразбавленном виде.

Механизм реакции может быть различным – радикальным, ионным или координационно-ионным, в зависимости от природы возбудителя процесса и мономера. Часто реакцию проводят в присутствии инициаторов, растворимых в мономере, например, органических пероксидов. Помимо мономера и возбудителя полимеризации система может включать различные добавки, регуляторы и стабилизаторы.

Полимеризация в блоке трудно поддается регулированию, так как вследствие высокой экзотермичности процесса и высоких энергий его активации сильно осложняется отвод тепла из сферы реакции. При полимеризации в блоке нужно очень внимательно следить за температурным режимом реакции, так как вязкость реакционной смеси становится очень высокой даже при низких степенях завершенности реакции. Процесс необходимо вести при сильном и эффективном перемешивании. Вследствие высокой вязкости реакционной массы и экзотермического эффекта трудно поддерживать температуру полимеризации на заданном уровне. Местные перегревы могут приводить к деструкции полимера и его потемнению. Кроме того, из-за увеличения роли реакции передачи цепи на полимер становится более широким молекулярно-массовое распределение. Чтобы избежать этого реакцию проводят с малой скоростью и в небольшом объеме.

Полимеризация в массе достаточно широко используется в промышленности, в том числе при полимеризации этилена, стирола, метилметакрилата. Вопросы отвода тепла решаются путем обрыва процесса на ранних стадиях или проведением полимеризации в несколько стадий.

Например, полимеризация этилена по одному из способов получения полиэтилена идет при высоких давлениях и температурах, превышающих температуру плавления полимера. Система считается гомогенной. Реакция обрывается при конверсии мономера за один цикл 18–20%. Полиэтилен отделяют от реакционной смеси благодаря резкому снижению давления в разделителе и газообразному состоянию мономера, а непрореагировавший мономер снова идет в производственный цикл.

Реакцию полимеризации метилметакрилата проводят периодическим способом при температуре ниже температуры размягчения образующегося полимера и сразу получают блок полимера, имеющий форму изделия или заготовки. Для этого частично полимеризованный мономер (форполимер) заливают в соответствующую форму и затем нагревают горячим воздухом с постепенным повышением температуры. Этим дос-

тигается не только более простой отвод тепла, но и получение изделий заданных размеров. В процессе полимеризации метилметакрилата происходит сильная усадка (около 21%), которую удастся снизить заливкой в формы форполимера метилметакрилата.

Широкое использование в промышленности полимеризации в массе обусловлено несколькими причинами: 1) высокой степенью чистоты получаемых продуктов (отсутствуют загрязнения, вносимые растворителями или диспергирующими агентами при полимеризации в растворе или эмульсии); 2) отсутствием стадии сушки продукта, без которой нельзя обойтись при эмульсионном или суспензионном способах; 3) возможностью использования в большинстве случаев непрерывных процессов полимеризации, что обеспечивает высокую производительность метода.

В то же время следует отметить недостатки способа: сложность регулирования температурного режима из-за нарастающей в процессе вязкости массы; полимер получается с широким молекулярно-массовым распределением.

Полимеризация в массе более экономична, чем полимеризация в растворе или в эмульсии. Большую часть мирового производства полиэтилена получают полимеризацией в массе под высоким давлением. Велика доля полимеризации в массе в процессах синтеза полистирола и сополимеров стирола. Этим способом в основном получают полиметилметакрилат, поликапролактam, полиформальдегид.

1.2. ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ В РАСТВОРЕ

Полимеризацию в растворе проводят двумя способами – гомогенным (лаковым) и гетерогенным (в разбавителе). При лаковом способе применяется растворитель или смесь растворителей, в которых растворяются мономер и образующийся полимер. Получается раствор полимера в растворителе – лак, который используют как товарный продукт, или из него выделяют полимер осаждением из раствора или испарением растворителя.

Во втором случае мономер растворим в растворителе, а образующийся полимер выпадает в осадок. При этом протекает гетерогенная полимеризация, которая имеет ряд отличий от гомогенной. По мере образования второй фазы и накопления твердого полимера возрастает скорость полимеризации (автоускорение) и увеличивается молекулярная масса полимера.

Механизм полимеризации в растворе может быть радикальным, ионным или координационно-ионным. Температурный интервал процесса определяется областью, в которой мономер и растворитель существуют в жидком состоянии.

Полимеризация в растворе лишена многих недостатков полимеризации в блоке. При полимеризации в растворе устраняется возможность местных перегревов, поскольку выделяющееся тепло идет на нагревание растворителя, выполняющего роль разбавителя. Растворитель обеспечивает также более легкое перемешивание реакционной массы, так как вязкость ее становится меньше. Образующийся при лаковом способе раствор полимера в растворителе (лак) может являться товарным продуктом.

Однако наличие в реакционной системе растворителя имеет и определенные недостатки. Так, при проведении полимеризации в некоторых растворителях большую роль может приобрести реакция передачи цепи на растворитель, что ведет к уменьшению молекулярной массы образующегося полимера. Кроме того, полимер может быть загрязнен остатками растворителя, который не всегда легко удаляется из полимера. Присутствие растворителя обычно ухудшает условия безопасного ведения процесса по сравнению с полимеризацией в блоке. Кроме того, возникает необходимость последующего отделения, удаления и регенерации растворителя, что требует дополнительных затрат.

В ряде случаев этот способ полимеризации предпочитается другим, особенно если готовый продукт используют в виде его растворов. Это, например, бывает при получении ряда клеев, адгезивов, изолирующих покрытий либо в тех случаях, когда полимер нерастворим в собственном мономере и выпадает в осадок в ходе реакции.

Полимеризация в растворе применяется для получения поливинилацетата, полиакрилонитрила и различных полиакрилатов. Полимеризация акрилонитрила в водном растворе проводится в присутствии инициаторов окислительно-восстановительного типа. В этом случае полимеризация быстро становится гетерогенной. Полиакрилонитрил выпадает из раствора в виде мелкодисперсного порошка.

Значительную роль полимеризация в растворе играет при осуществлении ионных и координационно-ионных процессов. Это важнейший промышленный способ проведения полимеризации на гетерогенных и гомогенных каталитических системах (типа Циглера–Натта). Наиболее важные промышленные процессы с участием катализаторов Циглера–Натта – синтез полиэтилена при низком давлении (полиэтилена высокой плотности), кристаллического полипропилена, стереорегулярных каучуков (бутадиенового, изопренового).

1.3. ЭМУЛЬСИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

Эмульсионная полимеризация – способ проведения полимеризации мономера, диспергированного в виде капель размером 10^{-5} – 10^{-6} м в жидкой среде, приводящей к образованию латекса со средним размером час-

тиц около 10^{-7} м. В качестве дисперсионной среды, обычно занимающей 0,3–0,6 объема системы, чаще всего в промышленных процессах используется вода.

С термодинамической точки зрения эмульсия является двухфазной системой, которая никогда не является полностью устойчивой из-за того, что поверхность раздела между фазами обладает свободной энергией; при соединении двух капель происходит уменьшение межфазной поверхности. Следовательно, коалесценция (слипание) капель – это самопроизвольный процесс, в то время как эмульгирование требует затраты работы (энергии).

Для приготовления стабильной эмульсии с определенной концентрацией дисперсной фазы необходимо добавить третий компонент – эмульгатор. Эмульгаторы должны уменьшать поверхностное натяжение эмульсий; быстро адсорбироваться на каплях, образуя тонкий слой, препятствующий коагуляции и коалесценции капель; иметь специфическую молекулярную структуру с полярными и неполярными группами; обладать эмульгирующими свойствами даже при малых концентрациях; быть дешевыми и безопасными; обеспечивать устойчивость как исходной эмульсии, так и образующегося латекса.

Эмульгатор – это поверхностно-активное вещество, действие которого основано на том, что в его составе имеются одна или более гидрофильная группа (анионная, катионная или неионная) и одна или более гидрофобная группа (алкильный или арильный углеводород, фторзамещенный углеводород и др.). Такие амфифильные молекулы сильно адсорбируются на межфазной поверхности; с их помощью могут быть приготовлены довольно устойчивые эмульсии.

Еще большая стабильность может быть достигнута при использовании высокомолекулярных соединений: протеинов, каучука, смол, крахмала и других полисахаридов (например, декстрина, метилцеллюлозы, лигносульфоната), а также синтетических полимеров (поливиниловый спирт и др.). Из-за большого количества гидрофильных и гидрофобных групп каждая молекула полимера адсорбируется на поверхности капли во многих точках и поэтому прочно удерживается.

В эмульсионной полимеризации применяют как анионные, так и неионные эмульгаторы. Среди эмульгаторов анионного типа применяют алкилсульфаты, алкиларилсульфонаты и фосфаты. Многие из них, например, лаурилсульфат натрия, являются мылами. К неионным эмульгаторам относятся некоторые гидрофильные соединения: оксиэтилцеллюлоза, поливиниловый спирт и ряд производных полиоксидиэтилена. Количество поверхностно-активных веществ в типичной смеси для эмульсионной полимеризации составляет 1–5% от массы мономера.

Большое значение при эмульсионной полимеризации имеет качество воды. Как правило, реакцию проводят с использованием деионизи-

рованной (деминерализованной) воды, так как посторонние ионы могут губительно влиять на процесс инициирования и действие эмульгатора.

Для возбуждения эмульсионной полимеризации применяют исключительно инициаторы радикального типа – растворимые в воде либо в мономере, или в обеих фазах. Наиболее широкое распространение получили неорганические пероксиды (персульфаты) и гидропероксиды, а также окислительно-восстановительные иницирующие системы. Специфика эмульсионной полимеризации позволяет использовать окислительно-восстановительные системы, все компоненты которых растворены в воде (например, $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{FeSO}_4$), или такие, в которых компоненты распределены в различных фазах системы. Обычно выбирают системы, которые позволяют вести полимеризацию с высокими скоростями до полного превращения мономера.

В рецептуру систем для эмульсионной полимеризации, кроме мономера, воды, инициатора и эмульгатора, могут входить регуляторы pH, регуляторы молекулярной массы (передатчики цепи), замедлители, модификаторы, антиоксиданты.

При полимеризации малорастворимых в воде мономеров большая часть эмульгатора находится в агрегированном состоянии в виде мицелл, каждая из которых содержит около 10^2 молекул. В мицеллах гидрофильные молекулы мыла ориентированы полярной частью к воде, а углеводородной – внутрь мицелл, вследствие чего внутри последних как бы создается углеводородная фаза, способная растворять часть мономера. Таким образом, при эмульгировании мономера в воде образуется сложная гетерофазная система: низкоконцентрированный водный раствор эмульгатора, в котором взвешены стабилизированные эмульгатором капли мономера (около 10^{16} частиц в 1 м^3), и мицеллы (около 10^{23} частиц в 1 м^3) с растворенным в них мономером.

В зависимости от типа эмульгатора, мономера, инициатора полимеризация может протекать на границе раздела фаз мономер–вода, в мицеллах эмульгатора, содержащих мономер, а также иногда в истинном растворе мономера в воде.

В результате реакции образуются мелкие частицы полимера, стабилизированные слоем эмульгатора и равномерно диспергированные в водной фазе. Эту белую, молочного вида дисперсию называют *латексом*. По окончании реакции латекс готов к употреблению. Его используют в качестве адгезива или как водоземные краски.

Эмульсионную полимеризацию в промышленности чаще всего осуществляют по непрерывной схеме. Лишь при получении малотоннажных полимеров целесообразно использование периодического процесса. Непрерывная схема более производительна и требует меньших трудовых затрат, легко поддается механизации и автоматизации, дает возможность легче устранять ингибирующее действие кислорода воздуха, попадающе-

го в зону реакции с исходными веществами. При непрерывном процессе образуется латекс с меньшими средними размерами частиц и более полидисперсный.

Полимер из латекса может быть выделен несколькими способами. В промышленном масштабе латекс разрушают химическими методами, нагреванием, осаждением под действием центробежных сил, электрическими и другими методами. Обычно используют одновременно несколько методов. Самыми распространенными являются химические методы разрушения эмульсий. Их действие заключается в удалении барьеров, препятствующих коалесценции.

Химические вещества – деэмульгаторы – нейтрализуют действие защитного слоя (чаще всего это электролиты: многовалентные кислоты и соли). Для каждой эмульсии применяется свой деэмульгатор, который оказывает оптимальное действие.

Эмульсионная полимеризация, по сравнению с другими методами проведения реакции полимеризации, имеет ряд существенных преимуществ, которые определили ее широкое применение: 1) продукты эмульсионной полимеризации – синтетические латексы – находят во многих случаях непосредственное применение, что исключает необходимость стадии выделения полимера из реакционной массы; 2) способом эмульсионной полимеризации можно проводить процесс с высокими скоростями, одновременно обеспечивая получение полимера с большой молекулярной массой; 3) скорости иницирования, обрыва и передачи цепи легко регулировать, что определяет возможность проведения реакции с высокими скоростями при относительно низких температурах (0–50°C); 4) использование воды как дисперсионной среды устраняет проблему подбора растворителя и уменьшает пожароопасность процесса; 5) технологическое оформление процесса и внедрение непрерывных методов осуществляются сравнительно просто; 6) возможно получение высококонцентрированных латексов, имеющих сравнительно малую вязкость, что значительно облегчает перемешивание и транспортировку продукта по трубам.

К существенным недостаткам эмульсионной полимеризации относятся необходимость дополнительной операции выделения полимера (в тех случаях, когда целевым продуктом не является латекс); неизбежность загрязнения полимера остатками эмульгатора и другими ингредиентами системы; наличие большого количества сточных вод, требующих очистки.

Эмульсионная полимеризация – основной метод получения полимеров на основе сопряженных диенов. Его широко применяют при получении полимеров или сополимеров стирола, винилацетата, акрилатов, метакрилатов, винилхлорида и др. Этот метод является ведущим в производстве синтетического каучука (например, бутадиен-нитрильного, бутадиен-стирольного каучуков).

1.4. СУСПЕНЗИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

Суспензионная полимеризация (микроблочная, гранульная, бисерная, жемчужная) – полимеризация в каплях мономера, диспергированного в жидкой среде в виде мелких капель, диаметр которых 0,01–0,5 см. Полимеризация осуществляется при непрерывном перемешивании, во время которого капли мономера превращаются в твердые частицы (гранулы). Процесс обычно проводят в водной среде в присутствии эмульгаторов (стабилизаторов эмульсии) – веществ, добавляемых в дисперсионную среду для предотвращения слипания (коалесценции) капель мономера.

При суспензионной полимеризации применяют инициаторы, растворимые в мономере (маслорастворимые), – обычно те же, что и при полимеризации в массе; во многом сходны и основные кинетические закономерности этих двух процессов. Полимеризация происходит в капле мономера. В результате суспензионной полимеризации получается порошкообразный полимер с размером частиц от нескольких мкм до нескольких мм.

Объемные соотношения вода:мономер при суспензионной полимеризации поддерживаются в интервале от 1 до 4. Обычно используют тщательно очищенную от механических примесей и обессоленную (деминерализованную) воду. Высокие требования к воде объясняются тем, что находящиеся в ней примеси загрязняют полимер.

Интенсивность перемешивания при суспензионной полимеризации определяет дисперсность исходной эмульсии мономера и конечной суспензии полимера. От интенсивности перемешивания зависит также теплопередача от реакционной массы к охлаждаемым стенкам полимеризатора. Перемешивание чаще всего осуществляется пропеллерной мешалкой в сочетании с одной или несколькими отбойными перегородками. Оптимальная интенсивность перемешивания определяется отдельно для каждого аппарата, в зависимости от его конструкции и рецептуры реакционной смеси.

Стабилизаторы обеспечивают устойчивость эмульсии мономера в начальной стадии суспензионной полимеризации, предотвращают слипание полимерно-мономерных частиц в середине процесса и выполняют роль стабилизаторов суспензии на заключительной стадии. Кроме того, тип и концентрация эмульгатора (стабилизатора) в дисперсионной среде наряду с интенсивностью перемешивания влияют на дисперсность эмульсии и, следовательно, на размер частиц готового продукта. В качестве стабилизаторов эмульсии широко применяют водорастворимые полимеры: желатин, поливиниловый спирт и его производные, эфиры целлюлозы, сополимеры на основе акриловой, метакриловой, малеиновой кислот и др. Используют также твердые стабилизаторы: нерастворимые в

воде высокодисперсные неорганические соли (карбонаты, фосфаты, сульфаты), гидроксиды магния и алюминия, силикаты, каолин и др. Полимерный стабилизатор адсорбируется на границе раздела фаз, образуя защитный слой, препятствующий коалесценции капель и слипанию полимерно-мономерных частиц.

Стабилизирующее действие защитного слоя обусловлено, главным образом, тем, что он, во-первых, имеет достаточно большую толщину и обладает достаточным сопротивлением деформации и, во-вторых, предельно гидратирован с внешней стороны. Первый (структурно-механический) фактор не допускает непосредственного контакта капель (частиц) при их столкновении, а второй – предотвращает слипание частиц по внешним поверхностям адсорбционного слоя.

Из-за ряда трудностей, главная из которых – неудовлетворительное качество получающегося полимера и коркообразование (налипание полимера на мешалку и стенки реактора) – процесс осуществляют периодическим способом. Коркообразование сильно ухудшает теплопередачу, кроме того, отстающие от стенок корки забивают трубопроводы, запорную арматуру, насосы для перекачки суспензии, ухудшают качество готового полимера. Из-за коркообразования аппараты приходится чистить струей воды под давлением, иногда корки удаляют с помощью растворителей.

По окончании полимеризации из суспензии отгоняют под вакуумом остаточный мономер, в некоторых случаях – с водяным паром. Готовый полимер выделяют из суспензии центрифугированием. Отжаты от воды полимер дополнительно промывают водой для удаления остатков поверхностно-активных веществ или защитных коллоидов и направляют на сушку в барабанные сушилки или сушилки с кипящим слоем. Высушенный полимер направляется на рассев и в емкости для хранения.

Основные преимущества суспензионной полимеризации: 1) легкий отвод выделяющегося при полимеризации тепла, поэтому процесс возможно вести в достаточно узком интервале температур; 2) возможность варьирования в широких пределах размера, а в некоторых случаях и морфологии полимерных гранул.

Недостатки суспензионной полимеризации – необходимость промывки и сушки гранул и возможность загрязнения полимера остатками стабилизатора, наличие загрязненных вод и необходимость их очистки. Суспензионные полимеры обычно содержат значительно меньше примесей, чем полученные эмульсионной полимеризацией.

Суспензионным методом полимеризуют нерастворимые или плохо растворимые в воде мономеры, например, стирол, винилацетат, эфиры акриловой и метакриловой кислот, их смеси с другими мономерами. Наиболее широко суспензионную полимеризацию используют при производстве поливинилхлорида (основной способ получения полимера) и полистирола.

Вопросы для контроля

1. Укажите условия проведения реакции полимеризации в массе.
2. Сравните преимущества и недостатки использования в промышленности полимеризации в массе и в растворе. Какие полимеры можно получить данными способами?
3. Укажите состав эмульгаторов, используемых при эмульсионной полимеризации, и требования к ним.
4. В чем преимущества и недостатки эмульсионной полимеризации? Какие полимеры получают данным способом?
5. В чем сущность суспензионной полимеризации? Какие стабилизаторы применяют при получении полимеров методом суспензионной полимеризации?

2. ТЕХНИЧЕСКИЕ СПОСОБЫ ПРОВЕДЕНИЯ РЕАКЦИИ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ

2.1. ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ В РАСПЛАВЕ

Поликонденсация в расплаве – способ проведения поликонденсации в отсутствие растворителя или разбавителя. Смесь мономеров или олигомеров длительно нагревают при температуре, на $10\text{--}20^\circ$ превышающей температуру плавления образующегося при реакции полимера (выше $200\text{--}300^\circ\text{C}$). Образующийся полимер находится в расплавленном состоянии. Чтобы избежать окисления мономеров, декарбоксилирования и термоокислительной деструкции и других побочных реакций полимеров, процесс проводят вначале в токе инертного газа (чаще всего азота), а затем для удаления побочных продуктов – под вакуумом.

Процесс поликонденсации проходит обычно медленно, так как этот способ используется чаще всего для мономеров с низкой реакционной способностью, некоторому ускорению способствуют высокая температура и использование катализаторов (солей, оксидов и гидроксидов Fe, Pb, Al и др., а также карбоновых кислот).

Для получения полимеров с высокой молекулярной массой необходимо тщательно соблюдать эквимолекулярное соотношение мономеров. Нарушение этого соотношения в процессе может происходить по следующим причинам: 1) разложение функциональных групп одного из мономеров, интенсивно протекающее при высоких температурах (например, декарбоксилирование или окисление); 2) унос части более летучего мономера током инертного газа или его испарение (возгонка) в вакууме. Во избе-

жание этого в начальный период процесса поддерживают минимально необходимую для начала реакции температуру и повышают ее только после того, как основная масса мономеров превращается в олигомеры.

Вязкость расплавов большинства полимеров довольно высока, поэтому взаимное перемещение макромолекул на заключительных стадиях полимеризации в расплаве затруднено, и скорость процесса определяется не столько реакционной способностью функциональных групп, сколько подвижностью концов макромолекул. Из-за длительности процесса и высокой температуры образовавшиеся макромолекулы постоянно участвуют в обменных реакциях.

Поликонденсация в расплаве имеет ряд преимуществ по сравнению с другими способами проведения поликонденсации: 1) обеспечивает возможность применения мономеров с пониженной реакционной способностью; 2) отличается сравнительной простотой технологической схемы; 3) дает высокий выход полимера; 4) позволяет получать полимер высокой степени чистоты; 5) обеспечивает возможность непосредственного использования полученного расплава полимера для формования волокон и пленок.

К недостаткам метода поликонденсации в расплаве относятся: необходимость использования термически устойчивых мономеров, длительность процесса и его проведение при высоких температурах.

Способ поликонденсации в расплаве – практически единственный промышленный способ синтеза алифатических полиамидов и полиэфиров (например, полиамида 6,6 и полиэтилентерефталата). Его осуществляют как по периодической, так и по непрерывной схеме. Периодический процесс проводят в автоклаве, готовый полимер выдавливают из него азотом через обогреваемый вентиль. Непрерывный процесс проводят в U-образном, L-образном или трубчатом аппарате, разделенном на независимые температурные зоны. Последнюю зону аппарата снабжают шнековой мешалкой, которая обеспечивает тщательное перемешивание расплава и выдавливает его через фильеру в виде моноволокна, жгута или пленки. Трубчатый аппарат не нуждается в мешалке, так как процесс в нем проходит в тонком слое. Расплав в этом случае выдавливается из последней зоны аппарата шестеренчатым насосом.

2.2. ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ В РАСТВОРЕ

Поликонденсация в растворе – способ проведения поликонденсации, при котором мономеры находятся в одной жидкой фазе в растворенном состоянии.

Известны следующие варианты поликонденсации в растворе: 1) мономеры и полимер полностью растворимы в реакционной среде; 2) мономеры и полимер частично растворимы в реакционной среде;

3) мономеры полностью растворимы в реакционной среде, а образующийся полимер нерастворим и выпадает из раствора; 4) мономеры частично (до 50%) растворимы в реакционной среде, в которой полностью растворим образующийся полимер.

Наиболее благоприятные условия для получения полимера с высокой молекулярной массой создаются в том случае, когда мономеры и полимер полностью растворимы в реакционной среде. Однако для многих реакционных систем трудно подобрать такой растворитель. Часто используют смесь растворителей, в которой растворимость мономеров и полимеров выше, чем в каждом из отдельных ее компонентов.

Поликонденсация в растворе обладает рядом особенностей и преимуществ, отличающих ее от других способов проведения поликонденсации: 1) возможно осуществление процесса в относительно мягких условиях, что особенно существенно при получении высокоплавких полимеров, когда высокая температура в расплаве может вызвать деструкцию мономеров и полимеров; 2) обеспечивается хорошая теплопередача, что особенно важно для экзотермических реакций; 3) облегчен вывод из сферы реакции низкомолекулярного продукта (азеотропная отгонка с растворителем); 4) растворитель иногда выполняет функции катализатора реакции; 5) мономеры смешиваются быстро, что ведет к уменьшению доли побочных реакций и способствует соблюдению правила эквивалентности функциональных групп; 6) полученные в результате полимеры можно непосредственно использовать для изготовления волокон и пленок.

Технологические особенности проведения обратимой (равновесной) поликонденсации в растворе заключаются в следующем:

1) низкомолекулярный продукт реакции удаляют, как правило, путем отгонки из сферы реакции; 2) применяют растворители, температура кипения которых выше температуры кипения низкомолекулярных продуктов реакции; 3) в ряде случаев для удаления низкомолекулярного продукта используют азеотропную смесь его с растворителем, температура кипения которой ниже температуры кипения применяемого растворителя; 4) применяют растворители, в которых хорошо растворяются образующиеся полимеры и плохо – низкомолекулярные продукты реакции; 5) процесс осуществляют при 100–200°C и поступлении свежего растворителя взамен отогнанного вместе с низкомолекулярным продуктом.

В промышленности обратимая поликонденсация в растворе применяется редко. Первая стадия промышленного производства ненасыщенных полиэфиров, алкидных смол и полиэтилентерефалата представляет собой разновидность поликонденсации в растворе, когда растворителем служит один из мономеров (например гликоль), взятый в избытке. Процесс проводят в автоклаве с мешалкой, снабженном обратным холодильником для конденсации высококипящих реагентов реакционной смеси и прямым холодильником для удаления паров воды (гликоля), а

также приспособлением для ввода инертного газа. Реактор обогревается высокотемпературным теплоносителем.

Существует разновидность поликонденсации в растворе – так называемая осадительная поликонденсация, при которой реакция сдвигается в сторону образования полимера, вследствие его выпадения из раствора.

Необратимую поликонденсацию в растворе подразделяют на высокотемпературную (процесс проводят при температуре выше 100°C) и низкотемпературную (ниже 100°C). При высокотемпературной поликонденсации требуется медленное нагревание реакционной смеси до рабочей температуры, так как быстрый ее подъем может привести к потере части мономера (например, вследствие возгонки) и нарушению эквимолекулярного соотношения мономеров. Для предотвращения окислительной деструкции реагентов процесс проводят в токе инертного газа (азот, аргон). Осуществление низкотемпературной поликонденсации в растворе, как правило, не требует принятия специальных мер предосторожности.

В промышленности необратимую поликонденсацию в растворе используют в производстве поликарбонатов, полиарилатов, некоторых полиамидов и др. Для этой цели применяют автоклавы с мешалкой и обратным холодильником, снабженные вводом инертного газа и, при необходимости, вводом газообразного мономера. Автоклав снабжен рубашкой, которую используют для обогрева или охлаждения.

2.3. МЕЖФАЗНАЯ ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ

Межфазная поликонденсация (поликонденсация на границе раздела двух фаз) – реакция, протекающая на границе раздела двух несмешивающихся жидкостей или жидкости и газа. Межфазная поликонденсация – гетерогенный, необратимый процесс, скорость которого лимитируется скоростью диффузии реагентов. Наиболее подробно изучен процесс на границе раздела двух несмешивающихся жидкостей.

Для проведения этого типа реакции мономеры растворяют раздельно в двух несмешивающихся жидкостях (фазах). Например, при получении полиамидов или полиэфиров в качестве одной из жидкостей, как правило, применяют воду, в которой растворяется соответственно диамин или бисфенол. Другой жидкостью служит органический растворитель, химически инертный к исходным реагентам (например, бензол, хлороформ или четыреххлористый углерод), в котором растворяют дихлорангидрид дикарбоновой кислоты. При контакте указанных растворов мгновенно образуется полимер.

При синтезе полиамидов или полиуретанов в лабораторных условиях на границе раздела фаз образуется тонкая пленка, удаление которой немедленно приводит к образованию новой пленки. Таким образом, полимер может непрерывно удаляться из зоны реакции до полного исчезно-

нения мономеров. В других случаях пленка недостаточно прочная и поэтому ее нельзя удалять из сферы реакции.

В реальных условиях для более полного контакта реагирующих веществ два раствора тщательно и быстро перемешивают с получением эмульсии, имеющей высокое отношение поверхности к объему частиц, что позволяет достичь высоких скоростей реакции и высоких степеней полимеризации образующегося полимера. По мере образования полимер выпадает в осадок, а при быстром перемешивании образует суспензию. Полимер выделяют из суспензии и промывают для удаления оставшихся реагентов.

Для проведения межфазной поликонденсации применяются мономеры с высокой реакционной способностью (дихлорангидриды дикарбоновых кислот, диамины и бисфенолы), так как время контакта мономеров при этом способе значительно меньше, чем при других способах поликонденсации. Высокая реакционная способность мономеров позволяет осуществлять реакцию при низких температурах, при которых побочные реакции практически не идут. При этом способе поликонденсации допустимо наличие в реакционной среде инертных примесей, которые действуют как разбавители и не вступают во взаимодействие с мономерами. Такими примесями являются, например, в диамине вода и минеральные соли нейтрального характера, в дихлорангидриде дикарбоновой кислоты – органические растворители.

Для достижения максимальных значений молекулярной массы и выхода полимера необходимо соблюдение принципа эквимолекулярности мономеров.

Реакцию обычно проводят при комнатной температуре, повышение температуры реакции, как правило, приводит к уменьшению выхода и молекулярной массы образующегося полимера.

Использование эмульгаторов способствует увеличению поверхности раздела фаз, что приводит к повышению выхода полимера, в некоторых случаях к увеличению молекулярной массы полимера.

Одно из условий успешного проведения процесса – наличие в реакционной среде акцепторов веществ, выделяющихся в ходе реакции (обычно выделяется хлористый водород). Наилучшие акцепторы хлористого водорода – сильные основания (например, NaOH , KOH); при этом молярное соотношение акцептор : дихлорангидрид должно составлять 2:1. Возможно применение и слабых оснований, например Na_2CO_3 , но при этом соотношение карбонат натрия : исходный реагент должно быть 4:1.

Синтез полимеров методом межфазной поликонденсации обычно сопровождается побочными реакциями, из которых наиболее важны образование циклов и гидролиз исходных реагентов.

Применение метода межфазной поликонденсации в промышленности ограничено необходимостью использования дорогостоящих мономеров.

ров с высокой реакционной способностью (например, дихлорангидридов дикарбоновых кислот), большими объемами фаз и затратами на регенерацию органического растворителя. Этот метод поликонденсации целесообразно использовать для получения продуктов, синтез которых другими методами затруднен, например, высокоплавких полимеров, высокодисперсных полимерных порошков, полимеров из термически нестойких мономеров.

2.4. ТВЕРДОФАЗНАЯ ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ

Твердофазная поликонденсация – поликонденсация мономеров, находящихся в кристаллическом или стеклообразном состоянии. Поликонденсация в твердой фазе осуществляется путем длительного нагревания твердых реагентов при 150–400⁰С в инертной атмосфере (в токе инертного газа или в вакууме) для предотвращения термоокислительной деструкции образующегося полимера. Молекулы мономера должны обладать подвижностью, которая приобретает ими при нагревании до температуры, близкой к температуре плавления. Реакция носит автокаталитический характер, характеризуется большой энергией активации и очень высоким температурным коэффициентом. Наиболее подробно поликонденсация в твердой фазе изучена на примере полиамидирования алифатических ω -аминокислот. Реакция протекает в узкой области температур, на 5–20⁰С ниже температур плавления кислот.

Процессы, протекающие исключительно в твердой фазе, в промышленности не применяются. Однако широко применяются такие процессы, в которых первая стадия реакции происходит в растворе или расплаве. Образовавшийся при этом олигомер подвергается затем дальнейшей обработке (нагревание, введение отвердителя, катализатора или инициатора химической реакции), превращаясь в конечный продукт, причем последняя стадия протекает в твердой фазе. К такому виду поликонденсации в твердой фазе относится трехмерная поликонденсация, широко применяемая для получения фенолоформальдегидных, карбамидоформальдегидных, глифталевых и других полимеров. Для протекания трехмерной поликонденсации, в результате которой получают полимеры пространственной сетчатой структуры, необходимо, чтобы один из типов применяемых мономеров имел функциональность больше двух. В этом случае рост макромолекул происходит во всех направлениях и заканчивается образованием трехмерного пространственного полимера. Такие реакции происходят при отверждении олигомеров в процессе переработки материалов в изделия и при склеивании, а также при формировании (высыхании) лакокрасочных покрытий.

Вопросы для контроля

1. В чем особенности проведения реакции поликонденсации в расплаве и в растворе? Укажите разновидности поликонденсации в растворе.
2. Каковы требования к мономерам, используемым при проведении межфазной поликонденсации?
3. Каково строение полимеров, получаемых в результате твердофазной поликонденсации?

3. ПОЛИМЕРЫ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ АЛИФАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Полимеры, получаемые из олефинов – ненасыщенных (непредельных) мономеров, молекулы которых состоят только из углерода и водорода (этилен, пропилен, бутиден, изобутилен и др.), с общей формулой C_nH_{2n} , называются полиолефинами. Среди полиолефинов наиболее широко распространены полиэтилен (ПЭ), полипропилен (ПП) и их сополимеры. По объему производства полиолефины в мировом объеме выпуска пластмасс занимают первое место.

3.1. ПОЛИЭТИЛЕН И ПОЛИПРОПИЛЕН

Впервые в промышленности полиэтилен (ПЭ) был получен в 1937 г. в Англии полимеризацией этилена в конденсированной газовой фазе при высоком давлении в присутствии кислорода – полиэтилен высокого давления (ПЭВД) или полиэтилен низкой плотности (ПЭНП). Сложность процесса производства ПЭ этим способом в том, что для полимеризации этилена требуется аппаратура, выдерживающая большое давление (до 300 МПа), возникает необходимость в многократной циркуляции этилена в реакционной системе из-за невысокой степени конверсии и т.д. Эти обстоятельства заставили ученых искать новые способы получения ПЭ.

В 50-х годах XX в., благодаря разработке и применению комплексных металлорганических катализаторов (катализаторов Циглера), была осуществлена полимеризация этилена при низком давлении (до 0,6 МПа) в среде жидких углеводородов и получен полиэтилен низкого давления (ПЭНД) или полиэтилен высокой плотности (ПЭВП). Этим способом был получен также стереорегулярный полипропилен. Способ полимеризации этилена при низком давлении проще в аппаратном оформлении и дает более высокую конверсию, чем при высоком давлении, но необходимость отмычки полимера от катализатора и отделения от жидкой фазы значительно усложняет и удорожает процесс.

Несколько позднее фирма "Phillips Petroleum" разработала новый тип катализатора для полимеризации этилена при среднем давлении (ПЭСД или полиэтилен высокой плотности – ПЭВП). Этот катализатор состоит из оксидов металлов переменной валентности, например оксидов хрома, нанесенных на алюмосиликат. Процесс также происходит в среде жидких углеводородов и требует отделения полимера от жидкой фазы.

В 60-х годах XX в. велись интенсивные исследования с целью разработки более активных катализаторов, применение которых позволило бы понизить концентрацию катализатора настолько, чтобы он не влиял на свойства ПЭ. В этом случае отпала бы необходимость в технологически наиболее сложной стадии – отмывке катализатора. В результате исследований были синтезированы высокоактивные катализаторы («суперкатализаторы»), применение которых позволило осуществить в 70-х годах получение ПЭ принципиально новым способом – газофазной полимеризацией этилена при низком давлении (около 2 МПа) в псевдоожигенном слое. Этот способ, по сравнению с полимеризацией в массе при высоком давлении и суспензионной полимеризацией при низком давлении, значительно проще в аппаратном оформлении, не требует отмывки катализатора и позволяет получать ПЭ как высокой, так и низкой плотности.

Последние несколько лет все международные концерны, производящие полиолефины, заняты разработкой нового типа катализаторов – металлоценов. Эти катализаторы позволяют тончайшим образом регулировать молекулярную структуру полиолефинов. Появляются новые свойства у полимеров, расширяются области их применения. Уже есть предприятия, производящие полиэтилен на этих катализаторах.

В настоящее время основными промышленными способами получения ПЭ являются:

полимеризация этилена в массе при высоком давлении (110–300 МПа) и температуре 160–300°С;

суспензионная полимеризация при низком давлении (0,2–0,5 МПа) и температуре 70–80°С;

полимеризация этилена в растворе при среднем давлении (3,5–4 МПа) и температуре 130–160°С;

газофазная полимеризация этилена в псевдоожигенном слое при давлении около 2 МПа и температуре около 100°С.

Все способы обеспечивают получение технически ценных продуктов. Однако полимеры различаются по свойствам и, следовательно, по режимам переработки в изделия и качеству изделий. По технико-экономическим показателям все способы примерно одинаковы, выбор основывается на возможности способа синтеза обеспечить необходимый ассортимент и качество ПЭ.

Следует ожидать, что все способы синтеза будут развиваться в ближайшие десятилетия, так как в мировой практике не имеется достаточных предпосылок для разработки принципиально новых способов синтеза ПЭ.

Полипропилен впервые был получен в Италии на фирме "Montecatini" в 1955 г. с использованием комплексных металлоорганических катализаторов Циглера–Натта в среде бензина. Полипропилен, выпускаемый промышленностью, представляет собой смесь макромолекул различных структур (изо-, синдио- и атактических), соотношение между которыми зависит от условий процесса. Наибольший промышленный интерес представляет ПП с молекулярной массой 80–200 тыс. и содержанием изотактической части 80–95%.

Полипропилен обычно получают суспензионной полимеризацией пропилена в среде жидких углеводородов (септан и др.) при низком и среднем давлении (1–4 МПа) и температуре не выше 70–80 °С, а также способом газовой полимеризации в псевдоожигенном слое.

3.1.1. Сырье для получения полиэтилена и полипропилена

Источниками олефинов являются нефть и природные газы.

Для производства полиэтилена, полипропилена и их сополимеров используются следующие виды сырья.

Этилен $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$ – основное сырье для получения полиэтилена. Это бесцветный газ со слабым запахом, горючий и взрывоопасный, с температурой кипения минус 103,8°С, температурой плавления минус 169,5°С, плотностью 1260 кг/м³ (при 20°С). Этилен растворим в спирте, эфире, дихлорэтано, плохо растворяется в воде. Температура самовоспламенения этилена в смеси с воздухом 546°С.

Этилен оказывает наркотическое действие на организм человека. При концентрации этилена в воздухе 25 об.% он оказывает анестезирующее действие, а при концентрации 40% и выше приводит к потере сознания.

В промышленности этилен получают пиролизом газов (этана, пропана, бутана) или жидких нефтепродуктов при температуре 780–830°С. Пиролизный газ представляет собой смесь этилена, пропилена, водорода, метана, этана, пропана, углеводородов с большим числом атомов углерода.

Кроме указанных углеводородов пиролизный газ содержит воду, сероводород и другие сернистые соединения, диоксид углерода, кислород и соединения ряда ацетиленов. Этилен и пропилен получают делением пиролизного газа на установке газоразделения. После выделения олефинов жидкие продукты пиролиза (пироконденсат) используют для получения ароматических и диеновых углеводородов.

Этилен содержит примеси, которые по их влиянию на процесс полимеризации можно разделить на активные и инертные. Инертные примеси (*этан, пропан* и др.) лишь разбавляют этилен. Активные примеси могут инициировать полимеризацию (*кислород*), обрывать растущие цепи макромолекул полимера (*водород, сероводород*), приводить к сшивке макромолекул полимера (*ацетилен*) и получению сополимеров (*пропилен, бутилен*). Поэтому этилен, полученный на установке газоразделения, подвергают тщательной очистке. Практически для получения ПЭ применяют этилен с чистотой не ниже 99,9 об.%. Плохо очищенный этилен полимеризуется медленно и молекулярная масса полимера тем ниже, чем больше примесей в мономере. Предельно допустимые концентрации активных примесей в рабочем газе должны быть минимальными: например, кислорода – не более 0,0005 об.%, ацетилена – не более 0,005 об.%.

Пропилен $\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{CH}_3$ – основное сырье для получения полипропилена. Это бесцветный газ со слабым, характерным для олефинов, запахом, с температурой кипения минус 47,7⁰С, температурой плавления минус 187,7⁰С, плотностью 1915 кг/м³. Температура самовоспламенения в смеси с воздухом 410⁰С. Пропилен растворим в спирте, углеводородах, например в н-гептане, низкооктановых фракциях бензина. Взрывоопасная концентрация с воздухом 2,2–10,3 об.%.

На организм человека пропилен оказывает слабое наркотическое действие, при концентрации 15 и 40 об.% в воздухе вызывает потерю сознания через 30 мин и 30 с соответственно.

Пропилен получают при пиролизе газообразных или жидких углеводородов одновременно с получением этилена. Выход пропилена в зависимости от режима пиролиза составляет от 30 до 60 об.% от количества получаемого этилена. Для полимеризации используется пропилен высшего сорта с содержанием пропилена не ниже 99,8 об.%. К пропилену также предъявляются требования по предельно допустимым концентрациям активных примесей (этилена, ацетилена, бутадиена и др.). Повышение содержания примесей приводит к резкому снижению скорости полимеризации и способствует прохождению побочных реакций.

В качестве вспомогательного сырья применяют сомомеры (пропилен, бутен-1, метил-4-пентен-1, винилацетат и др.) для получения сополимеров, модифицирующие добавки (пропан, водород) для регулирования молекулярной массы, инициаторы, катализаторы, растворители и другие добавки.

Инициаторами полимеризации этилена являются кислород и различные органические пероксиды (пероксид ди-трет-бутила, пероксид лаурила, третичный бутилпербензоат и др.). Органические пероксиды растворяются в парафиновом или других специальных сортах масел.

Катализаторами полимеризации этилена являются хлориды металлов переменной валентности (тетрахлорид титана), хроморганические

соединения (бис-трифенилсилилхромат (силилхромат), дициклопентадиенилхром (хромоцен) и др. В качестве носителя катализатора при полимеризации олефинов в псевдооживленном слое применяется диоксид кремния SiO_2 .

Для активизации каталитических комплексов применяются *сокатализаторы* (активаторы) – органические соединения алюминия, цинка, бора, магния и других металлов.

Растворители (бензин, гептан, изопентан и др.) применяются в качестве среды для полимеризации и сополимеризации и при изготовлении каталитических комплексов.

Азот – инертный газ, применяемый для обеспечения безопасности работы в пожарном отношении. Содержание в азоте основного вещества должно быть не менее 99,9 об.%, кислорода не более 0,1 об.%. Содержание влаги характеризуется точкой росы, которая не должна быть выше -60°C .

Термо- и светостабилизаторы (топанол ОС, сантонокс Р, диафен НН, бензон ОА, сажа марки ДГ–100 и др.) применяются при всех способах производства полиэтилена и полипропилена, для предотвращения деструкции полимера под действием повышенной температуры, механического воздействия (при переработке полимеров в изделия) и света (при эксплуатации изделий).

3.1.2. Физико-химические основы синтеза полиэтилена и полипропилена

Полимеризация этилена осуществляется по радикальному и ионно-координационному механизму.

Реакция полимеризации этилена в массе при высоком давлении протекает по радикальному механизму. В качестве инициаторов используют кислород или органические пероксиды.

Взаимодействие кислорода с этиленом приводит к образованию пероксидов, которые под действием высокой температуры распадаются с образованием бирадикалов. При взаимодействии бирадикалов с молекулами этилена образуются монорадикалы, инициирующие реакцию полимеризации этилена.

Использование в качестве инициаторов органических пероксидов также приводит к образованию свободных радикалов, которые, реагируя с молекулами этилена, образуют активные центры.

Под действием свободных радикалов и повышенной температуры молекулы этилена приобретают необходимую энергию активации, в результате чего они становятся способными присоединять новые молекулы мономера, передавая им энергию активации и начиная, таким образом, рост цепи полимера.

Обрыв цепи происходит по реакции рекомбинации и диспропорционирования макрорадикалов или по реакции передачи цепи. В качестве агента передачи используют пропан. Изменением его количества регулируют молекулярную массу полимера.

Перенос цепи также может осуществляться на полимер, при этом в цепи макромолекулы образуются активные центры. Образовавшиеся активные центры способны инициировать реакцию полимеризации мономера, в результате чего получаются боковые ответвления – метильные, этильные, пропильные, бутильные группы и более длинные цепи.

Боковые короткие ответвления препятствуют плотной упаковке цепей макромолекул, длинные же ответвления располагаются параллельно основной цепи и не влияют на плотность упаковки. ПЭ, полученный радикальной полимеризацией, имеет 15–25 ответвлений на 1000 атомов углерода цепи. Следовательно, при радикальном механизме полимеризации получается разветвленный полиэтилен низкой плотности (ПЭНП).

В целом структура макромолекул полиэтилена определяется соотношением вышеперечисленных реакций, скорость протекания которых зависит от давления, температуры и концентрации пропана.

Процессы суспензионной полимеризации этилена или пропилена при низком давлении или газофазной полимеризации этих мономеров в псевдооживленном слое протекают по ионно-координационному механизму.

Для активации молекул этилена или пропилена при суспензионной полимеризации применяется каталитический комплекс, образованный в результате взаимодействия триэтилалюминия (чаще диэтилалюминийхлорида) и четыреххлористого или треххлористого титана (катализатор Циглера–Натта). Молекулы мономера присоединяются к каталитическому комплексу $[\text{TiCl}_3 + \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}]$, образуя растущую цепь полимера путем внедрения мономера между атомами алюминия и алкилом.

Обрыв цепи происходит за счет регенерации активного центра вследствие передачи цепи на водород или мономер.

Полимеризация этилена по ионно–координационному механизму приводит к образованию полиэтилена и полипропилена с менее разветвленной структурой макромолекул (3–6 ответвлений на 1000 атомов углерода) и с большей степенью кристалличности, чем по радикальному механизму.

На характер процесса, структуру образовавшихся макромолекул и свойства полимеров большое влияние оказывает соотношение компонентов каталитического комплекса, которое определяет его активность и стереоспецифичность. Например, при получении полиэтилена с увеличением содержания катализатора четыреххлористого титана возрастает скорость полимеризации, повышается степень конверсии мономера, но уменьшается молекулярная масса полимера.

Катализаторы Циглера–Натта, называемые иногда катализаторами первого поколения, имеют ограниченную каталитическую активность, что объясняет необходимость использования довольно большого количества катализатора для получения полимера. Остатки катализатора, находящиеся в полимере, уменьшают стойкость его к старению, которая выражается в пожелтении, растрескивании, снижении механической прочности. Поэтому остатки катализатора необходимо удалять из полимера, что приводит к усложнению технологической схемы процесса производства.

Процесс газофазной полимеризации и сополимеризации этилена, пропилена и других олефинов в псевдоожигенном слое происходит в присутствии небольших количеств сверхактивных катализаторов (суперкатализаторов). Полиолефины, полученные этим способом, содержат незначительные количества остатков катализаторов, которые практически не ухудшают свойства полимера. В качестве катализаторов используют хлориды ванадия и циркония, оксихлориды титана и ванадия и др., а также хромоорганические соединения (силilhромат, хромоцен). В качестве сокатализаторов применяют различные металлорганические соединения: алюминийорганические (триметилалюминий, триэтилалюминий и др.), магнийорганические (дибутилмагний, этилмагний), цинкорганические (диэтилцинк), борорганические (триэтилбор) и др. Для регулирования молекулярной массы полимеров используют водород.

Катализаторы и сокатализаторы при взаимодействии образуют высокоактивные каталитические комплексы (*несколько граммов активированного катализатора достаточно, чтобы получить несколько сотен килограммов полимера*).

Путем изменения состава каталитического комплекса и статистической сополимеризации этилена с другими олефинами (пропилен, бутен-1, метил-4-пентен-1) может быть получен ПЭ с плотностью от 910 до 965 кг/м³, т.е. низкой (910–935 кг/м³), средней (935–945 кг/м³) и высокой (945–965 кг/м³) плотностью. При этом содержание сомономеров (например бутена-1) в сополимере может составлять от 2–3 до 12 мас. %.

Появившиеся в последние годы новые катализаторы полимеризации, называемые металлоценами (Мц), создали возможность получения пластиков с новыми физическими свойствами. Исследуются и применяются много типов таких катализаторов, поэтому термин «металлоцен» заменяется на более широкий – «Single-site», т.е. катализаторы с единым центром полимеризации на металле в отличие от традиционно применяемых (катализаторов Циглера–Натта, хромовых, ванадиевых), имеющих несколько центров полимеризации. Атом металла, являющийся каталитически активным центром, обычно находится в закрытом объеме, и доступ к нему мономеров происходит по единственному пути, что способствует образованию полимеров однородной структуры, отличающихся по-

вышенной прочностью, жесткостью, прозрачностью и легкостью. При этом возможна реализация более дешевой технологии производства. В состав металлоценовых катализаторов, как правило, входят три компонента: металлоорганический комплекс, сокатализатор и носитель. Металлоорганический комплекс включает переходные металлы в сочетании с различными органическими заместителями. В качестве сокатализаторов используются оксиды алюминия и фторированные органоборатные смеси. Активность таких катализаторов в 2–5 раз превышает активность типичных катализаторов Циглера-Натта. Создан ряд модификаций подобных катализаторов, более совершенных, позволяющих расширить круг мономеров, применяемых для полимеризации.

Полиэтилен, полученный на металлоценовых катализаторах, используется в основном для производства пленки, а полипропилен – волокна. Пленка отличается высокой стойкостью к проколу и прочностью при растяжении, высокой газопроницаемостью по отношению к кислороду и диоксиду углерода, что делает ее идеально пригодной для упаковки пищевых продуктов, в частности овощей. Пленка устойчива к действию низких температур, что позволяет использовать ее в медицине, где многие медицинские препараты хранятся при низкой температуре.

Согласно прогнозам мировое потребление металлоценового линейного ПЭНП будет расти ежегодно на 20–30%, в то время как для стандартного ПЭНП этот показатель не превысит 7%.

Предполагается, что будут происходить также увеличение потребления металлоценового полипропилена и замена полипропиленом более дорогих конструкционных пластиков, применяемых в автомобильной промышленности. Мц-полипропилен с улучшенными барьерными свойствами и прозрачностью может заменить полиэтилентерефталат в области бутылочной тары и полистирол в некоторых видах упаковки.

3.2. ПРОИЗВОДСТВО ПОЛИЭТИЛЕНА В МАССЕ ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ

Для получения ПЭ с высокой молекулярной массой и плотностью полимеризацию проводят при высоких давлениях, поэтому необходимо применение толстостенных аппаратов. Для обеспечения максимальных скоростей процесса полимеризацию проводят при максимально допустимых температурах, верхний допустимый предел зависит от рабочих давлений и ограничен условиями взрывобезопасности.

Для проведения реакции полимеризации применяют два типа реакторов: *трубчатые реакторы идеального вытеснения и автоклавы с мешалкой*. При проведении реакции полимеризации в трубчатых реакторах в качестве инициатора используется кислород, а в автоклавах – органические пероксиды.

Интенсификация процесса производства полиэтилена при высоком давлении осуществляется путем увеличения единичной мощности реакторов, что, однако, затруднено из-за необходимости отвода большого количества тепла экзотермической реакции полимеризации этилена в аппаратах с толстыми стенками и ограниченной поверхностью теплообмена. Благодаря разработке и применению новых конструкций аппаратов и способов отвода тепла производительность трубчатых реакторов возрастает.

3.2.1. Получение полиэтилена в трубчатом реакторе

Процесс получения ПЭ протекает по непрерывной схеме и состоит из стадий смешения свежего этилена с возвратным газом и инициатором, двухступенчатого сжатия газа, полимеризации этилена, разделения полиэтилена и непрореагировавшего этилена, грануляции и конфекционирования полиэтилена (рис 1.).

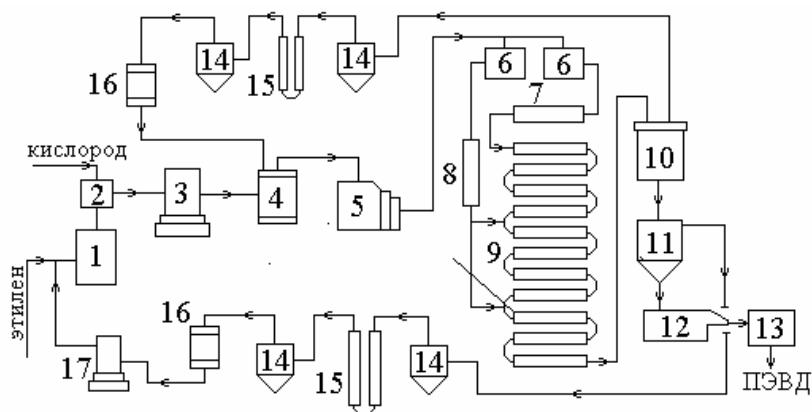


Рис. 1. Технологическая схема процесса производства полиэтилена при высоком давлении:

- 1 – смеситель этилена НД; 2 – ресивер; 3 – компрессор первого каскада;
- 4 – смеситель этилена ВД; 5 – компрессор второго каскада; 6 – буферные емкости; 7 – подогреватель; 8 – холодильник; 9 – трубчатый реактор;
- 10 – отделитель ВД; 11 – отделитель НД; 12 – экструдер-гранулятор;
- 13 – вибросито; 14 – циклон; 15 – холодильник; 16 – фильтр;
- 17 – компрессор предварительного сжатия

Свежий этилен с чистотой не менее 99,9 об.%, поступающий из цеха газоразделения под давлением 0,8–1,1 МПа, смешивается в смесителе низкого давления (НД) с возвратным этиленом низкого давления, не

вступившим в реакцию полимеризации и сжатым до давления свежего этилена компрессором предварительного сжатия. Свежий этилен постоянно контролируется на содержание в нем кислорода, ацетилена и других углеводородных примесей.

Смесь газов поступает в ресивер, куда определенными дозами подается инициатор. Количество вводимого кислорода должно строго контролироваться, так как при определенной концентрации кислорода этилен разлагается со взрывом на углерод, водород и метан. Так, при 200 МПа и 165⁰С разложение происходит уже при содержании 0,075% кислорода в этилене.

Из ресивера газ поступает в трехступенчатый компрессор первого каскада, где сжимается до давления 25–27 МПа. При сжатии газ нагревается.

Для охлаждения газа после каждой ступени сжатия и отделения масла, просачивающегося через поршневые уплотнения компрессора, этилен пропускается через холодильники и сепараторы-маслоотделители. Сжатый до 25–27 МПа и охлажденный до 20–40⁰С этилен поступает в смеситель высокого давления (ВД), где смешивается с возвратным газом высокого давления. Туда же подается необходимое количество модификатора пропана (регулятора молекулярной массы), после чего смесь газов поступает в двухступенчатый компрессор второго каскада, повышающий давление до 245–300 МПа. Компрессор второго каскада также оборудован холодильниками и сепараторами-маслоотделителями.

После второй ступени сжатия этилен с температурой 100⁰С, содержащий кислород и модификатор, поступает на полимеризацию двумя потоками через буферные емкости, сглаживающие пульсацию давления. Один поток, проходя через подогреватель, нагревается до 150–180⁰С и поступает в начало трубчатого реактора (в установках старой конструкции подогрев газа производится в реакторе). Другой поток, охлажденный в холодильнике до температуры 25–40⁰С, вводится в нескольких точках по длине реактора.

Параметры процесса полимеризации этилена в реакторе, в зависимости от производимой марки ПЭ, могут быть следующими:

Температура, ⁰С. 275–300.

Давление, МПа 160–300.

Концентрация пропана, мас.% 0,2–8,5.

Концентрация кислорода, об.% 0,002–0,008.

Трубчатый реактор типа «труба в трубе» производительностью 60–75 тыс. т в год состоит из прямых отрезков толстостенных труб (около 30 шт.), соединенных между собой ретурбендами (коленами). Трубы и ретурбенды изготовлены из специальных жароупорных сталей и оборудованы

дованы рубашками для циркуляции воды. Рубашки соединены между собой последовательно. Длина реактора 1000 м при внутреннем диаметре 0,049 м. Количество теплоты, отводимое с помощью рубашки, сравнительно невелико, так как коэффициент теплопроводности мал, толщина стенок реактора большая, поверхность реактора невелика и лимитируется конструктивными размерами.

Реакция полимеризации этилена сильно экзотермична. При получении полиэтилена выделяется тепло 96,4 кДж/моль. Поэтому регулирование температуры процесса и отвод выделяющегося при реакции тепла представляет важную проблему. В зоне реакции часть избыточной теплоты отводится перегретой водой путем теплопередачи через стенки реактора. Для улучшения теплопередачи в реакторе во время процесса полимеризации периодически снижают давление до 30 МПа для срыва пленки полиэтилена, образующейся на внутренних стенках трубы.

Другая часть избыточной теплоты снимается при введении холодного этилена в разных точках по длине реактора (трубчатый реактор может иметь три зоны, в каждую из которых подается свежий этилен), при этом увеличивается степень конверсии этилена. Количество холодного этилена, подаваемого через боковые вводы, регулируется автоматически в зависимости от перепада температур до и после точки ввода или путем установки задания на датчике расхода.

Необходимо строго контролировать температуру в реакторе. Она не должна превышать заданную, в противном случае может произойти разложение этилена на метан, углерод и водород. Эта реакция происходит с большой скоростью и приводит к резкому повышению температуры и давления. Для предотвращения аварии реактор снабжен аварийными клапанами, которые открываются при резком повышении давления выше установленной нормы. Давление в реакторе в процессе полимеризации этилена регулируется путем изменения степени открытия «клапана Фишера», находящегося в конце реактора.

Среднее время пребывания этилена в реакторе за один проход составляет 70–100 с. Степень конверсии этилена за один проход через трубчатый реактор составляет от 15 до 30% в зависимости от технологических параметров процесса (в однозонном реакторе 15–17%, в двухзонном 21–24%, в трехзонном 26–30%). Степень конверсии повышается при введении этилена, содержащего инициатор, в нескольких точках реактора. Суммарная степень конверсии равняется 95–98%.

Перед выходом из реактора в конце третьей зоны имеется продуктовый холодильник, в котором реакционная масса охлаждается до 200–250⁰С, дросселируется через «клапан Фишера» до давления 22–32 МПа и поступает в отделитель высокого давления, где отделяется часть не вступившего в реакцию этилена. Из отделителя ВД этилен воз-

вращается через циклон, фильтр и холодильник в смеситель ВД, а расплавленный ПЭ подается в отделитель низкого давления, в котором давление снижается до 0,5–1,1 МПа. Отделяющийся здесь этилен поступает далее на охлаждение, очистку и предварительное сжатие до давления 0,9–1,7 МПа и смешивается со свежим этиленом в смесителе НД в системе рецикла низкого давления. Из отделителя НД расплавленный ПЭ поступает в экструдер-гранулятор. Туда же дозируются смесь стабилизаторов (фенил- α -нафтиламин и дифенил- n -фенилендиамин) и другие добавки.

В экструдере перед фильерой непрерывно отбираются пробы расплавленного ПЭ для автоматического контроля показателя текучести расплава (ПТР) и плотности полимера. (*Показатель текучести расплава – величина, зависящая от молекулярной массы полимера и определяемая количеством ПЭ, проходящим в течение 10 мин при 190°С через стандартный капилляр диаметром 2,095 мм и длиной 8 мм под нагрузкой 21,6 Н (2,16 кгс). В зависимости от марки нагрузка для определения ПТР может составлять 2,16 кгс или 5 кгс, это указывается при характеристике свойств полимера.*) Чем выше молекулярная масса полимера, тем меньше текучесть расплава. Варьируя параметры процесса полимеризации, получают широкий марочный ассортимент ПЭ с показателем текучести расплава от 0,2 до 20 г/10 мин и плотностью 910–935 кг/м³.

Полиэтилен выдавливается через фильеру экструдера в виде жгутов и поступает на грануляцию. Для быстрого охлаждения и предотвращения слипания гранул грануляция ПЭ осуществляется в подводном грануляторе, где жгуты полимера режутся быстро вращающимся (до 17 об/с) многолезвийным ножом. Гранулы вместе с конденсатом поступают в отделитель конденсата, затем на центрифугу, где происходит их обезвоживание, на вибросито для отделения некондиционного по размерам гранул продукта, после чего готовый продукт определенной базовой марки подвергается анализу и передается в цех конфекционирования. (*Базовая марка – полимер, полученный по определенным режиму и рецептуре в реакторе-полимеризаторе.*)

В цехе конфекционирования на основе базовых марок ПЭ получают *товарные* марки путем смешения двух или более базовых марок в определенном соотношении или готовят на их основе композиции с наполнителями, стабилизаторами, красителями и другими добавками.

Этим же способом в трубчатом реакторе при высоком давлении получают сополимер этилена с винилацетатом.

Одним из серьезных недостатков процесса в трубчатом реакторе является его пульсирующий характер. Поверхностная пленка, образующаяся в процессе на внутренних стенках реактора и резко снижающая теплосъем, удаляется при резком снижении давления и, попадая в готовый продукт, снижает его качество (наличие «геликов», «рыбьей чешуи»

в пленке, снижение оптических свойств). Имеется опыт некоторых зарубежных фирм по проведению процесса в непульсирующем трубчатом реакторе. Пульсация исключается за счет применения реакторных труб специального изготовления, контроля за перепадом температуры по толщине стенки реактора, использования в качестве инициатора процесса органических пероксидов.

Перспективным является внедрение схемы смешанного инициирования с использованием кислорода и пероксидных инициаторов.

3.2.2. Получение полиэтилена в автоклаве с мешалкой

Технологическая схема производства ПЭ в автоклаве с мешалкой не имеет принципиальных отличий от процесса производства в трубчатом реакторе, кроме конструктивных особенностей реактора и условий его работы.

В автоклав с мешалкой предварительно сжатый до давления реакции этилен поступает с температурой 30–40°С и очень быстро нагревается до требуемой температуры за счет теплоты экзотермической реакции полимеризации этилена. Ввод этилена и инициатора может осуществляться в разных точках реактора по различным схемам. Предварительно в отделении подготовки инициатора проводят растворение пероксидов в парафиновом масле. Для каждого пероксида установлены насосы ВД, которые подают раствор инициатора в этиленовые линии перед реактором или непосредственно в соответствующую точку реактора. Обычно для инициирования подбирают два или три органических пероксида, имеющих различные температуры распада.

Полимеризация этилена в автоклаве с мешалкой проводится в присутствии 0,2–0,5 об.% органических пероксидов. Температура процесса, количество инициаторов и давление регулируются в зависимости от получаемой базовой марки ПЭ. Для получения ПЭ с большим индексом расплава температуру процесса и количество подаваемого инициатора снижают.

Возможные параметра процесса

Температура, °С	250–270.
Давление, МПа	196–245.
Концентрация инициатора, %	0,2–0,4.

Время пребывания мономера в реакторе составляет около 2 мин. Степень конверсии этилена в автоклавных реакторах, в зависимости от базовой марки ПЭ, составляет 15–19%.

Автоклав с мешалкой производительностью 15–25 тыс. т в год представляет собой стальной толстостенный вертикальный цилиндриче-

ский сосуд с внутренним диаметром 0,3–0,4 м, высотой 6–7 м, объемом 0,5 м³. Реактор имеет две секции. В верхней секции располагается электродвигатель мешалки, работающий при таких же температурах и давлении, что и реактор.

В нижней рабочей секции сосуда находится винтовая (дисковая) мешалка, интенсивно перемешивающая реакционную смесь (частота вращения мешалки 17–25 об/с). Вал электродвигателя соединен с валом мешалки с помощью шарнира. Верхняя и нижняя цапфы мешалки опираются на радиально–упорные подшипники. Смазываются подшипники смесью этилена с полипропиленом. Реактор имеет секционные рубашки для нагревания горячим воздухом в период пуска реактора в работу и охлаждения воздухом при рабочем режиме.

Автоклав с мешалкой может работать в одно-, двух- и трехзонном режимах. При проведении процесса в двух- и трехзонном режимах на мешалке устанавливаются специальные перегородки, которые позволяют поддерживать в зонах разную температуру реакции при одинаковом давлении в реакторе. В каждую зону подают инициатор, разлагающийся при соответствующей температуре. Двух- и трехзонный режимы дают возможность лучше регулировать процесс за счет использования разных температур, соответствующих температурам распада применяемых пероксидов. Это значительно уменьшает полидисперсность ПЭ, но несколько снижает производительность реактора.

Реактор оборудован двумя выхлопными трубами большого диаметра с предохранительными клапанами отрывного действия (взрывная головка) на случай увеличения давления в реакторе выше нормы, что возможно при разложении этилена.

Автоклавный процесс отличается более компактной аппаратурой и меньшей полидисперсностью получаемого полимера (благодаря относительно однородному температурному полю).

По сравнению с автоклавным, способ производства в трубчатом реакторе имеет следующие основные преимущества: большая простота обслуживания реактора (отсутствие движущихся частей), возможность получения этим способом продукта с более широким молекулярно-массовым распределением (ММР), что важно при производстве пленок, а также сополимеров этилена с винилацетатом и другими мономерами, возможность использования более дешевого инициатора.

Все трубопроводы при производстве ПЭВД в трубчатом реакторе и в автоклаве с мешалкой, по которым транспортируется расплавленный ПЭ, оборудованы нагревательными рубашками.

Параметры технологического процесса контролируются дистанционно и регулируются с центрального пульта управления. Применение ЭВМ позволяет оптимизировать параметры процесса и получать ПЭ с необходимыми свойствами.

3.3. ПРОИЗВОДСТВО ПОЛИЭТИЛЕНА ПРИ НИЗКОМ ДАВЛЕНИИ СУСПЕНЗИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ

Процесс получения полиэтилена при низком давлении в среде жидких углеводородов с использованием комплексных катализатора Циглера–Натта осуществляется периодическим или непрерывным способом. В настоящее время применяется несколько технологических схем, отличающихся различными конструкциями и объемами реакторов, способами отмывки катализатора и др.

Основными стадиями процесса являются *приготовление каталитического комплекса, полимеризация этилена, разложение остатков каталитического комплекса и промывка полимера от продуктов разложения катализатора, сушка и грануляция полиэтилена* (рис. 2).

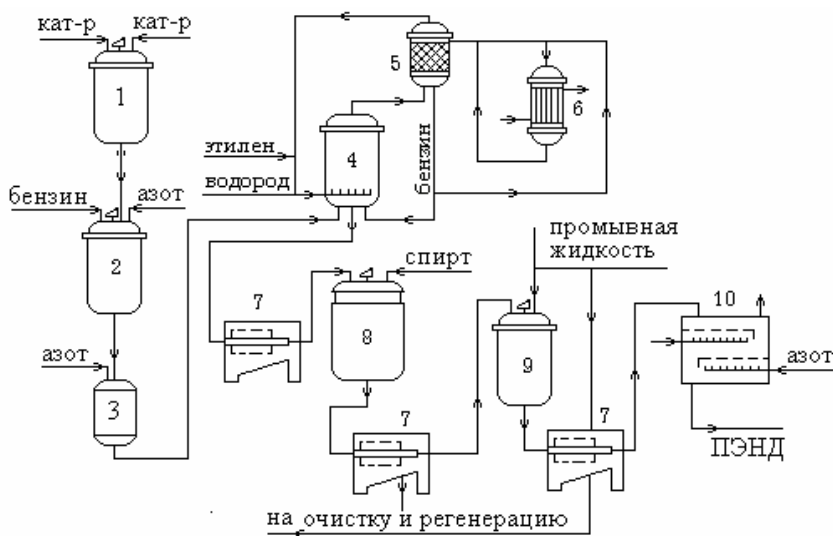


Рис. 2. Технологическая схема процесса производства полиэтилена при низком давлении:

- 1 – смеситель; 2 – аппарат для разбавления; 3 – промежуточная емкость;
- 4 – реактор-полимеризатор; 5 – скруббер; 6 – холодильник;
- 7 – центрифуга; 8 – аппарат для разложения; 9 – промыватель;
- 10 – сушилка

Вначале готовится каталитический комплекс $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl} \cdot \text{TiCl}_4$ смешением бензиновых растворов диэтилалюминийхлорида и тетрахлорида титана в смесителе. Приготовление каталитического комплекса может осуществляться как по периодической, так и по непрерывной схеме,

последняя позволяет достичь более постоянного соотношения катализатора и активатора и более тщательного их дозирования. В следующем аппарате каталитический комплекс разбавляется бензином до концентрации 1 кг/м^3 (1 г/л). Суспензия каталитического комплекса через промежуточную емкость непрерывно дозируется в реактор-полимеризатор, куда вводится также этилен с небольшой добавкой водорода от 0,5 до 2 об.% в зависимости от требуемого показателя текучести расплава полиэтилена. *Полимеризация этилена протекает при $70\text{--}80^\circ\text{C}$ и давлении $0,2\text{--}0,5 \text{ МПа}$.* Степень конверсии этилена составляет около 98%.

Турбоциркуляционное перемешивание суспензии в реакторе осуществляется путем барботажа через бензин этилена, нагнетаемого газодувкой в нижнюю часть реактора. Выгрузка суспензии полиэтилена в бензине из реактора происходит через автоматически действующие клапаны при достижении концентрации полимера в бензине 100 г/л . Температура процесса, давление и уровень в реакторе постоянно контролируются и регулируются автоматически.

Процесс производства ПЭ при низком давлении осуществляется в атмосфере азота, который вытесняет влагу и кислород воздуха из системы, так как их присутствие разлагает каталитический комплекс.

Основной аппарат – реактор–полимеризатор, представляет собой вертикальную цилиндрическую емкость из кислотоупорной стали (или обычной стали, покрытой антикоррозионным лаком) объемом до 40 м^3 , в нижней части которой расположен барботер. Производительность реактора $55\text{--}60 \text{ кг/(м}^3\cdot\text{ч)}$, что составляет $60\text{--}70 \text{ тыс. т}$ в год. Созданы аппараты производительностью до 140 тыс. т в год.

Теплота экзотермической реакции отводится путем интенсивного испарения бензина и уноса части этилена. Парогазовая смесь отводится из реактора с последующей конденсацией паров бензина и возвращением его в цикл. Циркуляция парогазовой смеси осуществляется газодувкой (на схеме не показана) и сопровождается уносом частиц полимера и капель бензина с катализатором. Для очистки парогазовой смеси от частиц полимера ее охлаждают в скруббере, орошаемом холодным бензином, который предварительно охлаждается в холодильнике. Температурный режим поддерживается за счет циркуляции через реактор охлаждаемого в скруббере бензина.

Процесс полимеризации этилена при низком давлении сопровождается загрязнением полученного полимера остатками катализатора, которые ухудшают диэлектрические свойства ПЭ, его химическую стойкость. Поэтому необходимо удалять катализатор из полимера, что достигается разложением каталитического комплекса с последующим растворением полученных продуктов, отделением их от полиэтилена и неоднократной промывкой полимера.

Полученная суспензия ПЭ поступает из реактора на центрифугу, откуда отделяющийся бензин отводится на регенерацию, а отжатый ПЭ передается в аппарат для разложения, в котором происходит разложение остатков каталитического комплекса изопропиловым спиртом. Образующиеся продукты разложения растворяются в изопропиловом спирте.

Из аппарата суспензия ПЭ поступает на центрифугу, откуда маточный раствор (маточник) передается на нейтрализацию соляной кислоты метилатом натрия и далее на регенерацию. Отжатый полимер поступает на горячую и холодную промывку в промыватель, откуда на центрифугу для окончательной промывки регенерированным спиртом и водой.

Промывка и отжим могут также осуществляться и другими способами: например, вместо центрифуг применяют непрерывно действующие гидроциклоны, соединенные последовательно с малогабаритными промывателями. Но эти способы не нашли широкого применения.

Отжатый порошок с влажностью не более 40 мас.% подается в сушилку, а затем на экструдер-гранулятор. Сушка порошка ПЭ производится горячим азотом при температуре не выше 50°C в псевдокипящем слое. Процесс позволяет получать гомо- и сополимеры плотностью 920–965 кг/м³.

Основным преимуществом способа суспензионной полимеризации при низком давлении являются более высокая степень конверсии и более высокие физико-механические свойства полимера. Однако этот способ имеет следующие недостатки: необходимость применения большого количества растворителей (бензин, спирт) и их регенерации; применение самовоспламеняющегося катализатора и необходимость его синтеза; необходимость отмывки катализатора и меньшая чистота полимера.

Освоено производство сверхвысокомолекулярного линейного ПЭНД (СВМПЭ) с молекулярной массой 2–3 млн. Его получают полимеризацией этилена в жидкой фазе в присутствии гетерогенных металлоорганических катализаторов.

Он выпускается в виде порошка и предназначен для изготовления различных высокопрочных технических изделий, несущих большие ударные нагрузки и стойкие к удару, растрескиванию и истиранию, а также для изготовления деталей узлов трения, работающих в широком температурном интервале (температура хрупкости ниже минус 150°C).

В настоящее время суспензионная технология считается наиболее гибкой, позволяющей получать все требуемые марки ПЭВП.

3.4. ПРОИЗВОДСТВО ПОЛИЭТИЛЕНА В РАСТВОРЕ ПРИ СРЕДНЕМ ДАВЛЕНИИ

Полимеризация этилена при среднем давлении осуществляется в растворителе (бензин, циклогексан) при температуре 130–160°C и давлении 3,5–4 МПа в присутствии в качестве катализаторов оксидов металлов переменной валентности (оксиды хрома, молибдена, ванадия), нанесенных на алюмосиликат (носитель), содержащий до 90% оксида кремния.

Регулирование свойств полимера производится регулированием температуры, давления, концентрации катализатора и носителя, степени чистоты мономера. Получаемый полимер (ПЭСД или ПЭВП) в условиях реакции находится в растворе и выделяется из него при охлаждении.

Технологический процесс состоит из стадий *подготовки сырья, полимеризации, выделения и гранулирования полимера, регенерации растворителя и катализатора* (рис. 3).

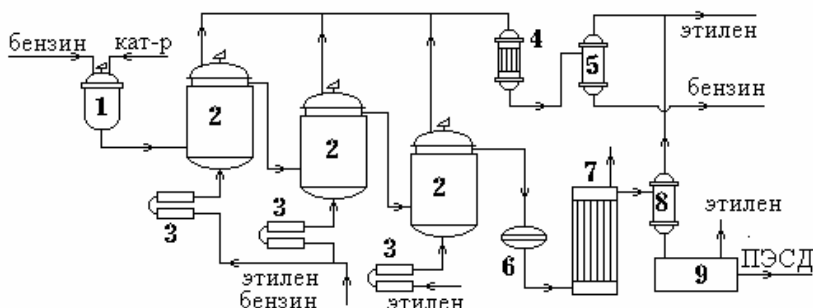


Рис. 3. Технологическая схема процесса производства полиэтилена при среднем давлении:

- 1 – аппарат для приготовления суспензии катализатора; 2 – реактор;
3 – подогреватель; 4 – холодильник; 5, 8 – сепаратор; 6 – фильтр;
7 – концентратор; 9 – экструдер

Алюмосиликат ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$) обрабатывают водным раствором CrO_3 и сушат при $100\text{--}200^\circ\text{C}$. Оптимальное количество оксидов хрома 5–6%. Катализатор активируют нагреванием его взвеси в токе сухого воздуха при $500\text{--}550^\circ\text{C}$, охлаждают и хранят в герметичной таре. Активированный катализатор суспендируют в бензине.

Суспензия катализатора через дозатор непрерывно подается в реактор, туда же непрерывно подается смесь этилена и бензина, предварительно нагретая в подогревателе до температуры 120°C . Полимеризация происходит в трех последовательно соединенных реакторах-полимеризаторах, концентрация полимера в которых последовательно увеличивается от 8 в первом, до 14 во втором и 18–20% в третьем полимеризаторе. Полимеризаторы объемом 16 м^3 имеют одинаковую конструкцию, снабжены турбинными мешалками и рубашками для поддержания температуры. Регулирование температуры производится также подачей в реакторы бензина и этилена, предварительно нагретых в теплообменниках.

Нормы загрузки сырья в реакторы (кг/ч)	
Этилен свежий	1000.
Катализатор	1.
Этилен циркуляционный	9000.
Бензин	6000.

Парогазовая смесь из полимеризаторов поступает в конденсатор-холодильник и сепаратор. После разделения и очистки этилен и бензин направляются снова в цикл.

Раствор полимера в бензине отделяется от катализатора фильтрованием и направляется в концентратор, в котором за счет снижения давления с 4 до 1 МПа происходит частичное отделение непрореагировавшего этилена и повышение концентрации полимера в растворе до 35%-й концентрации. Смесь поступает в сепаратор-дегазатор, в котором происходит отделение полимера от этилена и бензина. Полимер направляется в экструдер, в котором давление окончательно снижается до атмосферного, и происходит грануляция полимера.

Преимуществом этого метода производства ПЭ являются меньшая токсичность и большая безопасность применения катализаторов по сравнению с металлоорганическими катализаторами и возможность их многократной регенерации. К недостаткам способа относится необходимость проведения дополнительных операций, связанных с выделением полимера, большим расходом растворителя и его регенерацией.

3.5. ПРОИЗВОДСТВО ПОЛИЭТИЛЕНА ПРИ НИЗКОМ ДАВЛЕНИИ ГАЗОФАЗНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ

Процесс получения полиэтилена в газовой фазе в псевдооживленном слое с использованием сверхактивных катализаторов осуществляется непрерывным способом и состоит из стадий *приготовления катализаторов (каталитических комплексов), смешения свежего этилена, водорода и сомономеров с циркуляционным газом, полимеризации, выгрузки порошка полимера, компаундирования и гранулирования* (рис. 4).

Хроморганические катализаторы готовятся смешением суспендированного в изопентане силикагеля SiO_2 с силилхроматом и хромоценом. Силикагель предварительно активируется путем термообработки при 800°C . В процессе смешения происходит осаждение хроморганического соединения на носитель (силикагель), в результате чего образуется катализатор в виде тонкодисперсного порошка, который отделяется от изопентана, сушится в этом же аппарате в токе горячего азота и подается в емкость для катализатора. Предпочтение отдается гетерогенным катализаторам на носителе, имеющим большую насыпную плотность, что обуславливает резкое снижение их уноса из реакционной среды с цирку-

лирующим газом. Катализаторы, применяемые в газофазном процессе, должны отличаться высокой активностью и не вызывать обрастания полимером внутренних поверхностей реакторного узла. Работы по повышению эффективности катализаторов проводятся на основе современных теоретических представлений о механизме действия металлоорганических комплексных катализаторов.

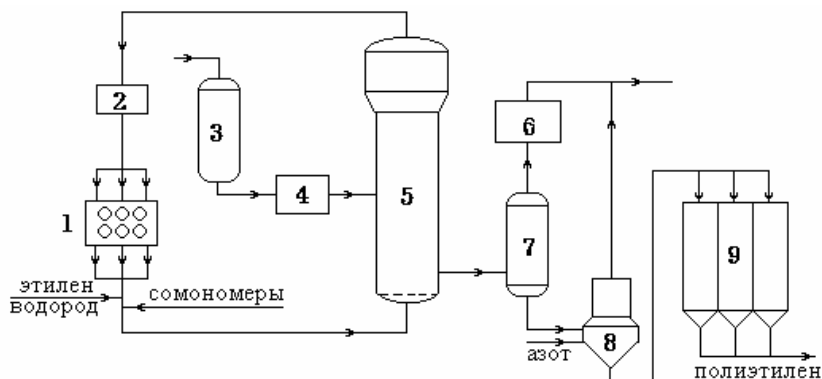


Рис. 4. Технологическая схема процесса производства полиэтилена газофазным способом:

- 1 – воздушный холодильник; 2 – компрессор циркуляционного газа;
3 – аппарат для приготовления катализатора; 4 – резервуар для катализатора; 5 – реактор; 6 – фильтр; 7 – разгрузочная емкость;
8 – продувочная емкость; 9 – силоса

Емкость для катализатора состоит из двух узлов: узла просева катализатора и узла подачи катализатора (бункер и роторный дозатор). Подача катализатора в реактор производится с помощью азота. Управление операциями узла подачи катализатора осуществляется логической системой.

Процесс полимеризации этилена производится в полимеризационном агрегате, состоящем из реактора, воздушного холодильника и компрессора циркуляционного газа. Полимеризационный агрегат работает по принципу циркуляционной петли, образующейся при последовательном прохождении реакционного газа через компрессор, холодильник и реактор.

Реактор – стальной вертикальный цилиндрический сосуд, с внутренним диаметром цилиндрической части 4,4 м, верхней расширенной части 7,3 м и общей высотой 26,5 м. В нижней части реактора имеется газовая распределительная решетка.

Циркуляционным компрессором реакционный газ непрерывно подается в нижнюю часть реактора, где восходящий поток приводит в интенсивное движение твердые частицы катализатора и образующегося

полимера и создает псевдооживленный слой. Скорость газа должна быть достаточно высокой, чтобы поднять и удерживать во взвеси частицы, но не слишком высокой, иначе частицы будут уноситься газовым потоком за пределы слоя. Часть мелких частиц, захваченных циркулирующим газом, возвращается в псевдооживленный слой благодаря снижению скорости восходящего газового потока в верхней расширенной части реактора. Полимеризацию этилена в реакторе проводят по следующему режиму:

Температура, °С	90–105.
Давление, МПа	2,1–2,2.
Концентрация катализатора, мас.%	0,0004–0,0008.
Расход циркуляционного газа, м ³ /с	7,5–8,5.
Высота псевдооживленного слоя, м	9.
Степень конверсии мономера за один проход, %	15–20.
Суммарная степень конверсии мономера, %	97–98.

Давление в системе создается циркуляционным компрессором и регулируется автоматически. Компрессор оснащен блокировками, которые автоматически отключают его при нарушении технологических или электромеханических параметров.

Нагрев этилена до температуры реакции осуществляется за счет тепла, выделяющегося при полимеризации. Избыток тепла отводится циркулирующим газом. В процессе полимеризации постоянно контролируют температуру в различных точках по высоте слоя. Температура псевдооживленного слоя не должна превышать заданную, в противном случае произойдет оплавление и слипание частиц полиэтилена в агломерат, что приведет к выходу из строя реактора на длительное время.

Для охлаждения циркулирующего газа после компрессора установлен воздушный трубчатый холодильник. Регулирование температуры циркулирующего газа осуществляется автоматически.

Охлажденный до 50–75⁰С циркуляционный газ, состоящий из возвратного этилена, водорода, азота, смешивается со свежим этиленом и после добавления необходимых количеств водорода (регулятор молекулярной массы), а при получении сополимеров, также сомономеров (бутена–1 или пропилена), вновь поступает в реактор. Одновременно потоком азота в реактор непрерывно поступает порошкообразный катализатор.

Состав циркулирующего газа поддерживается постоянным и зависит от вида выпускаемого продукта. В табл.1 приведен состав циркуляционного газа для полиэтилена и сополимеров этилена с пропиленом и бутеном–1.

Таблица 1

Состав циркуляционного газа

Продукт	Содержание, мас. %				
	Этилена	Пропилена	Бутена-1	Водорода	Азота
Полиэтилен	97,5	–	–	0,3	2,1
Сополимер этилена с пропиленом (СЭП)	71,7	26,1	–	0,2	1,9
Сополимер этилена с бутеном-1 (СЭБ)	93,8	–	4	0,1	2

Частицы катализатора должны быть достаточно большими, чтобы они не уносились потоком газа из псевдоожиженного слоя, но вместе с тем достаточно маленькими, чтобы в процессе полимеризации не создавались очень крупные частицы полимера, которые плохо подвергаются псевдоожижению. Обычно размер частиц катализатора составляет от 40 до 100 мкм, в процессе образования полимера размер частиц возрастает до 300–500 мкм, одновременно увеличивается высота псевдоожиженного слоя. Высота слоя порошка в реакторе регулируется автоматически программной системой логической последовательности, управляющей выгрузкой порошка из реактора.

По мере роста слоя периодически (время цикла 6 мин) часть его выгружается в разгрузочную емкость, где давление снижается с 2,1 до 0,3 МПа путем сдува газа через фильтр в систему возвратного газа или на факельную установку (на схеме не показаны). Из разгрузочной емкости порошок полиэтилена поступает в продувочную емкость, где остатки этилена удаляются азотом, а порошок передается в силоса. *(При автоматизированных непрерывных процессах рекомендуется применять автоматизированные склады хранения сырья и продукции, представляющие собой систему емкостей-силосов, оборудованных указателем уровня.)* Перед загрузкой в силоса производится отбор проб порошка для определения показателя текучести расплава полиэтилена.

Из силосов порошок поступает в отделение конфекции, где базовые марки полиэтилена смешиваются в расплаве с различными добавками и гранулируются. Сырье подается к месту потребления при помощи пневмотранспорта, включающегося автоматически по вызову от экструдера-гранулятора при понижении уровня сырья в бункере гранулятора или через определенные промежутки времени.

Процесс производства полиэтилена в псевдоожиженном слое является высокоавтоматизированным процессом, позволяющим с помощью ЭВМ осуществлять оптимизацию технологических параметров и получать полимер с заданными свойствами.

На случай отклонения технологических параметров от нормального режима имеется узел подавления реакции (на схеме не показан), состоящий из баллонов с оксидом углерода, трубопроводов, арматуры. При повышении температуры реакции на $5,5^{\circ}\text{C}$ или при прекращении циркуляции газа во избежание спекания порошка реакция автоматически прерывается путем подачи оксида углерода, являющегося каталитическим ядом для хроморганических катализаторов.

Полимеризационный агрегат чаще всего имеет производительность 65–70 тыс. т в год. При использовании в качестве катализаторов сверхактивных каталитических комплексов производительность полимеризационного агрегата может быть доведена до 135 тыс. т в год.

Способ получения полиэтилена в газовой фазе в псевдооживленном слое, по сравнению с другими способами производства полиэтилена, обладает следующими преимуществами: не требуется применения высокого давления и большого количества растворителей; используются менее сложное оборудование и более компактная аппаратурная схема; применяются высокоактивные катализаторы, небольшое количество которых обеспечивает большой выход полимера; можно получать полиэтилен как высокой, так и низкой плотности с узким и широким молекулярно-массовым распределением, а также сополимеры этилена. ПЭ, полученный газовой фазой, отличается большей белизной, чистотой, более высокими механическими свойствами, что позволяет расширить области его применения.

Промышленное производство ПЭНД является одним из самых молодых направлений полимерной химии. С момента открытия новых ионно-координационных катализаторов оно развивается исключительно быстрыми темпами. Непрерывно совершенствуются его технология, ассортимент и качество выпускаемой продукции. Все это неразрывно связано с достижениями в области металлоорганического катализа.

Выбор того или иного технологического процесса производства ПЭНД определяется необходимостью получения марочного ассортимента с необходимым комплексом свойств. Суспензионный способ целесообразен для производства ПЭ трубных марок и марок, предназначенных для переработки экструзионным методом, а также для производства высокомолекулярного ПЭ. Полимеризацией этилена в растворе получают ПЭ для высококачественных упаковочных пленок, для изготовления изделий методом литья под давлением и ротационного формования. Газовой фазой производят марочный ассортимент ПЭ, предназначенный для изготовления товаров широкого потребления и труб. ПЭНД в настоящее время относится к числу самых крупнотоннажных полимеров.

Производство ПЭ на разных предприятиях составляет от 25 до 400 тыс. т в год и часто зависит от производства этилена на данном предприятии.

3.6. СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИЭТИЛЕНА

ПЭ и сополимеры этилена – твердые, термопластичные полимеры, белые в толстом слое и прозрачные и бесцветные в тонком. Это легкие, прочные, гибкие материалы с низкой газо- и водопроницаемостью.

Свойства ПЭ в основном зависят от молекулярной массы, плотности и структуры. ПЭ имеет линейную структуру макромолекул, способствующую его кристаллизации. Степень кристалличности зависит от разветвленности полимера, которая определяется содержанием CH_3 -групп на 1000 атомов углерода. ПЭ, полученный при низком давлении, имеет более высокую степень кристалличности, чем ПЭ, полученный при высоком давлении. Кристалличность влияет на плотность полиэтилена: чем выше степень кристалличности, тем выше плотность полиэтилена. Достаточно высокая степень кристалличности ПЭ определяет его узкий интервал температур размягчения. Механические свойства ПЭ улучшаются с повышением молекулярной массы и степени кристалличности.

ПЭ выпускается в виде гранул с насыпной плотностью 500–600 кг/м³, а ПЭВП и ПЭ, получаемый газофазной полимеризацией, также в виде порошка.

ПЭ обладает высокой химической стойкостью. ПЭ устойчив к действию воды, водопоглощение его за 30 суток при 200⁰С не превышает 0,02%. Изделия из ПЭ выдерживают при обычной температуре воздействие минеральных кислот (кроме концентрированной азотной и олеума) и щелочей, окислителей, различных органических растворителей. Не стоек к действию сильных окислителей – HNO_3 , F_2 , Cl_2 . При температуре выше 70⁰С ПЭ набухает и растворяется в толуоле, ксилоле, хлорированных углеводородах, декалине, тетралине. Жидкости, содержащие в своем составе поверхностно-активные вещества, могут вызывать образование трещин на поверхности изделий. ПЭ обладает низкой паро- и газопроницаемостью.

К недостаткам ПЭ относится его способность к окислению и деструкции. Под действием кислорода воздуха, света и тепла свойства ПЭ изменяются – теряются эластичность и пластичность, увеличиваются хрупкость и жесткость (ПЭ подвергается старению). Для замедления процесса старения в ПЭ вводят в небольших количествах стабилизаторы (ароматические амины, фенолы, сернистые соединения, графит, сажу и др.). При длительном действии статических нагрузок изделия из полиэтилена деформируются. Изделия из ПЭ, находящиеся длительное время в напряженном состоянии, могут растрескиваться.

ПЭ является неполярным полимером, поэтому имеет высокие показатели диэлектрических свойств, которые почти не зависят от температуры (в пределах от –80 до +100⁰С) и влажности в широком диапазоне частот. ПЭ является прекрасным высоко- и низкочастотным диэлектриком.

Изделия из ПЭНП могут эксплуатироваться при температурах до $+60^{\circ}\text{C}$, а из ПЭВП – до $+100^{\circ}\text{C}$. ПЭ имеет низкую температуру стеклования, что определяет его высокую морозостойкость. Он становится хрупким только при температуре минус 70°C и ниже (в зависимости от ПТР), поэтому изделия из него могут эксплуатироваться в суровых климатических условиях.

ПЭ окрашивается органическими и минеральными красителями и пигментами в смесителях, грануляторах, литьевых машинах.

ПЭ практически физиологически безвреден и не выделяет в окружающую среду опасных для здоровья человека веществ. Вредное воздействие могут оказывать только продукты его разложения и введенные химические добавки (ингредиенты). ПЭ инертен к физиологическим средам и пищевым продуктам.

Большим преимуществом ПЭ является возможность его переработки в изделия всеми известными для термопластов методами – экструзией, литьем под давлением, формованием, выдуванием, напылением. Физико–механические свойства полиэтилена и полипропилена приведены в табл.2.

Таблица 2

Физико-механические и электрические свойства полиолефинов

Свойства	ПЭВД ГОСТ 16337-77	ПЭНД ГОСТ 16338-85	ПП ГОСТ 26996-86
Плотность, кг/м^3	910–935	931–970	900–910
Молекулярная масса, тыс. у.е.	80–500	80–800	80–200
Степень кристалличности, %	50–65	75–80	73–75
Температура плавления, $^{\circ}\text{C}$	103–110	125–132	164–170
Показатель текучести расплава при нагрузке 2,16 кг, г/10 мин	0,3–30	0,1–25	0,2–25
Разрушающее напряжение при изгибе, МПа	12–20	19–35	24,5–39
Относительное удлинение при разрыве, %	450–500	450–700	200–1000
Модуль упругости при изгибе, МПа	88–210	650–750	1220–1670
Твердость по Бринеллю, МПа	16–22	48–52	–
Теплостойкость по Вика, $^{\circ}\text{C}$	80–100	120–125	140–155
Температура хрупкости, $^{\circ}\text{C}$	-45...-120	-80...-150	-5...-15
Удельное объемное электрическое сопротивление, $\text{Ом} \cdot \text{см}$	10^{16} – 10^{17}	10^{16} – 10^{17}	10^{16} – 10^{18}
Тангенс угла диэлектрических потерь при частоте 10^6 Гц	$(2-5) \cdot 10^{-4}$	$(2-5) \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$
Диэлектрическая проницаемость при частоте 10^6 Гц	2,25–2,3	2,32–2,36	2–2,3
Электрическая прочность, МВ/м	40–50	40–45	25–36

ПЭ, получаемый при высоком давлении и суспензионным методом при низком давлении, выпускают без добавок (базовые марки) и в виде композиций на их основе со стабилизаторами, красителями и другими добавками. ПЭ, получаемый газофазным методом, выпускается в виде композиций со стабилизаторами.

ПЭ и сополимеры этилена выпускаются различных марок, марочный ассортимент определяется способом получения, плотностью и показателем текучести расплава.

В названиях *базовых марок* содержится восемь цифр. Первая цифра указывает на способ производства: 1 – процесс получения полимера при высоком давлении, 2 – при низком давлении. Две следующие цифры указывают на порядковый номер базовой марки. Марки ПЭВД, полученные в автоклавах, обозначаются порядковыми номерами от 1 до 49, в трубчатых реакторах – от 50 до 99. Четвертая цифра характеризует условия проведения гомогенизации партии ПЭ: 0 – холодное смешение, 1 – в расплаве. Пятая цифра указывает на группу плотности: 1–5 – низкая плотность, 6–8 – высокая плотность. Цифры после дефиса указывают усредненное значение ПТР. Например, обозначение 10703-020 показывает, что это базовая марка ПЭВД (1), полученная автоклавным синтезом (07), усредненная холодным способом усреднения гранул (0) и с плотностью третьей группы (3), т.е. $917\text{--}921\text{ кг/м}^3$. ПТР этой марки составляет 2 г/10 мин.

Композиции ПЭ выпускают на основе базовых марок от белого до черного цветов с тепло- и светостабилизаторами, антипиренами, сшивающими добавками, скользящими добавками, наполнителями (каолин, тальк, стекловолокно и др.). Для повышения морозостойкости в композиции вводятся бутилкаучук, изобутилен, силоксановые каучуки. В обозначениях марок композиций сохраняются три первые цифры базовой марки ПЭ и через дефис указывается номер рецептуры добавки. Например, полиэтилен 102–117 на основе базовой марки полиэтилена 10204-020. При обозначении окрашенных марок дополнительно указываются цвет и номер рецептуры окрашивания.

Маркировка базовых разновидностей суспензионного ПЭВП аналогична. Первая цифра (2) указывает на синтез при низком давлении, с использованием металлоорганических катализаторов. Две последующие обозначают номер базовой марки (1–10), четвертая и пятая цифра – способ усреднения и группу плотности, а цифры после тире – десятикратное увеличенное значение ПТР. Марки композиций на основе ПЭВП обозначаются аналогично ПЭНП.

Газофазный ПЭВП (2) обозначается базовыми марками 71–77, а композиции на его основе – цифрами номеров после тире.

Применение ПЭ и композиций на его основе определяется комплексом его физико-механических, химических, диэлектрических свойств. Из него изготавливают трубы (в основном из ПЭВП), которые имеют высокую механическую прочность и эластичность, химическую и коррозионную стойкость, не подвергаются действию электрохимической коррозии и действию блуждающих токов, сохраняют прочность при низких температурах, физиологически безвредны. Трубы используют для транспортировки воды (хозяйственное и бытовое водоснабжение, технологические трубопроводы ТЭЦ, ГРЭС, АЭС), растворов солей, соков, вина, пива и других жидкостей, для транспортировки газа при строительстве подземных газопроводов и газораспределительных сетей, транспортирующих природные горючие газы для промышленного и коммунально-бытового использования. Трубы из ПЭ при длительной эксплуатации не зарастают отложениями. Диапазон рабочих температур, при котором обеспечивается их долговечность, от -40 до $+40^{\circ}\text{C}$, в случае безнапорной эксплуатации до $+60^{\circ}\text{C}$. Сшивание молекулярной структуры ПЭ позволяет увеличить рабочие температуры до $+90^{\circ}\text{C}$. Трубы, по сравнению с металлическими, отличаются легкостью, коррозионной стойкостью, малой теплопроводностью, характеризуются значительно меньшими трудозатратами при монтаже. Срок эксплуатации труб 50 и более лет.

У нас в стране разработаны и выпускаются специальные марки ПЭ, получаемые сополимеризацией этилена с α -олефинами (бутеном-1 и метил-4-пентеном-1) в газовой фазе при низком давлении, которые соответствуют требованиям длительной прочности материала и предназначены для изготовления труб и соединительных деталей в трубопроводах, используемых в системах газоснабжения. Эти марки трубного ПЭ классифицируются как ПЭ-63, ПЭ-80, ПЭ-100 в соответствии с международными стандартами. Хотя трубные марки ПЭ получают сополимеризацией этилена с 2–3% сомономером (бутена-1и гексена-1), эти марки принято считать модифицированными гомополимерами.

ПЭ и композиции на его основе используют как диэлектрики для изоляции высокочастотных и ультравысокочастотных проводов и кабелей в высокочастотных, телевизионных и радиотехнических установках, для изоляции подводных морских кабелей.

Из ПЭ изготавливают емкости и контейнеры для хранения агрессивных жидкостей, конструкционные детали, арматуру, детали автомашин, тару, изделия культурно-бытового и медицинского назначения, липкие ленты, игрушки, волокна.

ПЭ широко применяется для производства пленки бытового и технического назначения (около 70% ПЭНП идет на изготовление пленки). Пленку из ПЭ применяют в сельском хозяйстве – при устройстве парников и теплиц в качестве светопрозрачного атмосферостойкого покрытия, при хранения овощей, сена, для консервации кормов, при устройстве си-

лосных сооружений. Широко используется она для изготовления мешков и контейнеров, применяемых для транспортировки и хранения сыпучих материалов (минеральных удобрений, порошкообразных и гранулированных полимеров и др.), фасовочных пакетов и сумок.

Пленочную упаковку различного назначения изготавливают из однослойной пленки, многослойной полимерной пленки (ПЭ/целлофан, ПЭ/полиамид и др.), комбинированных пленочных материалов на основе полиэтилена, бумаги, алюминия (алюминий/ ПЭ, ПЭ/алюминий/ПЭТФ и др.).

Комбинированные пленочные материалы сочетают в себе свойства полимеров и традиционных материалов, что позволяет использовать их для упаковки практически всех потребительских товаров. Например, бумага, дублированная ПЭ пленкой, широко используется для упаковки в пищевой промышленности, в частности для упаковки молочных продуктов (упаковка тетрапак), дублированная алюминиевой фольгой – для упаковки жиров.

В качестве упаковочных все чаще используются многослойные полиэтиленовые пленки, получаемые в процессе одновременной экструзии расплавов нескольких материалов через одну головку, которые внешне мало отличаются от обычных однослойных пленок. Широкое применение нашли, например, соэкструзионные пленки ПЭНП/ЛПЭНП/ПЭНП или ЛПЭНП/регранулят/ЛПЭНП (мешки для мусора), ПЭНП/ПЭВП/ПЭНП (мешки для тяжелых грузов), ПЭНП/ПП/ПЭНП (прозрачная упаковка хлеба). Многослойные пленки имеют значительно более высокую прочность, разные стороны пленки могут иметь разные цвета, в отдельные слои могут быть введены различные добавки. Подбором различных марок полиолефинов, их смесей, введением в отдельные слои функциональных добавок можно получить широчайшую гамму гибких упаковочных материалов для самых разных областей применения.

Относительно новым упаковочным материалом на российском рынке являются ПЭ стретч-пленки, способные обратимо растягиваться с удлинением 100–400%. По сравнению с обычными пленками они обладают повышенной прочностью к проколу, раздиру, удару и продавливанию. Уникальным является липкость слоев пленки по отношению друг к другу, а также возможность упаковки длинномерных и крупногабаритных грузов.

Из ПЭ изготавливают очень легкий (плотность 30–50 кг/м³) пенопласт с мелкоячеистой закрытопористой структурой, с низким коэффициентом теплопроводности, способный работать в интервале температур от –60 до +75⁰С (кратковременно до +90⁰С), который является хорошим тепло- и звукоизоляционным и уплотнительным материалом. Он применяется в строительстве для теплоизоляции труб в системах отопления, горячего и холодного водоснабжения, для уплотнения межпанельных стыков, для звукоизоляции межэтажных перекрытий, в качестве подложки под паркет,

ковровые покрытия и ламинированные полы (напольное покрытие на основе ДВП), в других отраслях для упаковки бьющихся предметов, при производстве мягкой мебели, для поддержания формы при производстве сумок и чемоданов, утепления окон и для других целей.

3.7. ПРОИЗВОДСТВО ПОЛИПРОПИЛЕНА

Получение ПП осуществляется способом непрерывной полимеризации пропилена в присутствии комплексных металлоорганических катализаторов. Процесс проводят в среде жидких углеводородов, например, *n*-гептана, бензина, уайт-спирита, в атмосфере азота.

Технологический процесс производства ПП первого поколения в значительной мере аналогичен процессу суспензионной полимеризации этилена при НД и состоит из стадий *приготовления каталитического комплекса, полимеризации пропилена, дегазации суспензии и разложения остатков катализатора, отжима и промывки, сушки и грануляции полимера* (рис. 5). Разработано несколько промышленных способов производства ПП и сополимеров пропилена с этиленом.

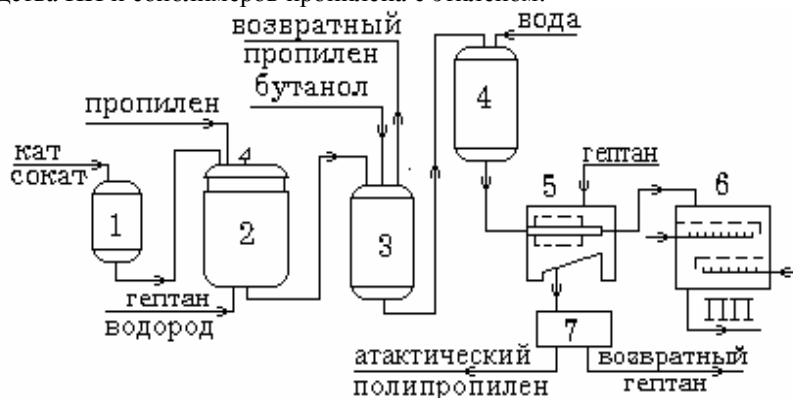


Рис. 5. Технологическая схема процесса производства полипропилена: 1 – комплексообразователь; 2 – реактор-полимеризатор; 3 – дегазирующая емкость; 4 – промыватель; 5 – центрифуга; 6 – сушилка; 7 – испаритель

Порошкообразный микросферический катализатор TiCl_3 и 5–10%-й раствор сокатализатора $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ в *n*-гептане (бензине, уайт-спирите) смешиваются в комплексообразователе. Образовавшийся каталитический комплекс через промежуточную емкость непрерывно поступает в реактор-полимеризатор, заполненный гептаном, куда также подаются пропилен и водород (регулятор молекулярной массы).

Реактор представляет собой цилиндрический аппарат с мешалкой и рубашкой, снабженный обратным холодильником. Тепловой эффект реакции составляет 58,7 кДж/моль, т.е. значительно меньше, чем при полимеризации этилена. Это дает возможность отводить тепло реакции через рубашку аппарата, охлаждаемую водой, и обратный холодильник. Полимеризация пропилена происходит при 70–80⁰С и давлении около 1 МПа. Степень конверсии пропилена составляет около 98%. Расход катализатора 0,21 кг на 1 т ПП.

Суспензия ПП (изотактический полимер в виде порошка белого цвета) в гептане непрерывно выгружается в дегазирующую емкость, в которой давление снижено до атмосферного. Здесь одновременно с выделением непрореагировавшего пропилена осуществляется разложение остатков катализатора бутанолом (изопропанолом). В некоторых технологических схемах процессы дегазации и разложения каталитического комплекса разделены и производятся в отдельных аппаратах.

Далее суспензия поступает в промыватель, где подвергается двукратной промывке деминерализованной водой при температуре 65–70⁰С и после отстаивания и отделения водной фазы, содержащей бутанол, в отстойнике (на схеме не показан) поступает на центрифугу для отделения ПП от гептана. Паста полимера, полученная при отжиме, подвергается сушке при 95⁰С в сушилке с кипящим слоем или вакуум-гребковой и после анализа направляется на гранулирование. В качестве стабилизаторов ПП применяют ароматические амины (дифениламин), а также технический углерод, который вводится в количестве 1–2%.

Отделенный на центрифуге гептан и выделенный в дегазирующей емкости пропилен, промывные растворы, после очистки возвращаются в цикл.

При производстве изотактического ПП получается до 6,5% атактического ПП, который растворяется в гептане. Выделение атактического ПП из раствора осуществляется в испарителе путем испарения гептана, после чего атактический ПП передается на гранулирование или компаундирование.

Мощности по выработке ПП на предприятиях отличаются мало и составляют в среднем 100 тыс. т в год.

Разработаны технологические процессы производства ПП третьего поколения с получением полимера в жидком мономере (типа Spheripol) или в газовой фазе (типа Unipol) с использованием высокоактивных и высокостереоспецифичных, нанесенных на носитель, катализаторов, которые вводятся в очень небольшом количестве. Исключены стадии разложения и отмывки компонентов каталитической системы, выделения атактического полимера, что минимизирует инвестиционные и эксплуатационные расходы.

Совершенствование катализаторов полимеризации ведущими западными компаниями привело к наличию на рынке нанесенных катализаторов с активностью порядка 30 кг_{пп}/г_{кат} при выходе атактического полимера не более 1% при типичных условиях суспензионной технологии (70°C, давление мономера 0,7 МПа, среднее время пребывания – 4 ч).

3.8. СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИПРОПИЛЕНА

Полипропилен представляет собой смесь стереоизомеров с различными молекулярными массами, соотношение между которыми зависит от условий проведения процесса. В зависимости от молекулярной массы и содержания изотактической фракции свойства ПП могут изменяться в широких пределах. Изотактический ПП представляет собой твердый термопластичный полимер, выпускаемый в виде мелкодисперсного порошка белого цвета или гранул, отмытый от катализаторов и атактической фракции и стабилизированный. Насыпная плотность гранул 440–520 кг/м³.

Марочный ассортимент определяется способом получения и ПТР полимера. В названиях базовых марок ПП содержится пять цифр. Первая цифра 2 или 0 указывает, что процесс полимеризации протекает на комплексных металлоорганических катализаторах при низком или среднем давлении соответственно. Вторая цифра указывает на вид материала: 1 – полимер, 2 – сополимер. Три последующие цифры соответствуют удесятеренному значению ПТР. Далее через дефис указывается номер рецептуры стабилизации. Так, ПП марки 21020-02 имеет ПТР, равный 2 г/10 мин, стабилизированный по рецептуре 02.

Приведенные способы обозначения марок (в том числе и других полимеров) можно считать ориентировочными, так как многие предприятия разрабатывают свои марки полимеров и присваивают им оригинальные наименования или марки. Например, для полипропилена известны фирменные названия бален, ставролен, рандом.

ПП отличается высокой степенью кристалличности, что обуславливает более высокие по сравнению с ПЭ термостойкость, твердость, жесткость, прочность, при ударных нагрузках на изделиях из него не образуется вмятин. ПП имеет более высокую температуру плавления, чем ПЭ, однако значительно уступает ему по морозостойкости (–5...–15°C) (см. табл.2, свойства ПП). Соплимеры пропилена с этиленом имеют значительно более высокую морозостойкость (–50...–60°C).

ПП нерастворим в органических растворителях при комнатной температуре, при нагревании выше 80°C он растворяется в ароматических (бензол, толуол) и хлорированных углеводородах. Устойчив к действию кислот и оснований даже при повышенных температурах, к растворам солей до температуры 100°C, к минеральным и растительным

маслам, водостоек. Заметное воздействие на ПП оказывают только сильные окислители – хлорсульфоновая кислота, олеум, дымящая азотная кислота, галогены. ПП по сравнению с ПЭ имеет большую устойчивость к воздействию химических веществ при повышенных температурах, не растрескивается под воздействием поверхностно-активных веществ.

К недостаткам ПП следует отнести хрупкость при пониженных температурах и низкую атмосферостойкость. Вследствие наличия в составном повторяющемся звене молекулы третичного атома углерода, ПП чувствителен к действию кислорода, особенно при повышенных температурах, что обуславливает его большую склонность к старению по сравнению с ПЭ и сополимерами этилена с пропиленом. Поэтому в ПП обязательно добавляют стабилизаторы. Скорость окисления ПП резко возрастает при наличии в полимере остатков катализатора, поэтому необходимо тщательно отмывать полимер от катализатора.

Для повышения морозостойкости выпускают композиции ПП с полиизобутиленом, бутилкаучуком, силоксановыми или этиленпропиленовыми каучуками. Модификация ПП полиизобутиленом (5–10%) улучшает перерабатываемость материала, повышает его гибкость, стойкость к растрескиванию под напряжением и снижает хрупкость при низких температурах.

Выпускают композиции ПП с минеральными наполнителями: тальком, стекловолокном и асбестом (например, композиционный материал армлен).

Благодаря комплексу ценных технических свойств ПП находит широкое применение в самых разнообразных областях. Изделия из ПП (трубы, емкости, корпуса насосов, арматура и др.) отличаются легкостью, водостойкостью, стойкостью к органическим растворителям (до температуры +80°C), растворам кислот, оснований и солей, выдерживают кипячение в воде и стерилизацию паром.

Трубы из ПП могут использоваться в диапазоне температур от 0 до +100°C (кратковременно до +110°C). Их рекомендуется использовать для систем внутренней безнапорной канализации зданий, организаций общественного питания, прачечных, там, где температура постоянных стоков достаточно высока. Хорошо зарекомендовали себя трубы из ПП при монтаже технологических трубопроводов, для обвязки систем химической подготовки воды в котельных и ТЭЦ, в системах холодного и горячего водоснабжения.

Хорошие диэлектрические свойства позволяют широко использовать ПП как диэлектрик в электротехнической и машиностроительной промышленности.

Пленки из ПП прозрачны, имеют более высокую механическую прочность, теплостойкость, меньшую газо- и паропроницаемость, чем ПЭ пленки. Неориентированные и ориентированные полипропиленовые

пленки широко используются для упаковки, в том числе и пищевых продуктов. Двухосно-ориентированные (биаксиально-ориентированные – БОПП-пленки) ПП пленки имеют очень высокие физико-механические свойства и прекрасный внешний вид, используются как упаковочный материал. Конкурентами БОПП-пленки могут стать наливные ПП пленки (cast-PP), линии по производству которых менее производительны, но менее громоздки, стоят существенно меньше, позволяют более гибко строить производственную программу в зависимости от потребности клиентов. Эти пленки толщиной от 10 до 110 мкм, прозрачные, белые, металлизированные, трех- и пятислойные, микроперфорированные (для упаковки хлеба), с антистатическим эффектом и др.

Нетканый полипропиленовый укрывной материал используется в сельском хозяйстве. Полипропиленовые ленты являются очень прочными и эластичными, хорошо воспринимают ударные нагрузки, не гниют и не ржавеют. Их используют для скрепления и обвязки коробок, ящиков, крепления мешков и упаковки других видов на транспортных поддонах.

ПП пакеты, мешки и мягкие контейнеры используются для упаковки сыпучих продуктов (цемент, мука, сахар, соль, гранулированные полимеры, корма для животноводства, химические реагенты, строительные материалы). Рынок тары и упаковки из ПП относится к быстроразвивающимся.

Большое применение нашел ПП для изготовления химического волокна. Легкое и прочное, устойчивое к истиранию ПП волокно применяется для изготовления технических фильтровальных и бытовых мебельных (обивочных) тканей, канатов, рыболовных снастей, ковров и других изделий.

Минерало- и стеклонаполненный ПП устойчив к длительному воздействию воды и агрессивных жидкостей, циклически меняющихся температур и солнечной радиации, устойчив к действию знакопеременных нагрузок. Это позволяет использовать его для изготовления различных автомобильных деталей (композиционный материал армлен).

ПП применяется также для изготовления пенопластов.

Низкая морозостойкость несколько ограничивает области применения ПП. Однако спрос на полипропилен и полипропиленовую пленку остается стабильно высоким.

3.9. СОПОЛИМЕРЫ ЭТИЛЕНА

Основным методом регулирования плотности ПЭ является сополимеризация этилена с другими мономерами. Изменением количества и строения вводимого в макромолекулу сомономера можно в широких пределах менять плотность, свойства и условия переработки синтезируемого полимера.

Большое количество марок ПЭ представляют собой сополимеры этилена с небольшим количеством α -олефинов. Соплимеры обладают более высокими эксплуатационными свойствами по сравнению с гомополимерами. У сополимеров уменьшается регулярность молекулярной цепи и поэтому снижаются степень кристалличности, уменьшаются плотность, модуль упругости, температура плавления, увеличиваются газо- и паропроницаемость, адгезия к различным материалам, эластичность, относительное удлинение, растворимость в органических растворителях, способность окрашиваться, стойкость к растрескиванию под напряжением, долговечность.

Наиболее широко в промышленности применяются сополимеры этилена с α -олефинами (пропиленом, бутеном-1, 4-метил-пентеном-1), полученные при низком давлении, а также с винилацетатом, полученные при ВД в трубчатом реакторе.

Соплимеры этилена с пропиленом (СЭП)

Соплимеры этилена с пропиленом (СЭП) получают в присутствии металлоорганических катализаторов по режиму, аналогичному технологии производства ПЭНД в жидкой фазе. Соплимеры обладают повышенной эластичностью, стойкостью к воздействию агрессивных химических сред, тепло- и морозостойкостью, высокими механическими и диэлектрическими свойствами.

СЭП рекомендуется для изготовления высокопрочных пленок и изоляции проводов и кабелей, технических изделий, имеющих большую стойкость к растрескиванию в агрессивных средах и работающих в более широком диапазоне температур, чем ПЭВД (температура хрупкости $-150\ldots-120^{\circ}\text{C}$, температура плавления $120\text{--}125^{\circ}\text{C}$).

Соплимеры с небольшим содержанием звеньев пропилена выгодно отличаются от ПЭВД более высокой механической прочностью, а от ПЭНД – мягкостью и гибкостью при сохранении близких значений прочности. При мольной доле пропилена ниже 10% сополимеры имеют кристаллическое строение, при мольной доле пропилена от 30 до 60% сополимеры имеют аморфную структуру, они каучукоподобны.

Соплимеры этилена с пропиленом, полученные в среде жидких углеводородов на катализаторах Циглера–Натта при 30°C , содержащие блоки из 8–12 мономерных звеньев этилена (40–70%) и пропилена, являются каучуками. В состав сополимера может входить 1–2% третьего сомономера.

Этиленпропиленовый синтетический каучук (по отечественной номенклатуре СКЭП, по международной ЭПДМ) – это дешевый, морозостойкий, озоно-, влаго-, износо- и погодоустойчивый каучук. Каучуки

имеют низкую газопроницаемость, сравнимую с газопроницаемостью бутилкаучука. Недостатком этих каучуков являются низкая клейкость и малая адгезия к металлам и тканям. Применяются каучуки как основа резин для изготовления изделий, эксплуатирующихся в агрессивных средах или в условиях высоких температур (до $+150^{\circ}\text{C}$), а также как пластификатор при производстве ударопрочного морозостойкого ПП, для кабельной изоляции и др. В строительстве СКЭП идет в качестве уплотнителя, гидроизоляционного и рулонного кровельного материала.

Перспективно применение ПП и СКЭП в автомобилестроении. Многообразие пластиков, используемых в производстве автомобилей, в настоящее время встречает непреодолимые препятствия при утилизации отходов и переработке изношенных деталей. Поэтому ведущие автомобильные концерны интенсивно работают над унификацией всех пластиковых и резиновых деталей внутри и снаружи автомобиля. ПП и СКЭП могут оказаться для этого базовыми материалами.

Принципиально новый материал – термопластичная резина (ТПР) (термоэластопласт – ТЭП), получаемый динамической вулканизацией смеси ПП и СКЭП. Он выпускается в виде гранул, перерабатывается как термопласт литьем под давлением и экструзией на стандартных машинах. В температурном интервале от -60 до $+150^{\circ}\text{C}$ ТПР обладает свойствами резин. Из ПП и ТПР можно изготавливать практически все полимерные детали, которые применяются в автомобиле, от искусственной кожи до молдингов. В отслужившем свой век автомобиле в этом случае все пойдет на переработку. Вероятно, в этом направлении будет развиваться и отечественное автомобилестроение.

Сополимеры этилена с винилацетатом (СЭВА) – сэвилен

Сополимеры этилена с винилацетатом получают по технологии производства ПЭВД в трубчатых реакторах. Они отличаются от ПЭ более высокой прочностью, эластичностью, прозрачностью и хорошей растворимостью в кетонах, ароматических и хлорированных углеводородах. В составе СЭВА обычно содержится 5–30 мас. % звеньев винилацетата. Молекулярная масса сополимеров от 30 до 500 тыс. у.е. Сополимеры применяются для получения прочных пленок с более высокими оптическими свойствами, гибких шлангов, для покрытия (дублирования) бумаги, картона, изготовления тары, клеев (клей–расплав), применяемых в мебельной, обувной, полиграфической и других отраслях промышленности. Клей–расплавы на основе сополимеров этилена с винилацетатом используются для облицовывания кромок щитовых деталей из древесных композиционных материалов. Сополимер этилена с винилацетатом и небольшим количеством изобутилена применяется для изготовления

стрейч-пленки, которая применяется для герметичной упаковки пищевых продуктов. Пленка на основе сополимера этилена и винилацетата с содержанием до 40% винилацетата, подвергнутая электронно-лучевой обработке, рекомендуется для склеивания силикатных или полимерных стекол типа «триплекс».

Сополимеры этилена с бутеном–1

Сополимеры этилена с бутеном–1 получают при низком давлении в присутствии катализаторов Циглера-Натта. Они характеризуются высокой стойкостью к растрескиванию под нагрузкой и значительным удлинением при растяжении.

Сополимер этилена с бутеном-1, получаемый газофазным способом, выпускается как ПЭНД-80 и предназначен для производства газовых труб. Для производства трубного ПЭНД-100 в качестве сомономеров используются высшие α -олефины – гексен и октен.

Ударопрочность, морозостойкость и устойчивость к растрескиванию являются необходимым требованием к качеству материалов, предназначенных для изготовления изделий длительного пользования – труб горячего и холодного водоснабжения, элементов отопления, кабельной изоляции, газонапорных труб. Этому требованию удовлетворяют специальные марки стат- и блоксополимеров пропилена и этилена и марки полиэтилена ПЭ-80 и ПЭ-100.

Вопросы для контроля

1. Укажите промышленные способы и условия получения полиэтилена и полипропилена.
2. Перечислите основные и вспомогательные виды сырья, инициаторы, катализаторы, сокатализаторы и растворители, которые используют для получения ПЭ и ПП в промышленности?
3. Приведите уравнения реакций получения ПЭ по свободнорадикальному механизму.
4. Объясните механизм ионно-координационной полимеризации ПП на катализаторах Циглера-Натта.
5. В чем особенности получения ПЭ на металлоценовых катализаторах?
6. Приведите технологические схемы получения ПЭ при высоком давлении в трубчатом реакторе и в автоклаве с мешалкой. Сравните, укажите особенности.
7. Приведите технологические схемы производства ПЭ при низком и среднем давлении. Укажите основные стадии процесса.

8. В чем преимущества получения ПЭ способом газофазной полимеризации при низком давлении?
9. Как образуются названия базовых марок ПЭ и композиций на его основе?
10. Какие многослойные пленки используются в качестве упаковочных материалов?
11. В чем особенности технологической схемы процесса производства ПП?
12. Марочный ассортимент ПП, названия базовых марок.
13. Сравните физико-механические свойства ПЭ и ПП.
14. Какие свойства проявляют сополимеры на основе этилена и пропилена?

4. ПОЛИМЕРЫ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

4.1. ПОЛИМЕРЫ И СОПОЛИМЕРЫ СТИРОЛА

Полистирол (ПС), получаемый на основе стирола, и сополимеры стирола с другими мономерами относятся к числу наиболее распространенных синтетических полимеров. По объему производства ПС и его сополимеры занимают третье место после полиолефинов и поливинилхлоридных пластиков.

Широкое распространение в промышленности получили блочный и суспензионный способы производства ПС и в меньших масштабах – эмульсионный. Производство сополимеров стирола осуществляется в основном суспензионным способом.

Начало промышленного производства полистирола относится к 1930 г., когда в промышленном масштабе был налажен синтез мономера.

4.1.1. Сырье для получения полистирола и сополимеров стирола

Для производства ПС и сополимеров стирола с другими мономерами используются следующие виды сырья.

Стирол (винилбензол) $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{C}_6\text{H}_5$ – основное сырье для получения ПС. Это бесцветная жидкость с характерным запахом, с температурой кипения $145,2^\circ\text{C}$, температурой плавления минус 31°C , плотностью 906 кг/м^3 . Стирол нерастворим в воде, смешивается во всех соотно-

нениях с кетонами, низшими спиртами, простыми и сложными эфирами и многими другими органическими растворителями, горюч и токсичен. Медь и ее сплавы растворяются в стироле.

Синтез стирола осуществляется из этилена и бензола с получением этилбензола и последующим его каталитическим дегидрированием. Полученный стирол–сырец содержит примеси: этилбензол, диэтилбензол и другие, которые удаляют вакуумной ректификацией до содержания основного вещества не менее 99,6 мас. %. Наличие даже незначительного количества примесей влияет на процесс полимеризации и свойства полимера (например, в присутствии дивинилбензола образуется сшитый полистирол, не пригодный для переработки в изделия обычными методами – литьем под давлением и экструзией). Нежелательной примесью является также этилбензол, который при выделении из полистирола вызывает его растрескивание и потускнение. Вода, находящаяся в мономере, вызывает помутнение полимера и ухудшение его диэлектрических свойств.

Стирол легко полимеризуется и сополимеризуется с другими мономерами по радикальному и ионному механизмам. Для предотвращения самопроизвольной полимеризации в стирол обычно вводят ингибитор *трет*-бутилпирокатехин или гидрохинон. Ингибиторы перед полимеризацией удаляют перегонкой мономера в вакууме или промывкой разбавленной щелочью, а затем водой, после чего мономер тщательно высушивают. Если мономер предназначен для суспензионной или эмульсионной полимеризации, то его не сушат.

В качестве *сомономеров* при полимеризации стирола применяются различные соединения (акрилонитрил, метилметакрилат, α -метилстирол, полибутадиеновый каучук).

В качестве вспомогательного сырья применяются инициаторы, растворители, пластификаторы, эмульгаторы, коагулянты, стабилизаторы, красители и другие добавки.

Инициаторами полимеризации (сополимеризации) стирола являются органические и неорганические пероксиды (пероксиды бензоила, дикумила, лаурила, водорода, персульфат калия $K_2S_2O_8$ и другие пероксиды).

Этилбензол $CH_3-CH_2-C_6H_5$ – бесцветная, легковоспламеняющаяся жидкость со специфическим запахом, плотностью 867 кг/м^3 , с температурой кипения 136°C , температурой вспышки 20°C , применяется в качестве растворителя.

Вазелиновое масло – бесцветная, прозрачная жидкость без запаха, с температурой плавления 5°C , применяется в качестве пластификатора.

4.1.2. Физико-химические основы процессов производства полистирола и сополимеров стирола

Стирол может полимеризоваться как по радикальному, так и по ионному механизмам.

В промышленности ПС получают по радикальному механизму с применением или без применения инициаторов термической полимеризацией в массе (блоке) по непрерывной схеме в системе последовательно соединенных 2–3 аппаратов с мешалками; суспензионной и эмульсионной полимеризацией по периодической схеме в реакторах, снабженных мешалками и рубашками.

При блочном способе производства ПС с целью получения полимера высокой степени чистоты, обладающего наиболее высокими показателями диэлектрических свойств, полимеризацию стирола осуществляют без инициатора (термическая полимеризация). Это обусловлено способностью стирола полимеризоваться с достаточно высокой скоростью при нагревании. Под действием повышенной температуры происходит столкновение молекул мономера, приводящее к образованию бирадикалов, которые могут распадаться с образованием свободных радикалов, иницирующих реакцию полимеризации мономера. Обрыв цепи происходит, главным образом, за счет рекомбинации макрорадикалов.

Характерной особенностью процесса полимеризации стирола в массе является то, что он обычно проводится в две стадии при постепенном повышении температуры. Необходимость этого вызвана двумя причинами: 1) по мере протекания процесса полимеризации с глубиной конверсии возрастает вязкость среды, что затрудняет отвод выделяющейся теплоты экзотермической реакции; 2) скорость реакции полимеризации уменьшается по мере снижения концентрации мономера. Повышение температуры на второй стадии процесса полимеризации компенсирует это снижение концентрации. С повышением температуры уменьшается молекулярная масса образующегося полимера. Поэтому для получения ПС с достаточно высокой молекулярной массой полимеризацию стирола проводят при температуре не выше 150°C. Снижения вязкости среды достигают проведением полимеризации стирола при неполной его конверсии (до 65–70%) и путем добавления небольшого количества растворителя.

При суспензионном или эмульсионном способе полимеризации активация мономера происходит под действием свободных радикалов, образующихся при распаде пероксидов, например, персульфата калия. Свободные радикалы, реагируя с мономером, образуют, в свою очередь, активные центры, и рост цепи осуществляется путем последовательного присоединения молекул мономера к активному центру. Обрыв цепи происходит, в основном, в результате реакций рекомбинации макрорадикалов или диспропорционирования.

Способ эмульсионной полимеризации в промышленности применяется реже, так как в этом случае образуется полимер с очень высокой молекулярной массой, переработка которого затруднена. Эмульсионный ПС применяется в основном при производстве пенополистирола.

ПС со стереорегулярной структурой (изотактической и синдиотактической) может быть получен ионно-координационной полимеризацией с использованием специально разработанных каталитических систем.

Скорость кристаллизации синдиотактического ПС в 10 раз выше, чем изотактического. Температура плавления изотактического полистирола 240°C , синдиотактического 270°C .

Синдиотактический ПС является новым инженерным термопластом. Он имеет высокую температуру плавления, высокую прочность, хорошую химическую стойкость, высокие диэлектрические свойства. Это может привлечь внимание потребителей в автомобильной, электронной, пищевой и других отраслях промышленности.

Ведется работа по созданию каталитических систем и разработке способов синтеза стереорегулярных сополимеров стирола с этиленом, 1-бутеном, диенами, оксидом углерода.

Стирол сополимеризуется со многими мономерами. Сополимеризацией удастся получить материалы с более высокими теплостойкостью, ударной прочностью, стойкостью к действию растворителей, чем гомополимер (ПС общего назначения), и в то же время сохранить такие свойства ПС, как твердость, формоустойчивость, легкость переработки и приятный внешний вид изделий.

При получении ударопрочного полистирола (УПС) в результате взаимодействия стирола с каучуком образуются привитые сополимеры. Прививка на каучук происходит в результате отрыва радикалами, образовавшимися при распаде инициатора, или радикалами стирола подвижных атомов водорода от метиленовой группы молекулы каучука, находящейся в α -положении по отношению к двойной связи. Средняя длина привитых полистирольных цепей и их ММР близки к соответствующим параметрам ПС. Двойные связи каучука на этом этапе практически не расходуются. За счет образования разветвленной структуры у привитых сополимеров значительно увеличивается их молекулярная масса.

Тройной сополимер стирола, акрилонитрила и полибутадиена (АБС-пластик), в котором привитые цепи представляют собой сополимеры стирола с акрилонитрилом, получают привитой сополимеризацией. Смешением латексов каучука и сополимера, а также механохимическим путем получают блоксополимер АБС-пластика. Для получения некоторых марок АБС, помимо стирола, применяют α -метилстирол и метилметакрилат, помимо бутадиенового каучука, – бутадиенстирольный каучук. Повышение тепло- и химстойкости и снижение хрупкости ПС достигаются сополимеризацией стирола с акрилонитрилом (сополимер САН).

Сополимер стирола с метилметакрилатом (сополимер МС), а также сополимер стирола с метилметакрилатом и акрилонитрилом (сополимер МСН), обладают меньшей хрупкостью и большей маслостойкостью, чем гомополимер стирола.

Сополимеры стирола с бутадиеном – бутадиенстирольные каучуки. Сополимер стирола с дивинилбензолом – сшитые полимеры, используемые для ионообменных смол.

4.1.3. Производство полистирола и ударопрочного полистирола полимеризацией в массе

Полимеризация стирола в массе может осуществляться с полной и неполной конверсией мономера.

Способ производства блочного ПС с полной конверсией из-за ряда недостатков, главным из которых является ограниченная производительность реакционных аппаратов (до 5 тыс. т в год), рассматриваться не будет. Способ полимеризации стирола в присутствии 5–10% растворителя этилбензола с неполной конверсией по сравнению с ранее применявшимся способом имеет ряд преимуществ, основными из которых являются: большая производительность реакционных агрегатов (25–28 тыс. т в год); меньшая вязкость реакционной среды, что позволяет проводить процесс при более низкой температуре и получать ПС более высокой молекулярной массы и меньшей степени полидисперсности.

Процесс получения блочного ПС общего назначения (ПСМ) состоит из стадий *форполимеризации, полимеризации, отделения полимера от непрореагировавшего мономера, окрашивания и гранулирования ПС* (рис. 6).

Стирол с чистотой не ниже 99,6 мас. % непрерывно поступает в буферную емкость, которая имеет два отсека – А и Б. Отсек А служит для загрузки свежего стирола или смеси стирола с раствором каучука в стироле (при выпуске ударопрочного ПС). В отсек Б поступает рециркулирующая смесь стирола и растворителя этилбензола (рецикл). Из буферной емкости стирол передается последовательно в форполимеризатор и полимеризатор.

Форполимеризатор и полимеризатор представляют собой вертикальные аппараты из кислотоупорной стали объемом 40 м³, снабженные рубашками для обогрева масляным теплоносителем и двухлопастными трехъярусными мешалками с противовспенивающим устройством.

Полимеризация протекает при пониженном давлении по следующему режиму (в зависимости от марки ПС):

	Форполимеризатор	Полимеризатор
Температура, °С	122–132	140–150.
Остаточное давление, МПа	0,04–0,05	0,02–0,03.
Частота вращения мешалки, об/с	0,3–0,4	0,3–0,4.
Степень конверсии (конечная), %	33–37	65–70.

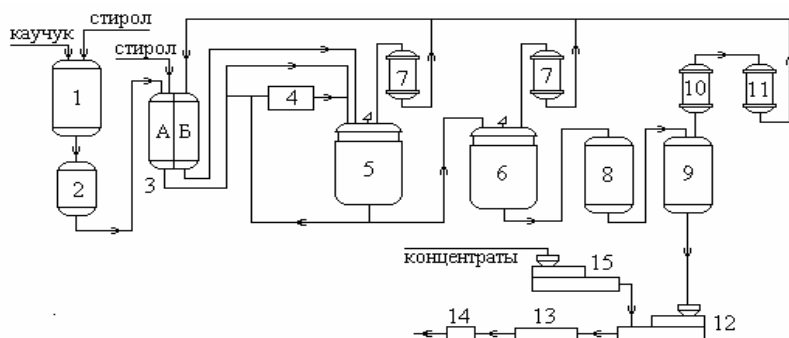


Рис. 6. Технологическая схема процесса полимеризации стирола в массе с неполной конверсией мономера:

- 1 – аппарат для растворения каучука; 2 – расходная емкость;
- 3 – буферная емкость; 4 – оклюдер; 5 – форполимеризатор;
- 6 – полимеризатор; 7, 11 – холодильник-конденсатор; 8 – перегреватель;
- 9 – испаритель; 10 – скруббер; 12 – основной экструдер;
- 13 – водяная ванна; 14 – сито; 15 – боковой экструдер

Температура реакционной массы поддерживается постоянной автоматически и корректируется в зависимости от величины остаточного давления в реакторах. Съем избыточного тепла реакции производится за счет испарения этилбензола. Пары стирола и этилбензола конденсируются в холодильнике-конденсаторе и конденсат возвращается в отсек Б буферной емкости.

Из полимеризатора реакционная смесь поступает в перегреватель, где нагревается до 240–270⁰С для уменьшения вязкости и облегчения отделения полимера от растворителя и непрореагировавшего мономера. Из перегревателя полистирольный расплав, содержащий пары стирола и этилбензола, перекачивается в испаритель, в котором при остаточном давлении 0,01 МПа отделяются стирол и этилбензол.

Смесь растворителя и непрореагировавшего мономера (рецикл) из испарителя поступает в скруббер – вертикальную тарельчатую колонну со змеевиком в нижней части, где очищается от возможных продуктов окисления и олигомеров, и после конденсации в водяном конденсаторе

возвращается в отсек Б буферной емкости. Рецикл, содержащий от 25 до 50 мас. % этилбензола, из буферной емкости поступает в форполимеризатор, где смешивается со свежим стиролом. Расплав полистирола при температуре 200–230⁰С из испарителя перекачивается шестеренчатым насосом по обогреваемому трубопроводу на окрашивание и гранулирование.

При получении блочного ударопрочного полистирола (УПМ) полимеризацию стирола проводят в присутствии 6–10 мас. % полибутадиенового каучука. Приготовление раствора каучука в стироле осуществляют в аппарате периодического действия, снабженном рубашкой и мешалкой. Перед загрузкой стирола, измельченного каучука, антиоксиданта и пластификатора аппарат продувают азотом и процесс растворения проводят под азотной подушкой. Раствор каучука в стироле по мере готовности загружается в накопительную расходную емкость, откуда непрерывно шестеренчатым насосом подается в отсек А буферной емкости. В этот же отсек загружают чистый стирол.

Из буферной емкости раствор каучука (или смесь его со стиролом) подается через фильтр и подогреватель в оклюдер, где при температуре 50–80⁰С смешивается в заданном соотношении с форполимером, поступающим из форполимеризатора. Оклюдер – горизонтальная машина с рубашкой и роторной мешалкой (частота вращения ротора 17–25 об/с). В процессе смешивания происходит диспергирование раствора каучука в форполимере для получения структуры ударопрочного ПС с заданным размером частиц каучука.

Размер частиц каучука (от 2 до 5 мкм) регулируется изменением частоты вращения ротора и соотношением потоков растворов каучука и форполимера. Диспергированная смесь из оклюдера перекачивается шестеренчатым насосом последовательно в форполимеризатор и полимеризатор, где происходит образование полимера по режимам, приведенным выше. Дальнейшие стадии процесса производства УПС проводятся аналогично получению ПС общего назначения.

4.1.4. Производство полистирола и ударопрочного полистирола суспензионным способом

Суспензионная полимеризация осуществляется в водной среде в присутствии инициаторов и стабилизаторов суспензии. Для приготовления суспензионной смеси (смесь воды со стабилизатором суспензии) применяется деминерализованная (обессоленная) вода. Удаление солей из воды производят на специальной ионообменной установке. Процесс очистки воды ведут в две стадии путем последовательного пропускания ее через катионо- и анионообменные фильтры. Сначала воду очищают от

катионов кальция, натрия и магния. Для этого ее пропускают через слой катионообменного полимера – катионита, вода очищается от катионов минеральных веществ, которые заменяются ионами водорода, с образованием соответственно серной или соляной кислоты, углекислого газа и воды. Углекислый газ удаляют, пропуская воду через дегазатор, после чего ее подают на вторую стадию очистки – от кислот, которые образовались на первой стадии. Для очистки от кислот (анионов) воду пропускают через анионообменные фильтры.

Суспензионная полимеризация стирола производится в водной фазе в присутствии инициаторов полимеризации, не растворимых в воде, но растворимых в мономере. В качестве инициаторов используются органически растворимые пероксиды и азосоединения (пероксид бензоила, *трет*-бутилпербензоат, азоизобутиронитрил). Часто применяются два инициатора, которые разлагаются при разных температурах.

При перемешивании реакционной массы стирол диспергируется в воде с образованием эмульсии (дисперсии), в которую для придания устойчивости вводят стабилизаторы. В качестве стабилизаторов используют: 1) растворимые в воде полимеры – поливиниловый спирт (с содержанием 10–15% неомыленных ацетатных групп), сополимер метакриловой кислоты с метилметакрилатом, желатин, карбоксиметилцеллюлозу и др.; 2) нерастворимые в воде неорганические гидрофильные соединения, образующие тонкодисперсные взвеси: гидроксиды металлов, каолин, фосфаты, карбонаты и др. Часто в качестве стабилизатора суспензии используют гидроксид магния в виде тонкой дисперсии, которая образуется при одновременном введении в водную фазу эквимолекулярных количеств соли магния и гидроксида натрия.

Соблюдение постоянного значения pH достигается введением буферных добавок: фосфатов, карбонатов.

Суспензионную полимеризацию стирола проводят по периодической или полунепрерывной схеме. Осуществление непрерывного процесса затруднено из-за недостаточной устойчивости суспензии и налипания полимера на мешалку и стенки реактора–полимеризатора (коркообразование). Аппараты периодического действия, благодаря большим размерам (до 70–100 м³), обладают высокой производительностью.

Процесс получения суспензионного ПС (ПСС) общего назначения осуществляется по полунепрерывной схеме и состоит из стадий *подготовки сырья и смешения компонентов, полимеризации, промывки ПС и отделения водной фазы, сушки, смешения и окрашивания, гранулирования* (рис. 7).

Подготовка сырья состоит из очистки стирола от ингибитора (гидрохинона), приготовления раствора стабилизатора в воде, приготовления раствора инициатора в мономере.

В аппарат для приготовления суспензии, оборудованный рубашкой и мешалкой, загружают нагретую до 65°C деминерализованную воду и дозированное количество стабилизаторов. После перемешивания контролируют pH среды, которая должна быть в пределах 5,5–6,5.

В полимеризатор последовательно загружают стирол, вазелиновое масло (при выпуске пластифицированных марок ПС), обессоленную воду, нагретую до 65°C , и суспензионную смесь. После перемешивания и образования устойчивой эмульсии стирола в воде в реактор добавляют инициаторы.

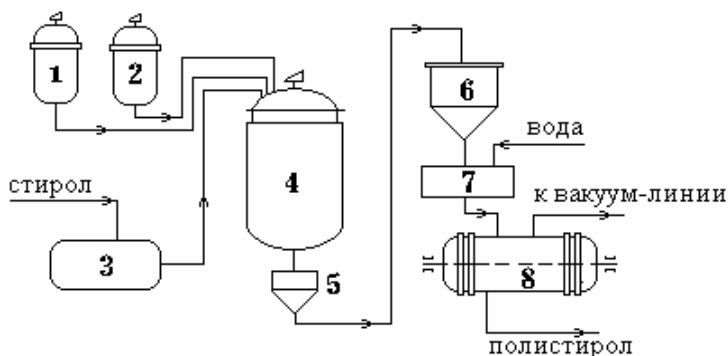


Рис. 7. Технологическая схема процесса производства суспензионного полистирола:

- 1 – аппарат для приготовления раствора инициатора;
- 2 – аппарат для приготовления раствора стабилизатора;
- 3 – емкость для стирола; 4 – реактор; 5 – сито;
- 6 – промежуточная емкость; 7 – центрифуга; 8 – сушилка

Ориентировочные нормы загрузки компонентов, мас.ч.

Стирол	100.	Стабилизаторы .	0,8–1,0.
Вода	100.	Инициаторы . . .	0,3–0,4.
Вазелиновое масло	0–3,0.		

Полимеризатор – вертикальный цилиндрический аппарат с рубашкой и лопастной мешалкой, изготовленный из нержавеющей стали. В нижней части его имеются автоматический клапан для выгрузки суспензии и штуцер для аварийной выгрузки реактора .

Процесс полимеризации стирола проводится при непрерывном перемешивании и циклическом температурном режиме: вначале при 90°C в течение 5–6 ч, затем при $120\text{--}130^{\circ}\text{C}$ – 4 ч для превращения максимального количества мономера в полимер. Частоту вращения мешалки (около

1 об/с) устанавливают в зависимости от получаемой марки и параметров процесса.

Необходимо точное соблюдение режима полимеризации, чтобы избежать слипания бисера полимера, которое чаще всего наблюдается при степени конверсии мономера, равной 30–70%. После окончания полимеризации смесь охлаждают до 45–50⁰С холодной водой, подаваемой в рубашку реактора.

Охлажденную смесь подают в промывной бак, куда загружают моющее средство и соляную (серную) кислоту для снижения pH среды до 2,0–2,5 (при использовании в качестве стабилизатора гидроксида магния). Промывной бак одновременно служит буферной емкостью, так как дальнейшие стадии процесса (отделение бисера от маточника, сушка) протекают по непрерывной схеме.

Перед загрузкой в полимеризатор следующей партии сырья его промывают для удаления со стенок и мешалки оставшегося слоя полимера (корок), который ухудшает теплопроводность стенок реактора.

Из промывного бака суспензия (размер частиц 0,5–1,5 мм) поступает в центрифугу, где бисер отделяется от маточника. Для окончательной промывки ПС от следов соляной кислоты в центрифугу подается деминерализованная вода в соотношении ПС : вода = 1:3. Маточник из центрифуги поступает на установку очистки сточных вод, а полимер в виде бисера – во вращающуюся барабанную сушилку. Сушка бисера производится при 70–110⁰С. Необходим строгий контроль за температурой воздуха, подаваемого в сушилку. При повышении температуры выше 110⁰С произойдет оплавление и слипание бисера.

При трении ПС сильно электризуется. Для уменьшения статического электрического заряда, образующегося при сушке ПС, в сушилку вводят стеарат цинка. ПС сушится до содержания влаги 0,1% и через сито, где отсеивается от некондиционного бисера, подается на хранение в силоса. (Силос – многоячеистая емкость, оборудованная устройством для автоматического направления ПС разных марок в соответствующие ячейки). Из силосов ПС поступает в смесители, куда загружается необходимое количество красителей, антиоксидантов и других специальных добавок, при введении которых получается сверхударопрочный, самозатухающий, антистатический и другие виды ПС.

После смешения ПС подают в экструдер, на грануляцию и рассев. Методом суспензионной полимеризации получается ПС с очень низким содержанием остаточного мономера (0,05%).

По аналогичной схеме суспензионной полимеризацией получают сополимеры стирола с акрилонитрилом (САН), метилметакрилатом (МС), метилметакрилатом и акрилонитрилом (МСН).

Для получения суспензионного ПС с повышенной ударной вязкостью – ударопрочного ПС (УПС) – полимеризацию стирола производят в

присутствии 5–6 мас. % полибутадиенового каучука. В растворителе, оборудованном рубашкой и мешалкой, готовят раствор каучука в стироле, полимеризацию которого проводят блочно-суспензионным способом в две стадии. Предварительная полимеризация стирола в массе (форполимеризация) проводится в присутствии инициатора и регулятора роста цепи (например додецилмеркаптана) при температуре 114–117⁰С в течение 5–6 ч. При этом происходит «прививка» стирола к молекулам каучука, образуется привитый сополимер и увеличивается вязкость среды.

После достижения форполимером степени конверсии 15–20% и определенной вязкости в полимеризатор загружают деминерализованную воду, суспензионную смесь, пластификатор и проводят вторую стадию процесса. Низкотемпературный цикл суспензионной полимеризации стирола осуществляется в присутствии пероксида бензоила при температуре 111–112⁰С в течение 4–5 ч, высокотемпературный – после добавления пероксида дикумила при 130–132⁰С в течение 4 ч. После окончания полимеризации реакционная смесь охлаждается до 70–75⁰С. Дальнейшие стадии процесса аналогичны процессу получения ПС суспензионным способом.

4.1.5. Производство полистирола и сополимеров стирола эмульсионным способом

Способ производства ПС эмульсионной полимеризацией имеет много общего со способом суспензионной полимеризации стирола.

В качестве дисперсионной среды используют деминерализованную воду, в качестве эмульгаторов применяют поверхностно-активные вещества (ПАВ) в количестве 0,1–3% от массы мономера. Это натриевые и калиевые соли жирных кислот – олеиновой или стеариновой (например олеат натрия), соли алифатических и ароматических сульфокислот (например, некаль-натриевые соли дибутилнафталинсульфокислот).

Инициаторами являются водорастворимые пероксиды: пероксид водорода, персульфаты калия или аммония. Концентрация инициатора в реакционной массе составляет 0,25–0,5% от массы стирола. При использовании в качестве инициатора окислительно-восстановительных систем температуру реакции можно снизить и повысить ее скорость.

Коагуляция латекса осуществляется сильными электролитами – кислотами или солями (сульфат алюминия, алюмокалиевые квасцы).

Механизм реакции радикальный. Для регулирования молекулярной массы полимера в реакционную массу вводят агенты передачи цепи (полисульфиды, меркаптаны, ксантогенаты и др.).

Для поддержания определенного поверхностного натяжения на границе раздела фаз добавляют так называемые регуляторы, в качестве

которых используют алифатические спирты в количестве 0,5% от массы мономера.

Скорость реакции зависит от pH среды, поэтому в реакционную среду вводят буферные соединения (ацетаты, фосфаты и др.).

Эмульсионный ПС получают в основном периодическим способом, хотя разработаны и непрерывные. Проведение непрерывного процесса затруднено из-за большого количества загрязненных сточных вод и больших потерь пылевидного полимера при непрерывной сушке в сушилках с кипящим слоем; кроме того, ПС получается очень неоднородным по размеру частиц.

Технологический процесс состоит из стадий *подготовки сырья, полимеризации, осаждения ПС из латекса (коагуляции), промывки и отделения водной фазы, сушки, просева и гранулирования* (рис. 8).

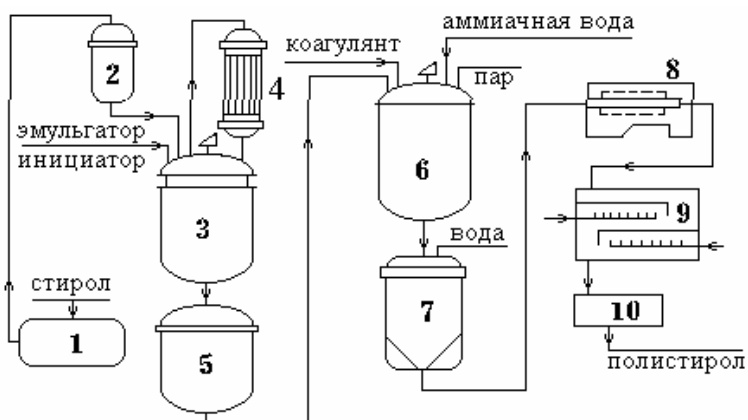


Рис. 8. Технологическая схема процесса производства полистирола эмульсионным способом:

- 1 –емкость для стирола; 2 – мерник; 3 – реактор; 4 – холодильник;
5 – промежуточная емкость; 6 – осадительная емкость; 7 – промыватель;
8 – центрифуга; 9 – сушилка; 10 – сито

Из мономера удаляют ингибитор (гидрохинон) промывкой 5–10 %-м раствором щелочи с последующей отмывкой щелочи водой.

Реакцию проводят в чугунном эмалированном аппарате объемом 10–15 м³, оборудованном мешалкой, рубашкой и обратным холодильником. В аппарат загружают воду, олеиновую кислоту и гидроксид натрия (при их взаимодействии образуется олеат натрия – эмульгатор), инициатор и мономер в следующем примерном соотношении, мас.ч.:

Стирол	100.	Едкий натр	0,2.
Вода	300.	Инициатор	0,2–0,5.
Олеиновая кислота	1–3.		

Реакция полимеризации стирола протекает при температуре 70–90⁰С до достижения степени конверсии 95% и содержания свободно-го мономера не более 0,5%. Общая продолжительность реакции 5–6 ч.

Полученный продукт представляет собой тонкодисперсную устойчивую суспензию (латекс). Латекс охлаждают до 50⁰С и сливают в сборник.

Осаждение полимера из латекса в виде мелкодисперсного порошка производится в специальном аппарате под действием коагулянтов. В осадитель предварительно подается 10%-й раствор алюмокалиевых квасцов с рН=5,5–6, затем тонкой струей при перемешивании подается латекс. Смесь продувают острым паром для отгонки непрореагировавшего мономера, нагревают ее до 75–85⁰С, перемешивают в течение 1,5–2 ч, нейтрализуют аммиачной водой для создания рН=7,4–8.

Полимер промывают горячей водой в промывателе (цилиндрический аппарат из нержавеющей стали с рамной мешалкой) несколько раз. Промывные воды отводятся на очистку. Отжатый от воды на центрифуге полимер подается на сушку. Сушка порошка полимера производится в сушилках с кипящим слоем, в пневмосушилках (труба с винтовой насадкой) до влажности не более 0,5%. ПС просеивают и передают на упаковку.

Эмульсионный ПС – тонкодисперсный порошок с размером частиц 1–10 мкм. Он имеет более высокую молекулярную массу (до 1 млн), чем полимер, полученный другими методами. Его применяют, главным образом, для получения пенополистирола (ППС). Для других целей такой высокомолекулярный ПС мало пригоден из-за очень низкой текучести при литье под давлением. Поэтому его частично деструктурируют в экструдере в процессе грануляции.

Эмульсионный полистирол (ПСЭ) не получил широкого применения (кроме производства ППС) из-за пониженных диэлектрических свойств, меньшей прозрачности, загрязненности остатками эмульгаторов и коагулянтов. Более широкое применение нашел эмульсионный ПС в виде тройного сополимера акрилонитрила, бутадиена и стирола (*АБС-пластик*) благодаря его повышенной стойкости к ударным нагрузкам, тепло- и химстойкости.

Технологический процесс производства АБС–сополимеров эмульсионным способом состоит из стадий *приготовления каучукового латекса, сополимеризации, отгонки непрореагировавших мономеров, выделения сополимера из суспензии, промывки и сушки, гранулирования сополимера.*

Приготовление каучукового латекса проводится в реакторе способом эмульсионной сополимеризации бутадиена с акрилонитрилом или

со стиролом при температуре 60–80⁰С и давлении 0,2–0,5 МПа. Полученный каучуковый латекс после отгонки непрореагировавшего бутадиена охлаждают до 40–50⁰С и сливают в сборник–хранилище.

Латекс из сборника дозировочными насосами непрерывно передается в смеситель, куда также вводят акрилонитрил и стирол, а затем в реактор (батарею реакторов). Состав реакционной смеси, мас.ч., приводимый ниже, зависит от марки выпускаемого сополимера.

Каучуковый латекс	15–26.
Акрилонитрил	25–31.
Стирол	16–55.
Инициатор (персульфат калия)	0,04–0,07.
Эмульгатор (канифольное мыло)	2,0–2,2.
Регулятор молекулярной массы (третичный додецилмеркаптан)	0,4–0,6.
Деминерализованная вода	250.

Реакторы объемом 20–30 м³ изготовлены из нержавеющей стали и снабжены мешалками и рубашками для обогрева. Реакция сополимеризации протекает при температуре 65–80⁰С и атмосферном давлении, при этом степень конверсии мономеров в последнем реакторе достигает 96–98%.

Непрореагировавшие мономеры отгоняются в испарителе острым водяным паром под вакуумом при остаточном давлении 70 кПа. Пары мономеров после конденсации и очистки возвращаются в цикл, а латекс из испарителя направляется в коагулятор, в котором под действием коагулянтов (водный раствор сульфата аммония или алюмокалиевых квасцов) и при нагревании острым паром до температуры 95⁰С происходит разрушение латекса и выделение полимера в виде мелкодисперсного порошка.

Скоагулированная суспензия сополимера поступает в сборник, а оттуда на барабанный вакуум–фильтр или центрифугу, где она промывается водой и отжимается до влажности не более 65%. Влажный порошок сополимера сушится в ленточной сушилке до влажности не более 0,4%.

На выходе из сушилки установлены валки для таблетирования порошка. Таблетки передают в бункер, смешивают с красителями, стабилизаторами и другими добавками и направляют на гранулирование.

Процессы эмульсионной полимеризации и сополимеризации стирола связаны со стадией водоподготовки и необходимостью очистки большого количества сточных вод, содержащих токсичные вещества.

4.2. СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИСТИРОЛА

Полистирол – это твердый, бесцветный, прозрачный, термопластичный полимер. Он имеет хорошие оптические свойства и пропускает около 90% лучей видимого света. Молекулярная масса ПС, применяемого в технике, составляет 50–260 тыс., степень полимеризации 600–2500, плотность 1050–1080 кг/м³. ПС в основном имеет атактическую структуру молекул с беспорядочным расположением фенильных групп относительно основной цепи. Большие размеры фенильной группы (по сравнению с атомами водорода) препятствуют упорядоченному расположению цепей макромолекул и возникновению кристаллических участков. Поэтому ПС имеет аморфное строение. ПС выпускается неокрашенным или окрашенным, в порошке или в гранулах.

Физико-механические и диэлектрические свойства ПС зависят от способа его получения, молекулярной массы и ряда других факторов. Большое влияние на свойства ПС оказывает его полидисперсность. Для промышленных марок ПС отношение $M_w/M_n=2-4$. С увеличением содержания низкомолекулярной фракции снижаются механическая прочность и температура размягчения полимера; наличие высокомолекулярной фракции затрудняет переработку ПС в изделия. Нагревание ПС, особенно выше температуры стеклования ($T_{ст}=78-85^{\circ}\text{C}$), приводит к снижению почти всех его механических характеристик, в том числе разрушающего напряжения при растяжении. Максимальная рабочая температура 70–75⁰С.

ПС обладает высокими диэлектрическими характеристиками, мало изменяющимися при повышении частоты до 10⁸ Гц, что позволяет применять его в качестве высокочастотного диэлектрика, диэлектрические свойства которого не изменяются в интервале температур от -80 до +90⁰С.

ПС стоек к воздействию концентрированных растворов щелочей и кислот, за исключением азотной и ледяной уксусной. Он устойчив к действию воды, растворов солей, низкомолекулярных спиртов, предельных углеводородов, растительных масел, но растворяется в мономере, тетрахлориде углерода, сложных эфирах, кетонах, ароматических и хлорированных углеводородах. Устойчив к действию радиоактивного излучения.

ПС обладает удовлетворительной светостойкостью, за исключением длительного воздействия солнечного света и УФ-лучей. Термическая деструкция ПС с заметной скоростью протекает при температурах выше 260⁰С, термоокислительная начинается около 200⁰С. При нагревании до температуры 300–400⁰С ПС деполимеризуется с образованием мономера.

ПС легко окрашивается в различные цвета и перерабатывается в изделия всеми способами, применяемыми для переработки термопластов. Основным является способ литья под давлением. ПТР промышленных марок ПС изменяется от 1,5 до 30. По сравнению с другими термо-

пластами, изделия из ПС имеют красивый внешний вид и обладают высокой поверхностной твердостью и формоустойчивостью.

Условное обозначение марок ПС состоит из сокращенного названия материала (ПС), способа получения (Э – эмульсионный, С – суспензионный, М – полимеризация в массе (блочный), цифрового обозначения марки, указания рецептуры светостабилизации, наименования цвета, указания рецептуры окрашивания. Например, ПСМ-111-20, красный, рец. 136П.

К недостаткам ПС относятся хрупкость, склонность к старению, невысокая теплостойкость (максимальная температура эксплуатации 70–75⁰С). Это ограничивает его применение в изделиях, которые подвергаются ударным нагрузкам при эксплуатации. При температуре выше 60⁰С снижается формоустойчивость изделий.

Физико-механические и диэлектрические свойства ПС, полученного разными способами, приведены в табл. 3.

Таблица 3

Физико-механические и электрические свойства полистирола

Показатель	ПСМ ГОСТ 20282-86	ПСС ГОСТ 20282-86	ПСЭ ГОСТ 20282-86
Плотность, кг/м ³	1050–1080	1050–1080	1050–1080
Содержание остаточного мономера, %	0,3	0,1	0,4
Показатель текучести расплава, г/10 мин	2,0–8,0	1,8–8,0	–
Разрушающее напряжение при растяжении, МПа	40–45	40–45	40–45
Относительное удлинение при разрыве, %	1,5–3,0	1,5–3,0	1,5–3,0
Ударная вязкость по Шарпи, кДж/м ² :			
без надреза	18–20	20–28	–
с надрезом	1,4–1,6	1,4–11,6	–
Теплостойкость по Вика, ⁰ С	95–100	105	103–105
Температура хрупкости, ⁰ С	-60	-60	-60
Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом · м	10 ¹⁴ –10 ¹⁶	10 ¹⁵	10 ¹² –10 ¹⁵
Тангенс угла диэлектрических потерь при 10 ⁶ Гц	3 · 10 ⁻⁴	4 · 10 ⁻⁴	4 · 10 ⁻⁴
Диэлектрическая проницаемость при 10 ⁶ Гц	2,8	2,5–2,6	2,6
Водопоглощение за 24 ч, %	0	0,01–0,02	0,07

ПС, благодаря повышенным диэлектрическим свойствам, нашел широкое применение в приборостроительной (детали электро-, радио- и электронных приборов, конденсаторов, панели приборов) и кабельной промышленности. Неокрашенные марки ПС применяются для изготовления светотехнических изделий, например, рассеивателей светильников.

Физиологическая безвредность ПС, содержащего 0,1–0,3% свободного мономера, позволяет изготавливать из него санитарно-гигиенические изделия, тару и упаковку для фармацевтических препаратов и пищевых продуктов, для изготовления предметов домашнего обихода (галантерея, игрушки, посуда, тара, авторучки, кассеты, фурнитура и др.).

Экструзией блочного ПС получают пленку и нити, которые после ориентационной вытяжки (вытяжка пленки в двух взаимно перпендикулярных направлениях) обладают большой прочностью и высокими диэлектрическими показателями. Пленка (стирофлекс) и нити используются для изоляции в кабельной промышленности, при производстве изоляторов.

Промышленность выпускает многослойные ПС-пленки, различные слои которых состоят из ПС общего назначения, УПС, сополимеров стирола, отличающиеся жесткостью, термостабильностью, низкой газопроницаемостью, светозащитными свойствами, повышенной стойкостью к действию жиров и масел. Пленки находят применение для упаковки пищевых продуктов и фармацевтических препаратов.

Для изготовления тары и упаковки используется вспенивающийся ПС и ПС общего назначения, а также средней и высокой ударопрочности. Из ПС производится жесткая потребительская, транспортная и промышленная тара и упаковка для надежной защиты товаров от механических, термических и электромагнитных воздействий. Потребительская тара предназначена в основном для упаковки продуктов питания и изготавливается из толстых пленок и лент, в том числе из биаксиальноориентированных (БОПС).

При смешивании ПС с газообразующими агентами, например азодиизобутиронитрилом (порофор ЧХЗ-57), или при введении в ПС жидких газообразователей, например изопентана, образуется пенополистирол (ППС).

4.3. СОПОЛИМЕРЫ СТИРОЛА

Стирол сополимеризуется со многими мономерами. Таким путем удается получить материалы, характеризующиеся более высокими теплоустойчивостью, сопротивлением удару, стойкостью к действию растворителей, чем ПС общего назначения, и в то же время сохранить такие свойства ПС, как твердость, формоустойчивость, приятный внешний вид и легкость переработки.

Сополимер стирола с бутадиеном (10–50% стирола) имеет высокие эластические свойства и применяется для изготовления *синтетических каучуков* марок СКС. Наиболее употребительна марка СКС-30 (цифра указывает процентное содержание стирола в исходной смеси мономеров).

Сополимеры стирола с метилметакрилатом – *сополимер МС* (соотношение стирол : метилметакрилат = 40:60) получают методом суспензионной полимеризации. Сополимер МС обладает более высокой бензостойкостью и используется для изготовления различных деталей в автомобилестроении.

Сополимер стирола с акрилонитрилом – *сополимер САН, СН* (соотношение стирол : акрилонитрил = 80:20) – твердые прозрачные материалы, обладают более высокими, по сравнению с ПС общего назначения, теплостойкостью, механическими показателями, стойкостью к действию растворителей и к растрескиванию в агрессивных жидкостях. Сополимеры применяются для изготовления различных изделий бытового и технического назначения (корпуса приборов, авторучки, хирургические инструменты и др.).

Аналогичными свойствами, но лучшей прозрачностью, обладает тройной сополимер стирола с акрилонитрилом и метилметакрилатом – *сополимер МСН* (соотношение С:М:А=40:52,5:7,5). Его применяют для изготовления изделий, эксплуатирующихся при более высоких температурах (автомобильные масло- и бензостойкие детали, корпуса приборов и др.), а также посуды и предметов домашнего обихода.

Сополимеры с α -метилстиролом – *сополимер САМ* – обладают более высокой деформационной теплостойкостью и применяются в основном для получения электроизоляционной пленки методом экструзии.

Сополимеры стирола с дивинилбензолом – *сшитые полимеры*, используемые для производства ионообменных смол.

Наиболее широко в промышленности применяются ударопрочный полистирол и АБС-пластики.

Ударопрочный ПС представляет собой продукты сополимеризации стирола с бутадиеновым или бутадиен-стирольным каучуком.

При совмещении ПС с каучуками повышается его прочность к ударным нагрузкам. При этом содержание каучука в ударопрочном ПС должно быть оптимальным. Обычно оно составляет 5–10 мас. %. Более высокий процент каучука не увеличивает ударную вязкость ПС и снижает его теплостойкость. Ударная вязкость ударопрочного ПС зависит также и от способности каучука применяемой марки поглощать энергию механических нагрузок; сил взаимодействия между каучуковой фазой и ПС или сополимером стирола; размера частиц каучука и равномерности его распределения.

Введение каучука в ПС ухудшает его атмосферостойкость и ускоряет процесс старения. Чтобы избежать этого, в ПС вводят небольшие

добавки свето- и термостабилизаторов. Для получения специальных сортов ударопрочного ПС (сверхударопрочного, самозатухающего, антистатического и др.) в него вводят специальные добавки.

Ударопрочный ПС – твердый, непрозрачный продукт белого цвета. Имеет двухфазную структуру: непрерывная фаза образована полистиролом, в котором распределена дискретная фаза в виде частиц каучука размером 1–5 мкм, окруженных тонкой пленкой привитого сополимера. Внутри частиц содержится окклюдированный ПС. Материал обладает свойствами термопласта и сохраняет свою структуру в расплаве.

Ударопрочный ПС получают блочным способом (УПМ), бочно-суспензионным (УПС) и методом компаундирования (механо-химическим смешением) (УПК). В обозначении марок ударопрочного ПС, после указанного выше сокращенного наименования материала, следует цифровое обозначение марки, рецептуры стабилизации, рецептуры окрашивания, сорта. Первые две цифры четырехзначного и первая цифра трехзначного номера соответствуют минимальному значению ударной вязкости с надрезом в кДж/м^2 , последняя цифра – удесятеренное минимальное содержание остаточного мономера. Например, УПМ-0503Л-02, рец. 084, 1с. Индексы «Л» и «Э» обозначают рекомендуемые способы переработки – литьем под давлением или экструзией. Отсутствие индекса указывает на возможность переработки обоими способами. Ударопрочный ПС различных марок выпускают стабилизированным, в виде окрашенных и неокрашенных гранул. ПТР изменяется в пределах 1,5–15 г/10 мин.

Ударопрочный ПС перерабатывается обычными для термопластов способами (литье под давлением, экструзия, термоформование и др.). Экструзией изготавливают листы, пленку, трубы, профильные и полые изделия. Листы и пленки перерабатывают методами вакуум- и пневмоформования. Изделия легко свариваются и склеиваются. Поверхность изделий хорошо окрашивается механическими способами, лакируется, металлируется.

Ударопрочный ПС применяется для изготовления корпусов и деталей бытовых и промышленных холодильников, емкостей и сосудов, мебели, деталей машин, корпусов радиоприемников, телевизоров, пылесосов, электробритв и др. Широко используется для упаковки пищевых продуктов и лекарственных препаратов, изготовления бутылей и посуды разового применения, игрушек, авторучек и др.

Тройной сополимер акрилонитрила, стирола и бутадиена – *АБС-пластики* – получают тремя способами: привитой эмульсионной сополимеризацией, смешением латексов каучука и сополимера, механо-химическим путем. Для получения некоторых марок АБС, помимо стирола и акрилонитрила, применяют α -метилстирол и метилметакрилат, помимо бутадиенового каучука – бутадиенстирольный каучук.

АБС-пластики содержат 5–25% бутадиенового или бутадиен-стирольного каучука, 15–35% акрилонитрила и остальное стирол.

По строению АБС-пластики аналогичны ударопрочному ПС, в котором матрица и привитые цепи представляют собой сополимер акрилонитрила со стиролом. Размер частиц дисперсной фазы (привитый сополимер стирола и акрилонитрила на каучуке) менее 1 мкм.

АБС-пластики – это непрозрачные материалы, они характеризуются значительно более высокими прочностью и жесткостью, ударной вязкостью, теплостойкостью, чем УПС (табл. 4). Они имеют высокую водостойкость, стойки к действию растворителей, масел, кислот, щелочей.

Среди конструкционных полимерных материалов АБС-пластики по объему производства занимают второе место (около 32%) после термопластичных полиэфиров (в основном полиэтилентерефталата, объем производства которого составляет около 40%). Их мировое производство составляет примерно 5 млн. т в год.

Таблица 4

Свойства сополимеров стирола

Показатель	АБС	УПС	УПМ
Плотность, кг/м ³	1020–1060	1060	1060
Содержание остаточного мономера, %	0,1–0,8	0,1–0,5	0,1–0,8
Показатель текучести расплава, г/10 мин	1–30	1,5–8,0	2–10
Разрушающее напряжение при растяжении, МПа	25–45	23–25	20–25
Относительное удлинение при разрыве, %	15–20	20–35	20–40
Ударная вязкость по Шарпи, кДж/м ² : без надреза с надрезом	75–100 –	– 5–10	– 5–8
Теплостойкость по Вика, °С	95–117	85	70–96
Температура хрупкости, °С	-40	-40	-40
Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом · м	$4 \cdot 10^{12}$ – $1 \cdot 10^{14}$	$1 \cdot 10^{14}$	$1 \cdot 10^{14}$
Тангенс угла диэлектрических потерь при 10 ⁶ Гц	$8 \cdot 10^{-3}$ – $2 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-3}$ – $3 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$ – $3 \cdot 10^{-3}$
Диэлектрическая проницаемость при 10 ⁶ Гц	2,9–3,0	2,7–2,9	2,6–2,8

АБС-пластики применяются для изготовления крупногабаритных и тонкостенных изделий технического назначения и товаров народного потребления, в том числе контактирующих с пищевыми продуктами и лекарственными средствами. Из них изготавливают крупные детали автомобилей (рулевое колесо, приборные щитки и др.), корпуса приборов, теле- и радиоаппаратуры, телефонов, футляры, контейнеры, детали машин и приборов, сантехническое оборудование (раковины, сливные бачки, ванны), трубы, арматуру, детали мебели, облицовочные плитки, стенные панели и др.

Созданы новые конструкционные материалы на основе сплавов АБС с поликарбонатом, полиамидами, полиэтилентерефталатом (ПЭТФ), полибутилентерефталатом (ПБТФ) с повышенной ударной прочностью, тепло-, свето- и атмосферостойкостью, пригодные для изготовления профильно-погонажных изделий технического назначения и конструкционных деталей интерьера автомобилей.

В мировом производстве полистирольных пластиков, включающих ПС, пенополистирол и сополимеры, удельный вес ударопрочного ПС составляет около 45%, АБС-пластика – 15–20%, остальных сополимеров 3–5%, чистого ПС – 30–40%.

4.4. ПЕНОПОЛИСТИРОЛ

Пенополистирол (ППС) получают в технике двумя методами: прессовым и беспрессовым.

Прессовый метод (ППС марок ПС-1, ПС-2 и ПС-4) заключается в том, что эмульсионный тонкодисперсный ПС смешивается с твердым порообразующим компонентом, прессуется, после чего отпрессованные изделия вспениваются.

При беспрессовом методе (ПС марок ПСВ и ПСВ-С) в суспензионный ПС вводят вспенивающий агент. Эта операция производится либо на стадии окончательной полимеризации стирола, либо после окончания полимеризации.

Наибольшее распространение в технике получил беспрессовый метод производства ППС.

ППС представляет собой легкую газонаполненную пластическую массу в виде твердой пены с равномерной ячеистой структурой. Кажущаяся плотность ППС 12–350 кг/м³, она выражает соотношение твердой и газообразной фаз.

ППС, как и ПС, характеризуется высокой водостойкостью и стойкостью к действию агрессивных минеральных сред (кроме концентрированной азотной кислоты). Наиболее высокую химическую стойкость имеет материал, полученный беспрессовым методом. ППС отличается

высокой биологической стойкостью: не гниет, не поражается грызунами, стоек к действию грибов и бактерий.

Прочностные свойства ППС зависят от характера пористой структуры: размера и формы ячеек, прочности стенок ячеек и т.д. По механическим свойствам беспрессовый ППС уступает прессовому, так как беспрессовый ППС получают из суспензионного ПС, который имеет значительно меньшую молекулярную массу, чем эмульсионный ПС, из которого изготавливают прессовый ППС. Разрушающее напряжение при растяжении ППС марки ПСВ (беспрессовый) составляет 50–60% разрушающего напряжения для прессового ПС марки ПС-4. Как конструкционный материал ППС может эксплуатироваться до 60–75⁰С.

Ниже приведены характеристики ППС различных марок.

ПС-1	Разрушающее напряжение при сжатии, МПа	0,29–4,9.
	Усадка линейная при 60 ⁰ С за 24 ч, %	0,4.
	Водопоглощение за 24 ч, кг/м ² , не более	0,3.
ПС-4	Разрушающее напряжение при сжатии, МПа	0,16–0.39.
	Усадка линейная при 60 ⁰ С за 24 ч, %	0,8–1,0.
	Водопоглощение за 24 ч, кг/м ² , не более . . .	0,3.
	Кажущаяся плотность, кг/м ³	25.
ПСВ	Разрушающее напряжение при статическом изгибе, МПа, не менее	0,1.
	Содержание, %:	
	остаточного мономера, не более	0,25.
	порообразователя, не менее	5.
	влаги, не более	1.

Беспрессовый ППС в виде гранул до изготовления из него изделий (готовый продукт) хранится в герметично закрытой таре, так как при хранении в открытой таре, особенно в отапливаемых помещениях или в летнее время, происходит быстрое улетучивание из полимера вспенивающего агента, вследствие чего снижается эффект вспенивания. Срок хранения его даже в условиях хорошей герметизации тары ограничен сравнительно небольшим промежутком времени.

Недостатком продукта является его сильная горючесть вследствие содержания в нем горючего порообразователя (изопентана). Применением для полимеризации хлорпроизводных стирола (моно- и дихлорстирол и др.) или введением антипиренов, например, оксида сурьмы, можно уменьшить или совсем устранить горючесть ППС. При введении в композиции фосфорорганических соединений, дибромэтилбензола, тетрабром-*n*-ксилола удастся получить самозатухающий ПС для вспенивания.

ППС применяется в качестве легкого заполнителя в армированных конструкциях, в клеевых соединениях с металлами, слоистыми пластиками и древесиной, а также как звуко- и теплоизоляционный и труднопотопляемый материал. Из него изготавливают плиты для теплоизоляции строительных конструкций.

ППС применяется для теплоизоляции водопроводных труб, холодильников, рефрижераторов, вагонов, в радиосвязи и радиолокации, при изготовлении непотопляемых лодок и судов (заполнение отсеков лодок и катеров для повышения их плавучести), спасательных средств (пояса, плотики), в производстве плит для потолков и декоративной отделки стен, легких строительных панелей (в качестве промежуточного слоя), при изготовлении футляров приборов, в качестве вкладышей и прокладок, для упаковки чувствительных к ударам пищевых и промышленных товаров, посуды разового использования и других изделий.

Сочетание ППС с другими листовыми материалами (бумага, картон) методом каширования (тепловая сварка при 100–125⁰С) позволяет получать разнообразные комбинированные и декоративные пленки при изготовлении упаковки, звуко- и теплоизоляционных прокладок, отделочных материалов. Низкая теплопроводность, хорошие амортизационные свойства, легкость ППС делают его пригодным для использования в качестве упаковочного материала.

ППС используется для литья по газифицируемым моделям. Модель из ППС при заливке формой металлом газифицируется, при этом полость формы освобождается полностью для расплавленного металла.

Экструзионный ППС применяется как теплоизоляционный материал в строительстве, холодильной технике, судо- и авиастроении. Как конструкционный материал его предлагается использовать при изготовлении мебели.

Вопросы для контроля

1. Как получают в промышленности стирол? Приведите схему его полимеризации. Изобразите с помощью схем линейную и трехмерную структуры полимера.

2. Сравните блочный, суспензионный и эмульсионный способы получения ПС в промышленности. Выделите преимущества и недостатки каждого способа.

3. Укажите различия в свойствах изотактического и синдиотактического ПС.

4. Приведите примеры сополимеров на основе стирола, охарактеризуйте их свойства.

5. Приведите технологическую схему процесса производства ударопрочного ПС полимеризацией в массе и суспензионным способами.

6. В чем особенности технологического процесса производства АБС-пластиков?
7. Применение ПС и его сополимеров для изготовления различных видов упаковки.
8. Охарактеризуйте прочностные свойства пенополистирола.

5. ПОЛИМЕРЫ ГАЛОГЕНПРОИЗВОДНЫХ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

5.1. ПОЛИВИНИЛХЛОРИД

Промышленный синтез поливинилхлорида (ПВХ) впервые был осуществлен в Германии в 1930 г. в водной эмульсии. Следующим шагом в производстве ПВХ была разработка способа суспензионной полимеризации. Позднее во Франции был освоен промышленный метод полимеризации винилхлорида в массе.

Поливинилхлорид является полимером винилхлорида и благодаря хорошим физико-механическим и электрическим свойствам, химической стойкости, способности к модификации свойств при введении различных добавок, возможности получения на его основе материалов и изделий практически всеми известными способами переработки термопластов занимает второе место в мире после полиолефинов по масштабам производства среди синтетических полимеров.

Получение ПВХ и сополимеров винилхлорида (ВХ) осуществляется в отечественной промышленности в основном суспензионным и эмульсионным способами, блочный способ нашел ограниченное применение.

5.1.1. Сырье для получения поливинилхлорида

Основным сырьем для получения ПВХ служит винилхлорид (ВХ). При производстве сополимеров винилхлорида применяются метилакрилат, метилметакрилат, винилацетат и винилиденхлорид. В качестве вспомогательных материалов используют деминерализованную воду, инициаторы, стабилизаторы и другие добавки.

Винилхлорид $\text{CH}_2 = \text{CHCl}$ – бесцветный газ со слабым приятным эфирным запахом, с температурой кипения минус $13,8^\circ\text{C}$, плотностью 973 кг/м^3 . Он хорошо растворим в спирте, ацетоне, эфире, дихлорэтано, хлороформе и в других органических растворителях, а также в керосине, вазелиновом и соляровом маслах. Плохо растворяется в воде. При давле-

нии 0,1–0,2 МПа и нормальной температуре винилхлорид (ВХ) конденсируется в прозрачную жидкость и хорошо хранится в жидком виде. Мономер стоек при нагревании до 50–60⁰С, в отсутствие инициатора и кислорода самопроизвольно не полимеризуется.

Основные промышленные методы производства ВХ дегидрохлорирование дихлорэтана и гидрохлорирование ацетилена.

Полученный винилхлорид очищают от примесей ректификацией до содержания основного вещества 99,9%. Процесс полимеризации очень чувствителен к наличию примесей, поэтому их содержание в мономере должно быть минимальным.

Допустимое содержание примесей в винилхлориде, %

Ацетальдегид	0,0005.
Ацетилен	0,00005.
1,1-дихлорэтан и другие хлорорганические соединения	0,01.
Дивинил и другие сопряженные диены	0,0002.
Железо	0,00005.
Сера и серосодержащие соединения	0,0003.
Вода	0,02.
Нелетучие вещества	0,001.
Хлористый водород	0,00001.

Чистый ВХ можно длительное время хранить при температурах от –50 до –30⁰С под азотом в отсутствии ингибиторов. При повышенной температуре хранения винилхлорида применяют ингибиторы, например гидрохинон, который перед полимеризацией удаляют перегонкой мономера или его многократной промывкой разбавленной щелочью, после чего мономер тщательно сушат.

Винилиденхлорид $\text{CH}_2 = \text{CCl}_2$ – бесцветная летучая жидкость с характерным слабым запахом, с температурой кипения 31,7⁰С, температурой плавления минус 122,5⁰С, плотностью 1270 кг/м³. Растворяется в обычных органических растворителях, плохо растворяется в воде. Винилиденхлорид быстро полимеризуется на свету и в присутствии кислорода воздуха, медленнее при нагревании.

Винилиденхлорид получают дегидрохлорированием 1,1,2-трихлорэтана. Примеси удаляют. Чистота мономера должна быть не менее 99,9%. Хранят винилиденхлорид в присутствии ингибиторов: органических и неорганических оснований (аммиак, анилин, изопропиламин, спирт и др.). Винилиденхлорид очищают от ингибиторов перегонкой в атмосфере инертного газа. Все работы с винилиденхлоридом следует проводить в атмосфере инертного газа.

Деминерализованная (обессоленная) вода применяется при суспензионном и эмульсионном способах получения ПВХ.

Процесс очистки воды и удаления из нее минеральных солей производят на ионообменной установке в две стадии путем последовательного пропускания воды через катионо- и анионообменные фильтры. Качество очищенной воды оценивается по величине ее электропроводности, которая должна быть не менее $1 \cdot 10^5 - 1 \cdot 10^6 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

Инициаторами полимеризации ВХ служат пероксиды или азосоединения. Наибольшее применение получили пероксиды бензоила, лаурила, водорода, персульфаты аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ и щелочных металлов. Для суспензионной полимеризации ВХ применяют высокоактивный пероксидный инициатор дицетипероксидкарбонат (лиладокс), обладающий низкой токсичностью и не требующий охлаждения при температуре окружающей среды до 25°C (интенсивно разлагается при температуре 40°C).

Из азосоединений чаще всего применяют азодиизобутиронитрил, применяемый также как вспенивающий агент при производстве пенопласта на основе ПВХ (порофор ЧХЗ-57).

Стабилизаторами при суспензионной полимеризации ВХ являются два типа веществ:

1) органические водорастворимые высокомолекулярные соединения, например, производные целлюлозы (гидроксипропилцеллюлоза и гидроксипропилметилцеллюлоза), карбамидоформальдегидные и фенолоформальдегидные олигомеры, сополимеры винилацетата, этилена или стирола с малеиновым ангидридом, поливиниловый спирт, не полностью омыленный, так как ацетатные группы в нем существенно влияют на дисперсность получаемого ПВХ;

2) минеральные, не растворимые в воде, соединения, способные образовывать тонкодисперсные взвеси: гидроксиды, фосфаты или карбонаты металлов, каолин и другие (например, гидроксид магния, получаемый непосредственно в водной фазе введением хлорида магния и гидроксида натрия).

Защитный коллоид часто применяют совместно с модифицирующей добавкой (алкил- и арилсульфонаты, неполные эфиры многоатомных спиртов и высших жирных кислот и др.), которая способствует существенному изменению структуры и морфологии получаемого ПВХ. Изменяется дисперсность, увеличивается пористость поверхности частиц, которые влияют на способность ПВХ к переработке.

Эмульгаторами при эмульсионной полимеризации ВХ являются поверхностно-активные вещества. К ним относятся мыла: натриевые и калиевые соли высших жирных кислот (стеариновой, пальмитиновой, линолевой и др.). В качестве эмульгаторов применение получили также алкилсульфонаты (натриевые и калиевые соли алифатических сульфокислот с числом углеродных атомов 12–18).

5.1.2. Физико-химические основы процесса производства поливинилхлорида

Реакции полимеризации ВХ или сополимеризации его с другими мономерами протекают по радикальному механизму в присутствии инициаторов в массе, суспензии или эмульсии. Молекулы ВХ полярны и поэтому более активно, чем этилен, вступают в реакцию. При термическом распаде инициатора, например лиладокса, образуются свободные радикалы, которые при взаимодействии с ВХ образуют активные центры.

Активизация ВХ зависит от скорости распада инициатора и эффективности инициирования, которая определяется отношением числа свободных радикалов, иницирующих полимеризацию, к общему числу свободных радикалов, образующихся при распаде инициатора.

Эффективность инициирования зависит от химического состава применяемого инициатора, чистоты мономера, температуры реакции и других факторов. При очень большой скорости распада активных инициаторов их концентрация в реакционной среде быстро уменьшается, что может привести к замедлению скорости реакции полимеризации. Поэтому рекомендуется использовать высокоактивные инициаторы в сочетании с менее активными.

Наличие примесей в ВХ (например, ацетилена, этилена, дихлорэтана и др.) даже в небольших количествах снижает эффективность инициирования за счет взаимодействия с ними свободных радикалов. Полимеризация ВХ протекает быстрее в атмосфере азота, чем в воздухе, так как кислород замедляет процесс, уменьшает среднюю молекулярную массу полимера и способствует образованию боковых ответвлений в цепях макромолекул.

Полимеризация ВХ отличается от полимеризации других виниловых мономеров большей скоростью реакции передачи цепи через мономер или другое низкомолекулярное органическое вещество с образованием новых радикалов, способных иницировать реакцию.

Очень высокая способность к реакциям передачи цепи на мономер является одной из важнейших особенностей полимеризации ВХ. Передача цепи возможна и через полимер с образованием разветвленного полимера, который обладает повышенной склонностью к деструкции из-за наличия третичного атома углерода.

Это приводит к тому, что молекулярная масса образующегося полимера практически не зависит от концентрации инициатора и определяется, главным образом, температурой реакции. Следовательно, одним из важнейших параметров процесса, определяющим молекулярную массу, термостабильность и степень разветвленности молекул ПВХ, является температура реакции. С повышением температуры повышается число реакционных центров, возникших за счет реакции передачи цепи через

мономер или примесь, что приводит к уменьшению молекулярной массы, снижению термостабильности ПВХ и увеличению разветвленности его макромолекул.

Для регулирования молекулярной массы в реакционную среду вводят вещества, способные участвовать в передаче цепи – регуляторы. Регуляторы выбирают так, чтобы образующиеся в результате реакций передачи цепи радикалы были достаточно активными.

ПВХ характеризуется значительной полидисперсностью: степень полимеризации для различных фракций находится в пределах от 100 до 2500. Полидисперсность ПВХ увеличивается с возрастанием степени конверсии мономера. Для получения ПВХ с небольшой полидисперсностью (узким ММР) отклонение от заданной температуры полимеризации не должно превышать $0,5^{\circ}$. Максимальная температура процесса полимеризации ВХ не должна превышать 70°C во избежание дегидрохлорирования (отщепления хлористого водорода) образовавшегося полимера. Тепловой эффект реакции полимеризации ВХ при 42°C составляет $91,3 \text{ кДж/моль}$.

Отличительной особенностью процесса получения сополимеров ВХ является то, что вступающие в реакцию сополимеризации мономеры обладают различной реакционной способностью. Поэтому для получения однородных по химическому составу сополимеров в реакционной массе поддерживают постоянное соотношение реагирующих мономеров. Для этого более реакционноспособный мономер добавляют к менее реакционноспособному постепенно, в несколько приемов. В некоторых случаях процесс проводят с применением двух инициаторов: одного – растворимого в воде, другого – в мономере.

5.1.3. Производство поливинилхлорида суспензионным способом

Полимеризация ВХ суспензионным способом является наиболее распространенной, так как сочетает достаточно высокую чистоту получаемого полимера со сравнительно легким регулированием процесса. Полимеризация мономера, диспергированного в воде, протекает в условиях эффективного отвода тепла реакции, что позволяет получать полимер со сравнительно узким ММР.

Для образования устойчивой эмульсии ВХ в воде применяют защитные коллоиды – *стабилизаторы*. Защитный коллоид часто применяют совместно с модифицирующей добавкой, которая способствует лучшему диспергированию мономера, разрыхлению поверхности образующихся частиц, повышению их пористости, в результате чего в дальнейшем облегчается переработка полимера.

В качестве *инициаторов* используют растворимые в мономере пероксиды (пероксиды бензоила, лаурила, хлорацетила, дикумила, лиладокс), азоизобутиронитрил и др. Наиболее эффективно применение смеси инициаторов – более активного и менее активного.

Буферными добавками для регулирования pH среды и снижения коркообразования на стенках реактора являются водорастворимые карбонаты или фосфаты, гидроксиды металлов. Гидроксид кальция химически связывает хлористый водород, выделяющийся при частичном дегидрохлорировании ПВХ, и тем самым повышает его термостабильность.

ВХ распределяется в водной среде в виде отдельных капель, стабилизированных защитными коллоидами, создающими на поверхности капель адсорбционные слои, которые препятствуют слиянию капель. Образующиеся при термическом распаде инициатора свободные радикалы инициируют реакцию полимеризации мономера, которая происходит с выделением тепла. Отвод тепла в ходе реакции в значительной степени зависит от количественного соотношения воды и мономера. Недостаточное количество воды в реакционной смеси может привести к перегреву внутри частиц и усиленному дегидрохлорированию образовавшегося полимера, к получению продукта с повышенной разветвленностью цепей и низкой термостабильностью.

Отрицательное влияние на процесс суспензионной полимеризации ВХ и свойства ПВХ оказывает присутствие в системе кислорода воздуха, который необходимо удалять из сферы реакции. Кислород воздуха легко окисляет ВХ, образуя неустойчивые пероксидные соединения. Эти соединения гидролизуются в воде с образованием альдегидов, являющихся активными передатчиками цепи, и хлористого водорода, замедляющего полимеризацию.

Суспензионная полимеризация ВХ производится периодическим способом, так как осуществление непрерывного процесса затруднено из-за налипания частиц суспензии полимера на мешалку и стенки реактора (коркообразование). Процесс производства является, однако, высокопроизводительным, благодаря большим размерам реакционной аппаратуры и высокой автоматизации технологических операций.

Технологический процесс состоит из стадий *подготовки сырья, полимеризации, дегазации и усреднения суспензии, центрифугирования и сушки, просева и расфасовки* (рис.9).

Подготовка сырья включает очистку (фильтрацию) ВХ, получение деминерализованной воды ионообменной очисткой, растворение инициаторов в ВХ, растворение стабилизаторов в воде, приготовление регуляторов полимеризации и pH среды.

Процесс полимеризации ВХ производится в реакторах-автоклавах объемом от 20 до 200 м³, внутренняя поверхность которых эмалирована или изготовлена из нержавеющей стали. Реактор снабжен рубашкой для обогрева и охлаждения и обратным холодильником, смонтированным на крышке реактора. Для интенсивного перемешивания и обеспечения достаточной турбулентности реакционной смеси реактор оборудован трехлопастной пропеллерной мешалкой и специальными

отбойниками. В реакторе имеется предохранительный клапан на случай увеличения давления выше нормы.

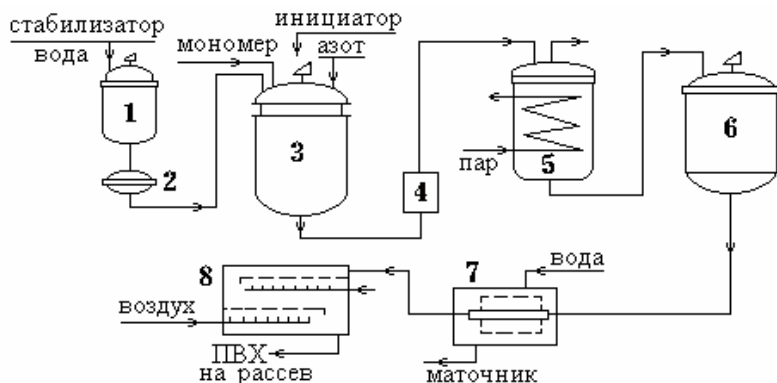


Рис. 9. Технологическая схема процесса производства суспензионного поливинилхлорида:

- 1 – емкость для стабилизатора; 2 – фильтр; 3 – реактор;
4 – коркоотделитель; 5 – дегазатор суспензии; 6 – сборник-усреднитель;
7 – центрифуга; 8 – сушилка

Реакторы современной конструкции большой емкости снабжены специальными устройствами гидроочистки. Эти установки позволяют, не открывая реактора после выгрузки суспензии, очищать его внутренние стенки от налипшего полимера (корок) с помощью обессоленной воды, подаваемой в реактор под давлением 25 МПа. Реакторы, чистка которых осуществляется открытым способом, перед следующей загрузкой сырья испытывают на герметичность давлением азота, после чего они должны быть вакуумированы.

В реактор–автоклав через счетчики или массовые мерники последовательно загружают в соответствии с рецептурой деминерализованную и не содержащую кислород (обескислороженную) воду, раствор стабилизатора в воде, раствор инициатора в мономере, регуляторы pH и другие добавки, продувают реакционную массу азотом и затем при перемешивании подают жидкий винилхлорид.

Типичная рецептура загрузки компонентов, мас.ч., следующая:

Винилхлорид	100.	Регуляторы pH среды	0,01–0,04.
Стабилизаторы	0,03–0,08.	Обессоленная вода	150–200.
Инициаторы	0,03–0,17.	Порофор	0,01–0,03.

Порофор входит в состав рецептуры загрузки для повышения пористости частиц образующегося полимера.

Способ и порядок загрузки компонентов должны обеспечивать наилучшее распределение их в реакционной смеси после ее перемешивания. При нарушении порядка, т.е. при предварительном смешивании мономера с водной фазой, капли мономера обволакиваются защитной пленкой коллоида, которая препятствует растворению в мономере инициатора и других компонентов.

Полимеризация ВХ происходит при 55–70⁰С и давлении от 0,8 до 1,3 МПа в течение 5–8 ч (в зависимости от марки ПВХ).

В современных технологических установках по производству суспензионного ПВХ управление процессом полимеризации ВХ осуществляется с помощью компьютера по специальной программе в соответствии с заданной рецептурой. Все операции по загрузке, ведению процесса, выгрузке и очистке реактора производятся автоматически. В процессе полимеризации осуществляются контроль и регулирование температуры реакции в пределах $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$ от заданной и давления в реакторе в пределах $\pm 0,05$ МПа. При полимеризации мономер расходуется и давление в реакторе к концу процесса снижается до 0,25–0,3 МПа, степень конверсии мономера составляет 88–91%.

Суспензия ПВХ из реактора через коркоотделитель передается на дегазацию в дегазационную емкость и дегазационную вакуумную колонну (на схеме не показана). Реактор и холодильник подвергаются очистке обессоленной водой для удаления остатков реакционной смеси и обеспечения оптимальной теплоотдачи.

С целью наиболее полного извлечения непрореагировавшего мономера из суспензии ПВХ дегазация проводится в две стадии – под давлением и под вакуумом. В дегазационной емкости, снабженной мешалкой для предотвращения оседания суспензии, происходит частичное удаление непрореагировавшего ВХ за счет снижения давления в дегазационной емкости до 0,02 МПа. В дегазационной вакуумной колонне производится окончательная дегазация суспензии при температуре 70–90⁰С и остаточном давлении 0,02 МПа. Выделившийся при дегазации ВХ после очистки и сушки возвращается в цикл.

Дегазированная суспензия ПВХ с содержанием твердого вещества 25–30 мас. % сливается из дегазационной вакуумной колонны в сборник-усреднитель.

Дальнейшие стадии процесса (центрифугирование и сушка) протекают по непрерывному способу. ПВХ выделяется из суспензии в центрифугах отстойного типа при температуре 60⁰С, так как при применении фильтровальных центрифуг часть полимера проходит через ткань в маточник. Маточник направляется на очистную установку. Отжатый поли-

мер с влажностью 20–30% сушится горячим воздухом с температурой 100–135⁰С в двухступенчатых трубах–сушилках скоростного типа или в сушилках с кипящим слоем. Иногда в качестве второй ступени используется барабанная сушилка. Она предназначена для сушки ПВХ с низким значением константы Фикентчера, требующего для достижения остаточной влажности 0,3% более мягкого режима и более продолжительного времени сушки. После сушки ПВХ сортируется по размерам частиц в узле рассева и собирается в силосах, откуда поступает в железнодорожные цистерны или на упаковку в бумажные мешки. Размер частиц порошка 100–200 мкм.

Общее время цикла полимеризации, включая вспомогательные операции, составляет 10–20 ч.

Суспензионный ПВХ характеризуется сравнительно узким ММР. Его свойства и структура сильно зависят от природы инициатора, защитного коллоида и различных добавок, а также от технологических параметров. Молекулярная масса регулируется температурой полимеризации. Константы Фикентчера, в зависимости от температуры полимеризации, имеют следующие значения:

Константа Фикентчера	55	60	65	70	75.
Температура полимеризации, ⁰ С	72	67	60	54	50.

Суспензионный ПВХ, по сравнению с эмульсионным, обладает лучшими диэлектрическими свойствами, более высокими водо- и теплоустойкостью, улучшенной светостойкостью. Недостаток – трудность осуществления непрерывного процесса.

Технология получения суспензионного ПВХ исключительно чувствительна к различного рода отклонениям. Поэтому хорошая воспроизводимость процесса и получение полимера требуемого качества достигаются лишь при условии большой точности дозировки всех компонентов, высокой степени их чистоты, тщательной подготовки аппаратуры и строгого соблюдения заданных параметров процесса.

5.1.4. Производство поливинилхлорида эмульсионным способом

Эмульсионный способ применяется при производстве ПВХ в тех случаях, когда требуется полимер в виде тонкодисперсного порошка или суспензии, например, в производстве пластизолов или стабильных водных эмульсий ПВХ.

Для создания устойчивой эмульсии применяют ионогенные *эмульгаторы* – натриевые соли алифатических и ароматических сульфокислот

(например, некаль – натриевая соль дибутилнафталинсульфокислоты). В зависимости от вида и количества эмульгатора можно получать частицы размером от 0,1 до 0,2 мкм для специальных латексов, от 0,5 до 1 мкм – для пластизолов и от 1 до 2 мкм – для пластмасс.

В качестве *инициаторов* полимеризации используют водорастворимые пероксиды, например, персульфат калия или пероксид водорода. Для регулирования pH среды (pH должна быть около 7) вводят фосфаты (например, фосфорную кислоту и щелочь, образующие буферную соль). Для получения высокодисперсного латекса вводят специальные добавки, уменьшающие поверхностное натяжение среды (например, амиловый спирт $C_5H_{11}OH$ в количестве 0,1–0,5%).

Технологический процесс производства эмульсионного ПВХ состоит из стадий *приготовления водной фазы (эмульсионной воды), полимеризации ВХ, дегазации латекса, выделения полимера из латекса* (рис. 10). Эмульсионная полимеризация ВХ может осуществляться как по периодической, так и по непрерывной схеме.

В смеситель загружают деминерализованную воду, эмульгатор, регулятор pH среды и инициатор. После перемешивания водную фазу (эмульсионную воду) и жидкий ВХ непрерывно подают в полимеризатор – цилиндрический эмалированный аппарат объемом 15–30 м³, снабженный рубашкой и мешалкой.

Примерные нормы загрузки компонентов, мас.ч.			
Винилхлорид	100.	Регулятор pH среды	0,25–2,0.
Вода	180.	Инициатор	1–3.
Эмульгатор	1–5.	Модификатор	0–5.

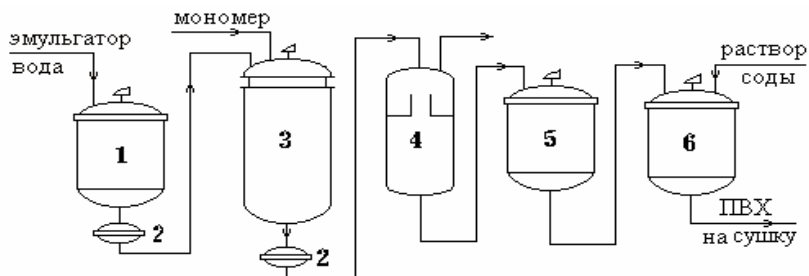


Рис. 10. Технологическая схема процесса производства эмульсионного поливинилхлорида:

- 1 - смеситель; 2 - насос; 3 - полимеризатор;
4 - аппарат для дегазации латекса; 5 - аппарат для выделения полимера;
6 - аппарат для получения раствора соды

Полимеризацию проводят при 40–60⁰С и давлении 0,5–0,8 МПа до степени конверсии мономера около 80%. Для повышения степени конверсии мономера до 92–95% полимеризацию можно проводить в двух последовательно соединенных реакторах. Процесс полимеризации контролируется по плотности эмульсии (на выходе составляет 1120 кг/м³) и температуре реакционной смеси в автоклаве. Продолжительность реакции 2–5 ч. Образующийся латекс с размером частиц 0,05–0,5 мкм (иногда до 1 мкм) характеризуется значительной полидисперсностью по размерам полимерных частиц, имеющих, как правило, сферическую форму.

Полученный латекс, содержащий примерно 40–42% ПВХ, передается в дегазатор, где под вакуумом отделяется непрореагировавший мономер, который после ректификации возвращается в цикл. Латекс сливают из дегазатора в сборник, а оттуда перекачивают в аппарат для стабилизации ПВХ водным 5%-м раствором соды. Стадия отделения полимера от маточника осуществляется в распылительной сушилке, куда одновременно с латексом непрерывно подается нагретый до 160⁰С воздух. Порошок ПВХ с остаточной влажностью 0,4% направляется на рассев и упаковку.

Выделение ПВХ из латекса осуществляется также методом коагулирования суспензии сульфатом аммония и щелочью с последующей промывкой полимера и отжимом на центрифуге и сушкой в сушилке. Это многостадийный и малоэкономичный метод, хотя он и дает более чистый ПВХ.

Эмульсионной ПВХ характеризуется сравнительно узким ММР, значение константы Фикентчера различных марок колеблется в пределах 55–80. Молекулярную массу можно регулировать изменением температуры процесса, содержанием инициатора, а также введением в реакционную смесь 0,2–5% модификатора – передатчика цепи. Латекс может быть товарным продуктом и с концентрацией 40–50% использоваться для пропитки и отделки тканей и кожи.

Недостатком эмульсионного способа с сушкой латекса является загрязненность полимера эмульгаторами и буферными солями, которые снижают диэлектрические свойства ПВХ и ухудшают способность полимера к переработке в изделия.

5.1.5. Производство поливинилхлорида полимеризацией в массе

Способ блочной полимеризации (полимеризация в массе) экономичнее суспензионного и эмульсионного и позволяет получать более чистый полимер, не содержащий примесей эмульгаторов и других добавок. Основной недостаток – трудность отвода тепла. Вследствие нерастворимости ПВХ в мономере (винилхлориде) твердая фаза полимера начинает образовываться уже в самом начале процесса и оседает на стенках реактора, что затрудняет отвод тепла. С увеличением степени превраще-

ния мономера исчезает жидкая фаза и образуются крупные агрегаты полимера, которые слипаются между собой. Поэтому процесс проводят в две стадии.

Непрерывный двухстадийный процесс полимеризации ВХ состоит из стадий *предварительной полимеризации (форполимеризации), основной полимеризации, просева и измельчения.*

Жидкий мономер и инициатор (различные органические пероксиды, азодиизобутиронитрил) загружают в вертикальный реактор-автоклав и проводят форполимеризацию при 50–70⁰С и давлении около 1 МПа до степени конверсии 10%.

Полученный форполимер сливают в горизонтальный вращающийся реактор-автоклав, снабженный ленточно-спиральной мешалкой или содержащий металлические шары для удаления со стенок аппарата нарастающего слоя ПВХ, который затрудняет отвод тепла реакции полимеризации. В реактор-автоклав загружают свежий мономер, низкотемпературную иницирующую систему окислительно-восстановительного типа, регулятор молекулярной массы и термостабилизаторы ПВХ (например, стеараты металлов). Основная полимеризация проводится до степени конверсии 65–70%.

Непрореагировавший газообразный ВХ удаляется из реактора, очищается от мельчайших твердых частиц полимера на фильтре, сжижается в конденсаторе и возвращается в цикл.

Полимер выгружается в виде пылевоздушной смеси в бункер-циклон, где от него отделяется воздух, и поступает на рассев (на вибросито для отделения крупных частиц), затем в бункер-приемник и на упаковку.

Таким образом, при производстве ПВХ полимеризацией в массе стадии фильтрации и сушки исключены, вследствие чего технологическая схема проще и экономичнее по сравнению с суспензионным и эмульсионным способами (несмотря на достаточно низкую степень превращения и затруднения, связанные с отводом тепла). Этим способом получают очень чистый ПВХ, не загрязненный эмульгатором или защитным коллоидом и имеющий высокие диэлектрические показатели.

5.2. СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

ПВХ – термопластичный полимер белого цвета с линейной структурой молекул и степенью кристалличности до 10%. Молекулярная масса ПВХ от 30 до 150 тыс. Для ПВХ характерна высокая полидисперсность: степень полимеризации его фракций колеблется от 100 до 2500.

Полярность атомов хлора и их взаимодействие с атомами водорода соседних цепей с образованием водородных связей обуславливает боль-

шую плотность упаковки цепей ПВХ, поэтому полимер обладает высокой механической прочностью, ограниченной растворимостью и малым удлинением при растяжении.

Свойства ПВХ зависят от молекулярной массы, которая характеризуется константой Фикентчера K_f .

K_f определяется по формуле $K_f = 1000 k$.

Коэффициент k находят по уравнению

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

где $\eta_{\text{отн}}$ – относительная вязкость раствора ПВХ в циклогексаноне при 25⁰С;

C – концентрация раствора (0,5 или 1 г полимера в 100 мл растворителя);

k – величина, являющаяся мерой средней степени полимеризации, не зависящая от концентрации раствора и характерная для данного образца полимера.

В промышленных марках константа Фикентчера K_f изменяется от 50 до 80, при этом степень полимеризации практически линейно возрастает от 450 до 1750: $n \cong 40 (K_f - 40)$.

В названиях марок ПВХ буквами обозначается способ производства. Например, ПВХ-С, ПВХ-Е, ПВХ-М (способы производства соответственно: суспензионный, эмульсионный и полимеризацией в массе). Цифры после буквенного обозначения указывают на минимальную величину K_f . Буква после цифр указывает возможное применение ПВХ данной марки: М – для мягких изделий, Ж – для жестких изделий, П – для паст, Т – термостабилизированный. Например, ПВХ-С70М – суспензионный ПВХ с $K_f \cong 70$ (средняя степень полимеризации $\cong 1200$), рекомендуется для изготовления мягких изделий; ПВХ-Е75П – ПВХ эмульсионный с $K_f=70-75$ пастообразующий; ПВХ-М64 – ПВХ, полученный полимеризацией в массе с $K_f=64-66$. В промышленности выпускают ПВХ со следующими величинами K_f в зависимости от способа производства:

Суспензионный ПВХ	47–76.
Эмульсионный ПВХ	54–77.
Массовый ПВХ	5672.

Вследствие высокого содержания хлора в составном повторяющемся звене молекул (около 56%) ПВХ не воспламеняется и практически не горит. При нагревании выше 100⁰С (особенно активно выше 140⁰С) происходит внутримолекулярное отщепление хлористого водорода с образованием сопряженных двойных связей в цепи. При этом в зависимости от количества отщепленного хлористого водорода полимер последо-

вательно окрашивается в желтый, оранжевый, красный, коричневый и черный цвета.

Эта реакция может иметь автокаталитический характер (выделяющийся хлористый водород ускоряет процесс) и приводит к частичному сшиванию макромолекул. Образование двойных связей в макромолекуле ПВХ способствует также снижению устойчивости полимера к воздействию кислорода воздуха, солнечного света и других факторов. Следует также иметь в виду, что ПВХ перерабатывается в изделия при температурах, при которых он термически разлагается с выделением хлористого водорода.

Поэтому в ПВХ всегда вводят смесь из нескольких термо- и светостабилизаторов (обычно не менее четырех), выполняющих различные функции: поглощение отщепляющегося хлористого водорода, ингибирование деструкции, повышение устойчивости к свету и окислению и др. В качестве *стабилизаторов* применяют органические и неорганические соединения. Из неорганических наиболее эффективны соединения свинца: свинцовые белила $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$, свинцовый глет PbO , свинцовый сурик Pb_3O_4 , двухосновный фосфат свинца PbHPO_4 , силикат свинца PbSiO_3 . Эти стабилизаторы токсичны и дают полимер, темнеющий при наличии серы в воздухе. Широко применяются также натриевые соли: сода Na_2CO_3 , силикат натрия Na_2SiO_3 , фосфаты натрия Na_3PO_4 , Na_2HPO_4 . Из органических стабилизаторов используют стеараты кальция, бария, кадмия, цинка и некоторых других металлов, а также аминсоединения (меламин, производные мочевины и тиомочевины), фенолы, оловоорганические соединения и эпоксидные полимеры. Одни стабилизаторы (стеараты металлов) при взаимодействии с хлористым водородом образуют хлориды металлов и стеариновую кислоту, которая служит смазкой, другие (аминопроизводные, фенолы, оловоорганические соединения) поглощают кислород и ультрафиолетовые лучи.

Вводимые полярные низкомолекулярные вещества и соединения, образующие соли, ухудшают электроизоляционные свойства ПВХ. Применение в качестве стабилизаторов эпоксидных смол не приводит к значительному увеличению ионной проводимости ПВХ, так как при взаимодействии хлористого водорода с эпоксигруппой солей не образуется. Высокая дисперсность и равномерное распределение стабилизаторов в массе полимера необходимы для проявления их активности. Количество стабилизаторов зависит от их природы и назначения полимера.

ПВХ обладает хорошими электроизоляционными и теплоизоляционными свойствами, повышенной химической стойкостью к действию сильных и слабых кислот, всех щелочей и смазочных масел. ПВХ устойчив к действию соляной и муравьиной кислот любых концентраций, серной кислоты до 90%-й концентрации, азотной кислоты до 50%-й концентрации. Свойства ПВХ не изменяются под действием воды, щелочей лю-

бой концентрации, промышленных газов (NO_2 , Cl_2 , SO_3 , HF и др.), растворов солей, бензина, керосина, масел, жиров, глицерина, спиртов, глицерин. ПВХ не растворим в собственном мономере (винилхлориде), растворяется в дихлорэтано, сложных эфирах, хлорбензоле, циклогексанол, смеси ацетона и бензола, а также в некоторых кетонах.

ПВХ – жесткий полимер с высокой температурой стеклования, что характеризует малую подвижность звеньев цепи, обусловленную взаимодействием полярных атомов хлора с атомами водорода соседних цепей полимера. Для повышения эластичности и морозостойкости ПВХ в него вводят *пластификаторы*. Пластификаторы – органические жидкости с высокой температурой кипения и низкой температурой застывания, совмещающиеся с полимером в различных соотношениях. В качестве пластификаторов используют сложные эфиры фталевой, себадиновой, адипиновой, фосфорной и других кислот (дибутилфталат, диоктилсебадионат, трикрезилфосфат и др.), а также различные полиэферы. Около 70% всего объема производства пластификаторов используется в производстве материалов на основе ПВХ.

При смешивании ПВХ с пластификатором и нагревании смеси в определенных условиях происходит *термическая пластификация* полимера. В результате ее улучшаются пластические и эластические свойства полимера, особенно в охлажденном состоянии. Это можно объяснить

Таблица 5

Физико-механические свойства прессованного порошка поливинилхлорида

Показатель	Значение
Плотность, кг/м^3	1350–1430
Константа Фикентчера	45–75
Теплостойкость по Мартенсу, $^{\circ}\text{C}$	50–80
Температура стеклования, $^{\circ}\text{C}$	78–105
Температура текучести, $^{\circ}\text{C}$	180–220
Температура разложения, $^{\circ}\text{C}$	140–170
Разрушающее напряжение при растяжении, МПа	40–60
Относительное удлинение при разрыве, %	10–100

ПВХ – жесткий полимер с высокой температурой стеклования, что характеризует малую подвижность звеньев цепи, обусловленную взаимодействием полярных атомов хлора с атомами водорода соседних цепей полимера. Для повышения эластичности и морозостойкости ПВХ в него вводят *пластификаторы*. Пластификаторы – органические жидкости с высокой температурой кипения и низкой температурой застывания, совмещающиеся с полимером в различных соотношениях. В качестве пластификаторов используют сложные эфиры фталевой, себадиновой, адипиновой, фосфорной и других кислот (дибутилфталат, диоктилсебадионат, трикрезилфосфат и др.), а также различные полиэферы. Около 70% всего объема производства пластификаторов используется в производстве материалов на основе ПВХ.

При смешивании ПВХ с пластификатором и нагревании смеси в определенных условиях происходит *термическая пластификация* полимера. В результате ее улучшаются пластические и эластические свойства полимера, особенно в охлажденном состоянии. Это можно объяснить

ослаблением или нарушением межмолекулярного взаимодействия в результате проникновения пластификатора между макромолекулами. Чтобы пластифицирующее действие не снижалось с течением времени, пластификатор должен обладать хорошей совместимостью с полимером. Выбор и количество пластификатора зависят от требований к материалу. Процесс пластификации состоит из смешения порошкообразного ПВХ с пластификатором, вызревания массы и последующей обработки ее на вальцах.

На основе ПВХ получают два типа материалов. Путем термической пластификации получают гибкие мягкие материалы – *пластики*, идущие на производство кабельной изоляции, гибких шлангов, пленки, обуви, а также *ПВХ-пасты*, применяемые в производстве моющихся обоев, линолеума, клеенки и материалов, имитирующих кожу.

Термической пластикацией (термическая пластикация – процесс перемешивания и плавления полимера в ходе переработки для повышения (придания) пластических свойств) ПВХ, не содержащего пластификаторов, получают жесткий материал – *винипласт*, в основном конструкционного и противокоррозионного назначения (листовой винипласт, пластмассовые трубы, профили и другие изделия). Кратко способы получения этих материалов рассмотрены ниже.

При введении в ПВХ порообразователей (например, порофора ЧХЗ–57 – азодиизобутиронитрила) или при насыщении его газом образуются жесткие, полужесткие и эластичные материалы – *пенопласты* с закрытой ячейчатой структурой или *поропласты* с открытыми сообщающимися ячейками (с открытопористой структурой). Жесткий газонаполненный ПВХ применяют при тепло- и звукоизоляции в строительстве, авиации и судостроении, а также для изготовления спасательных средств, буйков, плотов; эластичный – как амортизационный материал, а полужесткий – для изготовления полировальных кругов.

На основе ПВХ и сополимеров винилхлорида получают волокна формованием из расплавов и концентрированных растворов полимеров. Сформованное волокно вытягивают в несколько раз. Поливинилхлоридное волокно имеет высокую химическую стойкость, очень низкую тепло- и электропроводность, негорюче, устойчиво к действию микроорганизмов. Для волокна характерна высокая усадка.

Волокно применяют для производства фильтровальных и негорючих драпировочных тканей, спецодежды, нетканых изделий, технического войлока, различных теплоизоляционных материалов, используемых при низких температурах. Поливинилхлоридное волокно способно накапливать высокий отрицательный электростатический заряд, поэтому его используют для изготовления лечебного белья. Из смеси ПВХ волокна с другими волокнами изготавливают ткани повышенной плотности (исполь-

зуют эффект усадочности ПВХ волокна), рельефные ткани, ковровые изделия, искусственную кожу, замшу, пушистые трикотажные изделия. Объем мирового производства ПВХ волокна составляет 1,5–2% от общего объема синтетического волокна.

5.3. ПЛАСТИЧЕСКИЕ МАССЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

5.3.1. Поливиниловый пластикат и поливинилхлоридные пасты

В состав пластиката входят ПВХ, пластификаторы, стабилизаторы, наполнители, смазки и пигменты (красители).

Размер частиц порошкообразных ингредиентов не должен превышать 2–10 мкм, поэтому перед использованием их предварительно измельчают.

В производстве пластиката используют ПВХ, полученный суспензионной полимеризацией и полимеризацией в массе, со среднечисловой молекулярной массой 90–115 тыс. ($K_f = 70–80$). В некоторых случаях основу пластиката составляют сополимеры винилхлорида, чаще всего с винилацетатом.

В качестве пластификаторов (от 30 до 90 мас.ч. на 100 мас.ч. ПВХ) применяют вещества хорошо (диалкилфталаты и трикрезилфосфат) и ограничено совместимые с ПВХ (диоктилсебацат, триоктилфосфат, пропиленадипинат и др.). Для повышения морозостойкости (до -60°C) в композицию вводят бутадиен-нитрильный каучук, при этом повышается масло- и бензостойкость. Для получения пластиката с высокими электроизоляционными свойствами и морозостойкостью до минус 40°C применяют фталаты – самые дешевые пластификаторы.

В состав пластиката входят термостабилизаторы (от 3 до 15 мас.ч.), повышающие устойчивость материала к действию повышенной температуры. Эффективные термостабилизаторы – одно-, двух- и трехосновные соли свинца (карбонаты, фталаты, сульфаты и др.), которые используются для получения непрозрачных пластикатов. В производстве прозрачного пластиката применяют соли бария, кадмия и кальция. Часто используют синергическую смесь двух стабилизаторов (например, двухосновный фталат и двухосновный стеарат свинца).

Для повышения атмосферно- и светостойкости в состав композиции вводят антиоксиданты (фенолы, бензофеноны, бензотриазолы, эпоксицированные растительные масла, дибензилсульфид, тринонилфенилфосфит и др.) в количестве 0,02–0,5% от массы пластификаторов.

В состав пластиков входят наполнители (каолин, мел, аэросил, диоксид титана, тальк, асбест и др.) в количестве не более 30%. Увеличение количества наполнителя может привести к понижению морозостойкости и водостойкости, ухудшению перерабатываемости изделия.

Смазки облегчают переработку пластика и улучшают внешний вид изделий. В качестве смазок применяют стеарин, стеариновую кислоту, стеараты кальция, кадмия, бария, свинца в количестве 1–3%.

Для получения окрашенного пластика в состав композиции вводят органические и минеральные пигменты в количестве 0,1–3%, причем минерального пигмента требуется в 3–4 раза больше. Органические красители – зеленый и голубой фталоцианиновый, оранжевый, бордо и синий антрахиноновые. Минеральные пигменты – свинцовые, молибдатные, кадмиевые, кобальтовые и другие кроны. Черный цвет придают введением в пластик сажи, белый – диоксида титана. Минеральные пигменты хуже диспергируются в композиции, но они более атмосферостойки, не мигрируют на поверхность и не снижают электрические характеристики ПВХ.

Производство пластика включает стадии *подготовки и смешения сырья, термической пластификации, гранулирования и рассева*.

ПВХ-пластикат перерабатывается в изделия на экструдерах, каландрах, прессах и литьевых машинах. Он широко применяется для изготовления изоляции и защитных оболочек электропроводов и кабелей, для изготовления уплотнительных прокладок, мягких резервуаров, тары, труб, лент, пленок, втулок, мембран, профильных и погонных изделий, линолеума, обуви. Изделия из ПВХ, как правило, не эксплуатируются в узлах трения-качения и трения-скольжения, что обусловлено весьма низкой износостойкостью данных материалов (табл. 6). Износостойкость изделий можно повысить их поверхностной модификацией (хлорированием, пропиткой реакционноспособными олигомерами и мономерами и др.).

Таблица 6

Примерная рецептура кабельного изоляционного и шлангового (оболочкового) пластика, мас.ч.

Сырье	Пластикат	
	изоляционный	шланговый
Поливинилхлорид	100	100
Смесь пластификаторов	43–55	60–70
Стабилизаторы	10–12	10–15
Наполнители	–	23
Смазывающие вещества	3	3
Красители	0,7–2,0	0,7–2,0

ПВХ-пластикат применяется для изготовления изделий медицинского назначения, к которым предъявляются повышенные токсикологические требования: систем для взятия и переливания крови, тары для хранения крови и препаратов крови, различных трубок, катетеров и других эластичных инструментов медицинского назначения.

Пластикатная пленка производится обычно экструзионным и вальцово-каландровым способами аналогично производству пластиката. В любом случае первой операцией является смешение полимера с другими компонентами в смесителе в течение 25–60 мин.

ПВХ-пленка обладает комплексом ценных свойств: химической стойкостью, высокими электроизоляционными свойствами, малой теплопроводностью, ограниченной горючестью, низкой влагопроницаемостью, хорошей атмосферостойкостью и микробиологической устойчивостью. Пленка применяется в качестве обычной и термоусадочной для упаковки пищевых продуктов и промышленных товаров широкого потребления, а также в качестве тары для хранения и транспортировки различных жидкостей. ПВХ-пленка широко используется в сельском хозяйстве для силосования сочных кормов, упаковки удобрений, в качестве светопрозрачного материала для теплиц (светопропускание не ниже 80%) и для других целей. В строительстве жилых и общественных зданий пленка используется для гидроизоляции кровель и фундаментов, для защитных укрытий строящихся зданий и др. Лента из ПВХ-пленки применяется в качестве изолирующего и защитного покрытия для обмотки магистральных газо- и нефтепродуктопроводов.

Поливинилхлоридные пасты представляют собой подвижные высококонцентрированные дисперсии ПВХ в пластификаторе. Пасты, содержащие от 40 до 150% пластификатора (от массы полимера), называют *пластизолями*. Они имеют начальную вязкость 1000–20000 сП. В некоторых случаях для снижения вязкости добавляют до 20% летучих органических разбавителей и растворителей (бензин, додецилбензол и др.). Такие композиции носят название *органозоли*. Помимо ПВХ, пластификатора и разбавителя в состав паст могут входить термостабилизаторы, наполнители, красители, антистатика и другие добавки.

Технологический процесс получения паст состоит из стадий *смешения компонентов в смесителе*, *желатинизации* (вызревания пасты при комнатной температуре в течение 24 ч), *гомогенизации пасты* на вальковых краскотерках и *вакуумирования* для удаления из них воздуха.

ПВХ-пасты применяют для производства сапог, перчаток, пипеток, втулок, прокладок, различных емкостей, манекенов, кукол, поплавков, искусственной кожи, для электроизоляции проводов.

5.3.2. Винипласт

В отличие от пластика, винипласт представляет собой жесткий материал, выпускаемый в виде листов, пленок, труб, стержней и изделий более сложного профиля. Пленки, трубы, стержни и другие профильные изделия изготовляют методом экструзии. Производство листового винипласта толщиной от 2 до 5 мм осуществляют методом экструзии, а более толстый листовый материал (до 20 мм) изготавливается прессовым методом – путем прессования винипластовой пленки.

В состав рецептур винипласта на 100 мас.ч. ПВХ (эмульсионного или суспензионного) обычно вводят различные компоненты.

Стабилизаторы (около 3%, иногда до 10%). Во избежание разложения ПВХ при термической пластикации используют стабилизаторы высокой эффективности: свинцовый глет, карбонат свинца, оловоорганические соединения, которые вводят для связывания выделяющегося при деструкции хлористого водорода.

Смазывающие вещества (от 3% для прессованного и до 6% для экструзионного винипласта) – алифатические карбоновые кислоты и их соли, воски и минеральные масла, например, трансформаторное масло, стеарин, которые облегчают процесс экструзии, каландрирования и прессования.

Пигменты и красители (до 10%) – красители на основе фталоцианина, свинцовые белила, сульфат свинца и др.

Иногда в состав винипласта вводят *наполнители* (до 200%) и *модификаторы* (до 35%) для снижения стоимости изделий и улучшения эксплуатационных свойств. Наполнители – карбонат кальция, асбест, молотый кварц, древесная мука и др. Модификаторы – хлорированный полиэтилен и некоторые виды каучуков вводят для повышения ударной вязкости, изоцианаты и полиэфирсы или многоатомные спирты для повышения температуры размягчения, повышения твердости.

Пластификаторы (до 5–10%) вводят, главным образом, для улучшения технологических свойств и облегчения переработки. Это эфиры фталевой, адипиновой, фосфорной, себациновой и других кислот.

Винипласт получают путем *смешения* ингредиентов и дальнейшей *термической пластикации* смеси с последующей *экструзией* и *каландрированием* и получают пленочный и листовый пластикат. Порошковые смеси можно гранулировать или таблетировать.

Винипласт обладает высокой стойкостью к воздействию воды, кислот, щелочей, масел, бензина и спиртов. Он имеет высокую механическую прочность при нормальной температуре и повышенные (по сравнению с кабельным пластикатом) диэлектрические свойства. Винипласт

легко сваривается с помощью сварочного прутка горячим воздухом с температурой 230–250⁰С и хорошо склеивается клеями на основе ПВХ или перхлорвиниловой смолы. Прочность сварных и клеевых соединений достигает 80–90% от прочности материала. Из-за невысокой тепло- и морозостойкости винипласт может эксплуатироваться в сравнительно узких температурных пределах – от 0 до 60⁰С. В табл. 7 приведены свойства листового винипласта в сравнении с кабельным пластикатом.

Таблица 7

Свойства винипласта и пластика

Показатели	Винипласт	Кабельный пластикат
Плотность, кг/м ³	1380–1400	1210–1360
Разрушающее напряжение при растяжении, МПа	70–120	10–25
Относительное удлинение при разрыве, %	10–80	200–400
Ударная вязкость по Шарпи без надреза, кДж/м ²	70–80	–
Теплостойкость по Вика, ⁰ С	75–90	–
Температура хрупкости, ⁰ С	–10	–40–60
Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом · м	10 ¹² –10 ¹³	10 ¹¹ –10 ¹²

Винипласт применяется в качестве конструкционного и коррозионно-стойкого материала:

в химической промышленности при изготовлении ванн, емкостей, трубопроводов, футеровки аппаратов;

для изготовления труб, фитингов, запорной арматуры в системах водоснабжения и канализации;

в строительстве для изготовления отделочных материалов, кровельных листов, оконных и дверных блоков, формованных деталей и профилей (поручней, плинтусов, стержней);

в качестве упаковочных материалов для пищевых продуктов и фармацевтических препаратов;

для изготовления сепараторов для электрохимических процессов в виде перфорированной пленки толщиной около 0,5 мм (для аккумуляторов).

5.4. СОПОЛИМЕРЫ ВИНИЛХЛОРИДА

При сополимеризации винилхлорида с некоторыми мономерами эмульсионным или суспензионным способом образуются сополимеры,

которые отличаются от ПВХ повышенными физико-механическими свойствами, теплостойкостью, лучшей растворимостью и перерабатываемостью в изделия. В отличие от ПВХ – полимера общего назначения – сополимеры винилхлорида используют для специальных целей, чаще всего в непластифицированном виде.

Наиболее широкое применение получили сополимеры винилхлорида с винилацетатом (винилит), метилакрилатом (хлорвинит), метилметакрилатом (винипроз) и винилиденхлоридом (пленка саран).

Винилит $[-\text{CH}_2 - \text{CHCl}-]_n [-\text{CH}_2 - \text{CH}(\text{OCOCH}_3)-]_m$ содержит от 3 до 20% (иногда до 40%) винилацетата. Свойства винилита могут изменяться в зависимости от состава и средней молекулярной массы. Чаще всего применяют сополимеры с молярным соотношением винилхлорида и винилацетата, равным 87:13. Плотность их 1340 кг/м^3 , температура размягчения $130\text{--}160^\circ\text{C}$. Винилит механически прочен, эластичен, стоек к воздействию воды и химических веществ, обладает высокой пластичностью, растворяется в хлорированных углеводородах, сложных эфирах, кетонах; легко перерабатывается экструзией, литьем под давлением, формованием, прессованием, каландрированием. Он применяется для изоляции проводов, изготовления долгоиграющих дисков, лаков и химических волокон, органоzeлей и пластизолей.

Хлорвинит $[-\text{CH}_2 - \text{CHCl}-]_n [-\text{CH}_2 - \text{CH}(\text{COOCH}_3)-]_m$, содержащий до 20% метилакрилата, обладает химической устойчивостью к воде, спиртам, бензину и некоторым кислотам. Растворим в дихлорэтано, диоксане, хлорбензоле. Применяется для изготовления прозрачных листов, труб и профильных изделий, пластифицированные сорта – для изготовления изделий кабельной промышленности, линолеума и др.

Винипроз $[-\text{CH}_2 - \text{CHCl}-]_n [-\text{CH}_2 - \text{C}(\text{CH}_3)(\text{OCOCH}_3)-]_m$ – прозрачный материал, содержащий до 20–50% метилметакрилата. Используется для получения прозрачных и матовых листов, применяемых в конструкторских работах (в чертежном деле), картографии, геодезии и как защитный материал в фотографии. Соплимеры с 14% метилметакрилата применяются для производства шлангов, электроизоляционных кабелей. За рубежом на основе сополимеров изготавливают стабильные водные эмульсии для водо- и атмосферостойких покрытий, клеевые композиции, слоистые безосколочные стекла.

Соплимеры винилхлорида с винилиденхлоридом

$[-\text{CH}_2 - \text{CHCl}-]_n [-\text{CH}_2 - \text{CCl}_2-]_m$, содержащие более 70% винилиденхлорида, имеют кристаллическую структуру, менее 70% – аморфную. Изменяя соотношение сомономеров, можно получить сополимеры с различной температурой размягчения и различной вязкостью растворов. Они отличаются высокой стойкостью к воде и химическим веществам.

Кристаллические сополимеры, содержащие в макромолекулах до 80–95% звеньев винилиденхлорида, используют для производства жестких изделий и деталей (арматура, корпуса электрических батарей, аккумуляторов, жесткие трубы и пленки). При введении в сополимеры пластификаторов получают гибкие материалы (например, пленки типа «саран»). Эти пленки прозрачны, малогорючи, обладают низкой паро- и газопроницаемостью, химической стойкостью, значительной механической прочностью, способны стерилизоваться. Их используют для упаковки пищевых продуктов и химикатов, в качестве оболочек при хранении металлических изделий в условиях повышенной влажности, а также для нанесения на металлические поверхности, ткань, бумагу.

Аморфные сополимеры обладают повышенной растворимостью и лучшей совместимостью с пластификаторами, чем поливинилхлорид; они используются в виде водных латексов для пропитки тканей, волокон и для других целей.

Выпускают также сополимеры винилхлорида с акрилонитрилом (применяемые в основном в виде волокна), с бутилакрилатом, с винилбутиловым эфиром, со стиролом и другими сомономерами. Выпуск сополимеров составляет 4–7% от общего количества выпускаемых полимерных продуктов на основе винилхлорида, наблюдается тенденция к постоянному увеличению производства сополимеров винилхлорида.

Вопросы для контроля

1. Как можно получить винилхлорид, имея карбид кальция, хлорид натрия, серную кислоту и воду? Напишите уравнения соответствующих реакций. Составьте схему полимеризации винилхлорида.
2. В чем особенности технологии процесса производства поливинилхлорида суспензионным методом?
3. Сравните свойства ПВХ, полученного полимеризацией в массе и эмульсионным методами.
4. Как образуются названия марок ПВХ?
5. Какие стабилизаторы используются при производстве ПВХ?
6. Состав и свойства пластика ПВХ. Использование пластикатной пленки для изготовления тары и упаковки.
7. Состав и свойства винипласта.
8. Особенности свойств сополимеров на основе винилхлорида.

6. ПОЛИАМИДЫ

6.1. СЫРЬЕ

Для производства полиамидов применяют различные аминокислоты (аминокапроиновая, аминоундекановая, аминоэнантовая), диамин (гексаметилендиамин) и дикислоты (адипиновая, себациновая).

Для производства полиамида 6 основным сырьем служит капролактam, а для полиамида 6,6 – адипиновая кислота и гексаметилендиамин.

Капролактam представляет собой белый кристаллический порошок с температурой плавления 68–69°C и кипения 262,5°C. Хорошо растворим в воде (525 г в 100 г воды), спирте, эфире, бензоле и других органических растворителях. Кристаллический капролактam хорошо адсорбирует влагу из воздуха, слеживаясь и намокая. Окисляясь кислородом воздуха, а также под действием солнечного света, он желтеет. Капролактam легко загорается в твердом и расплавленном состояниях. При вдыхании воздуха, содержащего капролактam, наблюдается раздражение слизистых оболочек, а попадание его на кожу вызывает шелушение. Предельно доступная концентрация его в воздухе 10~5 кг/м³.

Адипиновая кислота (бутандикарбоновая-1,4 кислота) представляет бесцветные кристаллы, имеющие температуру плавления не ниже 150,5°C, а кипения– 265°C при разрежении 13 кПа, так как при нормальном давлении возгоняется. Растворима в воде (1,5% при 15°C), этиловом спирте и ограниченно – в эфире.

Гексаметилендиамин – бесцветные блестящие кристаллы в виде крупных пластин или игл, имеющих температуру плавления 42°C и кипения 204–205°C. Легко растворяется в воде, спирте, бензоле и других органических растворителях. На влажном воздухе дымит, жадно поглощает углекислый газ.

Соль АГ представляет собой продукт взаимодействия эквимолекулярных количеств адипиновой кислоты и гексаметилендиамина. Чистая соль АГ – это белый кристаллический порошок с температурой плавления 190–191°C, легко растворима в воде (47% при 18°C). Кристаллическую соль АГ или ее водный раствор можно хранить длительное время при комнатной температуре. Получение соли АГ может быть выделено в отдельный процесс, совмещено с непрерывным производством мономеров (в этом случае кислоту и диамин выпускают не отдельно, а сразу же готовят из них соль) или может входить в непрерывный процесс производства полиамида 6,6.

6.2. ПОЛИАМИД 6

Полимеризация происходит за счет разрыва связи N–C в цикле и образовании такой же связи в линейной молекуле, т. е. циклическое соединение превращается в линейный полимер.

Варьируя количеством вводимых в реакцию активаторов (воды 3–4%, соли АГ – 0,5–1,5%) и стабилизаторов (уксусной кислоты – 0,07–0,14% и адипиновой – 0,2–0,3%), можно получать полимер с заданной средней молекулярной массой.

Скорость полимеризации зависит от температуры. Полимеризация начинается уже при 130–140°C, но протекает очень медленно; с повышением температуры на 20°C скорость реакции увеличивается в два раза. Но при температуре, превышающей оптимальную (245–260°C), возрастает скорость обратной реакции – термического разложения полимера.

Поликапролактам при высоких температурах с кислородом образует поперечные связи, что ведет к пожелтению продукта и ухудшению его физико-механических и технологических свойств. Поэтому полимеризацию капролактама, а также расплавление полимера, необходимо производить в среде азота. Кроме того, при полимеризации добавляют антиоксиданты – вещества, предохраняющие полимер от окисления при синтезе и последующем его использовании. В качестве антиоксидантов используют ароматические амины и их производные (ДНФДА, флексамин, аминокс), эфиры некоторых органических кислот и т.д., добавляя их (0,5–1%) в мономер.

Полимеризация капролактама осуществляется в промышленности как периодическим методом, так и непрерывным, который в настоящее время получил наибольшее распространение.

Технологический процесс производства поликапролактама (поликапроамида, полиамида 6 или капрона) непрерывным способом состоит из следующих стадий: *подготовки сырья, полимеризации капролактама, фильтрации, охлаждения, измельчения, промывки и сушки полученного полимера.*

На рис.11 представлена технологическая схема синтеза полиамида ПА-6 (поликапроамида). Его получают гидролитической поликонденсацией капролактама в расплаве в присутствии водного раствора соли АГ. Капролактама из бункера 1 шнековым питателем (не показан) подается в плавитель 2, где он плавится и нагревается до 90–95°C. Параллельно в аппарате 5 готовится раствор АГ соли. Этот раствор и расплав капролактама непрерывно подаются в полимеризационную колонну 4, которая представляет собой вертикальную полую трубу высотой 6 м и диаметром 0.25 м с горизонтальными перфорированными тарелками по всей ее высоте, обогреваемую парами динила. Процесс полимеризации осуществляется при температуре 270±5°C. Время пребывания рассчитано таким образом, чтобы степень превращения мономера составляла 88–90%. Снизу

колонны синтеза, из ее конической части, непрерывно выдавливается готовый полимер через фильеру. Сверху из колонны выводятся пары воды с унесенным ими капролактамом. Они конденсируются в конденсаторах 6 и капролактамы возвращается в колонну, а вода из сборника 7 направляется в систему очистки. Вытекающие снизу колонны жгуты или ленты полимера охлаждаются на барабане 8 и системой валков 9 и 10 направляются на резательный станок 11. Полученная крошка собирается в бункере 12, откуда поступает в промыватель-экстрактор 13, где отмывается от низкомолекулярных олигомеров и капролактама. После сушки до содержания влаги менее 0.1% в гребковой вакуум-сушилке 14, полимерная крошка загружается в соответствующую тару.

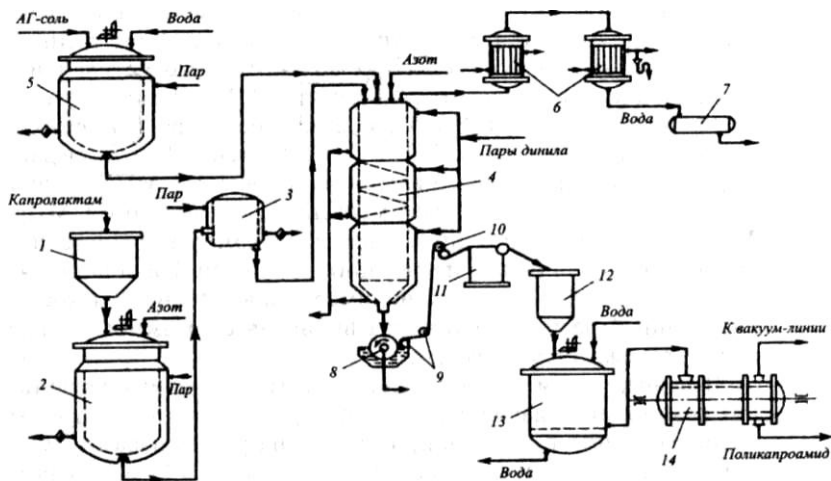


Рис. 11. Технологическая схема производства поликапроамида (ПА-6):
 1 – бункер капролактама; 2 – плавитель капролактама; 3 – фильтр;
 4 – колонна полимеризации; 5 – аппарат для растворения соли АГ;
 6 – холодильники; 7 – сборник воды; 8 – барабан-охладитель;
 9 – направляющие валки; 10 – тянущие валки; 11 – резательный станок;
 12 – бункер; 13 – промыватель-экстрактор;
 14 – гребковая вакуум-сушилка

6.3. АНИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ КАПРОЛАКТАМА

Анионная полимеризация капролактама осуществляется в присутствии металлического натрия, щелочных металлов или щелочных солей карбоновых кислот по механизму нуклеофильной атаки анионом лактама атома углерода карбонильной группы лактама, являющейся наиболее электрофильной группой в полимеризующейся системе. Механизм дей-

ствия катализаторов основан на образовании с капролактамом или его анионом производного, содержащего полярный заместитель у атома азота в амидной группе капролактама.

Образующиеся в незначительных количествах производные капролактама принимают участие в начале роста цепи при условии присутствия сильного основания и большого избытка безводного свободного лактама.

В качестве сокатализаторов можно применять также эфиры карбоновых и минеральных кислот, амиды и спирты.

Анионная полимеризация капролактама протекает ступенчато.

Очень эффективными активаторами полимеризации капролактама являются аминокислоты. В присутствии этих соединений полимеризация капролактама протекает без индукционного периода, благодаря чему значительно ускоряется процесс. Под действием аминокислот капролактамы полимеризуются при нормальном давлении. Существенное влияние на скорость полимеризации оказывает состав аминокислоты.

Эффективными катализаторами реакции анионной полимеризации капролактама являются металлический натрий, едкий натр или щелочные соли. В присутствии небольшого количества этих реагентов (0,2–0,5%) продолжительность процесса полимеризации сокращается с 6–8 ч до 5–15 мин. При применении в качестве катализатора щелочной соли кислого эфира шавелевой кислоты, которая при 230–260°C декарбоксилируется, полимеризация капролактама заканчивается в течение 30–60 с.

Быстрая полимеризация капролактама в присутствии щелочей может быть осуществлена только в безводной среде. Содержание мономера и низкомолекулярных фракций в поликапроамиде, получаемом этим методом, такое же, как в полиамиде, синтезируемом обычным методом.

Одной из основных особенностей процесса быстрой полимеризации капролактама в присутствии щелочей является характер изменения степени полимеризации получаемого полиамида в процессе полимеризации.

При полимеризации в присутствии натрия или щелочных соединений в начальной стадии процесса (через 10–15 мин после начала полимеризации) образуется высокомолекулярный полиамид, степень полимеризации которого в 3–4 раза превышает степень полимеризации полиамида, получаемого при синтезе капролактама в присутствии воды (при той же температуре). При дальнейшем увеличении продолжительности полимеризации начинается постепенное снижение молекулярного веса этого полиамида. Примерно через 6 ч выдерживания полиамида при 260°C среднее значение степени полимеризации полимера снижается в 4 раза. Поэтому при синтезе методом быстрой полимеризации поликапроамида, используемого для формования волокна, необходимо после завершения процесса полимеризации выдерживать расплавленный полимер несколько часов для получения сравнительно однородного по молекулярной мас-

се продукта. Такое увеличение продолжительности процесса значительно снижает эффективность метода быстрой полимеризации капролактама.

Необходимо, однако, отметить, что указанный недостаток может быть устранен при добавлении к реакционной смеси ацетилкапролактама. Например, если при щелочной полимеризации добавить 0,005 моль ацетилкапролактама, то вязкость расплава в течение длительного выдерживания не изменяется.

6.4. ПОЛИАМИД 6,6

Найлон (полиамид-6,6) получают поликонденсацией двух мономеров: адипиновой кислоты $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$ и гексаметилендиамина $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}_2$.

Цифры в названии «полиамид 6,6» означают число атомов углерода между амидными группами $-\text{NH}-\text{CO}-$ в структурном звене.

В периодическом процессе синтеза полиамида ПА-6,6 применяют автоклавы, обогреваемые высокотемпературными органическими теплоносителями (ВОТ). В автоклав загружается 60%-й водный раствор АГ-соли (гексаметилендиаминадипат), полученной предварительно из эквивалентных количеств гексаметилендиамина и адипиновой кислоты, и регулятор ММР. Реактор нагревается до температуры 220°C и, после некоторой выдержки, температуру повышают до $270\text{--}280^\circ\text{C}$. В течение 1–2 ч давление в автоклаве выдерживается на уровне 1.8 МПа за счет сброса водяного пара, а затем медленно снижают до 0.1 МПа. Таким образом происходит удаление низкомолекулярного побочного продукта (воды) из реакционной смеси. Цикл повторяется 2–3 раза до получения полимера определенной вязкости. Полученный расплав полиамида выдавливается азотом в виде ленты, охлаждается и дробится.

6.5. СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИАМИДОВ

Полиамиды представляют собой твердые роговидные продукты, имеющие цвет от белого до светло-желтого, нерастворимые в обычных растворителях – спиртах, углеводородах, эфирах и т.д., но растворимые в кислотах и фенолах. Механические свойства различных полиамидов близки друг к другу. Температура плавления полиамидов ($204\text{--}264^\circ\text{C}$) зависит от количества водородных связей, возможность образования которых определяется, в первую очередь, стереохимией макромолекул.

Полиамиды являются кристаллическими полимерами и обладают малой полидисперсностью. Молекулярная масса технических полиамидов составляет 8000–25000. Химическая реакционная способность их невелика; наиболее известной реакцией является гидролиз амидных свя-

зей. Вода при температуре до 100°C не действует на амидные связи, но при давлении выше 150°C вызывает полный гидролиз. Сильные органические кислоты (молочная, щавелевая) в водных растворах вызывают распад полиамидов. Окисляющие агенты (азотная кислота, вода и т.д.) и отбеливающие вещества (содержащие свободный хлор) приводят к быстрой деструкции полимера. Полимеры обладают повышенным водопоглощением, но хорошей масло- и бензостойкостью.

Недостатками полиамидов являются высокая температура плавления, небольшой интервал пластичности, трудная совместимость с пластификаторами и стабилизаторами. Часть указанных недостатков можно устранить, получая смешанные полиамиды, которые обладают более низкой температурой плавления, лучшей растворимостью и большей зоной пластичности.

Полиамиды можно перерабатывать в изделия различными методами: простым литьем, литьем под давлением, прессованием, вальцеванием, каландрированием, экструзией, вытяжкой, штамповкой и центробежной отливкой. Изделия из полиамидов можно сваривать и склеивать 85–98%-й муравьиной кислотой или раствором полиамида в концентрированной муравьиной кислоте.

Промышленность выпускает много различных марок полиамидов и их сополимеров, которые могут применяться для изготовления строительных материалов и изделий. Из полиамидов изготавливают пленки, трубы, детали машин и аппаратов и различную строительную арматуру. Применяют их также для изготовления лаков и клеев, обладающих хорошей адгезией к бетону, керамике, металлам, пластмассам и другим строительным материалам. Смешанные полиамиды применяют как пленочные материалы, покрытия по дереву, металлу, бетону, керамике и т.д., в качестве прокладочных материалов и клеев.

ПА-пленки используются в упаковке, где высокие требования к свойствам оправдывают их сравнительно высокую стоимость.

ПА имеет прекрасные высокотемпературные свойства, поэтому его можно использовать, например, в упаковках, выдерживающих кипячение. Кроме того, пленки из ПА создают отличный барьер для запахов и ароматов и неплохой барьер для кислорода. Они обладают плохими барьерными свойствами против проникновения водяного пара и, в целом, проявляют тенденцию к ухудшению барьерных свойств при контакте с большим количеством влаги. Однако их свойства не столь зависимы от воды, как свойства ЭВС.

Большинство ПА, используемых в упаковке, обладают некоторой кристалличностью; степень кристалличности сильно зависит от условий переработки, поскольку материал имеет узкий диапазон температур для кристаллизации. Пленки обычно сохраняют хорошую гибкость при низких температурах и замечательные прочностные свойства. Ввиду относи-

тельно высокой стоимости материала пленки часто получают соэкструзией с другими полимерами.

ПА, полученные из аминов с неразветвленной цепью и карбоновых кислот, обычно обозначаются номерами, представляющими число атомов углерода в каждом из начальных мономеров. Например, ПА 6.10 изготовлен из шестиуглеродного амина и десятиуглеродной карбоксильной кислоты. Подобным образом ПА, полученные из аминокислот, имеют номер, обозначающий число атомов углерода в кислоте. Когда углеводы находятся вне неразветвленной цепи, требуются более сложные обозначения. Характерные свойства некоторых пленок из ПА приведены в табл. 8. Пленка из ПА 6 является наиболее широко используемой упаковочной пленкой в США, а в Европе – это ПА 11.

Таблица 8

Свойства полиамидных пленок

Свойство	Полимер		
	ПА 6	ПА 11	MXD-6
	60		64
°C	210–220	180–190	243
Теплостойкость при 455 кПа, °C			
Плотность, г/см ³	1,13–1,16	1,03–1,05	1,20–1,25
Модуль растяжения, ГПа	0,69–1,7	1,3	3,8–4,1
Прочность при растяжении, МПа	41–165	55–65	220–230
Предельное растяжение, %	300	300–400	72–76
СПВП при 40°C и 90% ОВ, г мкм/м ² d	3900–4300	1000–2000	630
Проницаемость O ₂ при 25°C, 10 ³ см ³ мкм/м ²	0,47–1,02	12,5	0,06–0,26
ПА MXD-6 производства <i>Mitsubishi Gas Chemicals America, Inc., New York, NY, USA</i>			

Вопросы для контроля

1. Какие соединения называются аминами? Составьте схему поликонденсации адипиновой кислоты и гексаметилендиамина. Назовите образовавшийся полимер.
2. В чем разница между полиамидом 6 и полиамидом 6,6?
3. На каких свойствах основано применение полиамидных пленок в качестве упаковки?

7. ТЕРМОПЛАСТИЧНЫЕ СЛОЖНЫЕ ПОЛИЭФИРЫ

Гетероцепные сложные полиэфиры – высокомолекулярные соединения, содержащие в основной цепи сложноэфирные связи $-\text{CO}-\text{O}-$.

Известные в настоящее время гетероцепные сложные полиэфиры можно разделить на две большие группы: термопластичные и терморективные.

В общем виде строение линейных полиэфиров можно представить в виде следующей формулы: $(-\text{OCR}(\text{CO})-\text{OR}^1\text{O}-)_n$, где R – остаток дикарбоновой кислоты, а R^1 – остаток двухатомного спирта, и строение полиэфиров оксикислот $(-\text{OCR}(\text{O})-\text{O}-)_n$, формулой, где R – остаток оксикислоты.

Термопластичные (линейные) полиэфиры получают обычно реакцией поликонденсации дикарбоновых кислот с двухатомными спиртами (реже оксикислот) или соответствующих производных. Эта реакция является равновесной, поэтому для получения полимера с высокой молекулярной массой необходимо возможно более полное удаление низкомолекулярного продукта из сферы реакции. Это достигается проведением реакции в токе инертного газа, применением перемешивания, проведением реакции в тонком слое, применением на определенной стадии реакции вакуума, регулированием температуры реакции и т.д.

Молекулярную массу образующегося полиэфира можно регулировать изменением соотношения реагирующих веществ разной функциональности, а также введением в реакцию определенного количества монокарбоновой кислоты или одноатомного спирта.

Синтезировано большое число сложных полиэфиров различного химического строения. Среди линейных полиэфиров в настоящее время производятся *полиэтилентерефталат* (его синтез впервые осуществлен в 1941 г.), *поликарбонаты* на основе эфиров угольной кислоты и двухатомных фенолов (производство начато в 1958–1960 гг.), *полиарилаты* на основе двухатомных фенолов и ароматических дикарбоновых кислот (производство начато в 60-е годы XX в.).

ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТ (ПЭТФ)

Сырье

Этиленгликоль $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ – бесцветная гигроскопичная жидкость, смешивается с водой, спиртом во всех соотношениях. Температура плавления минус $12,3^\circ\text{C}$, температура кипения 197°C , плотность 1113 кг/м^3 , показатель преломления 1,4319. Получается гидратацией этиленоксида.

Терефталевая кислота $\text{HOOC-C}_6\text{H}_4\text{-COOH}$ – белое кристаллическое, очень плохо растворимое, вещество. Температура плавления $425\text{--}430^\circ\text{C}$ в запаянном капилляре, сублимируется без заметного разложения при 300°C , плотность 1510 кг/м^3 . Ее получают окислением п-ксилола, п-цимола, п-диэтилбензола и других углеводородов. Окислителями могут служить воздух, кислород, азотная кислота, перманганат калия и др.

Диметилтерефталат $\text{CH}_3\text{OOC-C}_6\text{H}_4\text{-COOC}_2\text{H}_5$ – белый кристаллический порошок. Температура плавления $141\text{--}142^\circ\text{C}$, умеренно растворим при комнатной температуре в метаноле, диоксане, ароматических углеводородах, хлороформе (растворимость существенно улучшается при нагревании). Его получают этерификацией метиловым спиртом терефталевой кислоты или ее монометилового эфира, образующегося при окислении п-ксилола.

Диметилтерефталат значительно легче поддается очистке перегонкой в вакууме с последующей перекристаллизацией, чем терефталевая кислота.

Химические основы синтеза ПЭТФ

ПЭТФ представляет собой полиэфир терефталевой кислоты и этиленгликоля, который можно получить из различных производных терефталевой кислоты и этиленгликоля.

В промышленности ПЭТФ получают в две стадии по периодической и непрерывной схемам поликонденсацией диэтилентерефталата (дигликольтерефталата).

Дигликольтерефталат синтезируют различными способами, в том числе при взаимодействии диметилтерефталата с этиленгликолем (реакция перэтерификации) при повышенной температуре, в присутствии катализаторов. Получающийся дигликольтерефталат легко очищается перекристаллизацией из водных растворов.

На первой стадии реакции (реакция перэтерификации) образуется метанол, который необходимо удалить из сферы реакции, на второй стадии (реакция поликонденсации) – этиленгликоль.

Производство полиэтилентерефталата

Технологический процесс производства ПЭТФ из диметилтерефталата состоит из стадий *подготовки сырья, перэтерификации диметилтерефталата этиленгликолем, поликонденсации дигликольтерефталата, охлаждения и измельчения полимера* (рис. 12).

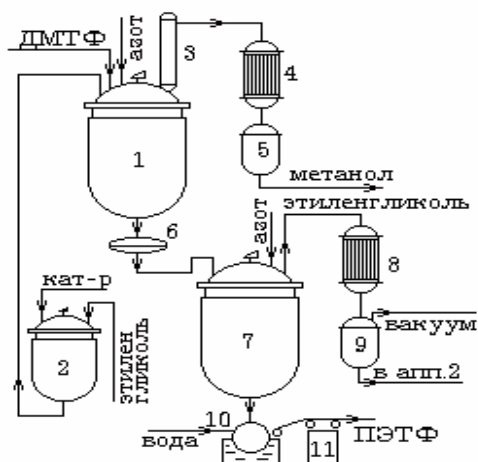


Рис. 12. Схема производства полиэтилентерефталата:

- 1 – реактор переэтерификации; 2 – аппарат для растворения катализатора;
 3 – насадочная колонна; 4,8 – холодильники; 5 – приемник метанола;
 6 – фильтр сетчатый; 7 – реактор поликонденсации; 9 – вакуум-приемник
 этиленгликоля; 10 – охлаждающий барабан; 11 – рубильный станок

В реактор, нагретый до 140°C , загружают диметилтерефталат. В отдельном аппарате готовят раствор катализатора в этиленгликоле (Zn, Co, Ca, Mn и др. металлы). Для этого этиленгликоль нагревают до 125°C и при перемешивании вводят в него катализатор (ацетат цинка). Раствор катализатора в этиленгликоле подают в реактор.

Нормы загрузки компонентов (мас.ч.) приведены ниже

Диметилтерефталат	80.
Этиленгликоль	100.
Ацетат цинка	0,01.

Реакцию переэтерификации проводят в токе азота или диоксида углерода при $200\text{--}230^{\circ}\text{C}$ в течение 4–6 ч. Автоклав снабжен насадочной колонной для разделения паров этиленгликоля и метанола. Пары метанола охлаждаются в холодильнике и собираются в приемнике, а возгоняющийся диметилтерефталат смывается этиленгликолем с колец Рашига в насадочной колонне и возвращается обратно в реактор. После отгонки метанола содержимое реактора нагревают до $260\text{--}280^{\circ}\text{C}$, отгоняют избыточный этиленгликоль и расплавленный продукт продавливают через металлический сетчатый фильтр в реактор для поликонденсации. После загрузки реактора в течение 0,5–1 ч создают вакуум 2,6 гПа (2 мм рт.ст.)

для отгонки оставшейся части этиленгликоля. Поликонденсацию проводят при 280⁰С в течение 3–5 ч до получения расплава заданной вязкости.

Расплавленный ПЭТФ выдавливается сжатым азотом через щелевое отверстие в виде ленты и подается на барабан, помещенный в ванну, охлаждаемую водой. Лента полиэфира поступает на рубильный станок и далее на подсушку и упаковку. Молекулярная масса ПЭТФ составляет 15–30 тыс.

Термостабилизирующее действие на ПЭТФ оказывают добавки к нему фосфорной кислоты, п-изобаронилфенола и некоторых других веществ.

Для утилизации отходов производства ПЭТФ разлагают деструктурирующими агентами: водой, щелочью, метанолом, гликолем, гидразином. При метанолизе ПЭТФ под давлением 2,7 МПа в течение 3–6 ч при 280⁰С образуется диметилтерефталат с 80%-м выходом. Расщепление отходов ПЭТФ можно успешно осуществлять за 30–40 мин, проводя процесс в присутствии катализаторов (например, 0,5% (масс.) карбоната или ацетата цинка). Полученные мономеры могут быть снова использованы для производства полимера.

Свойства и применение ПЭТФ

Расплавленный ПЭТФ представляет собой прозрачную высоковязкую слегка желтоватую жидкость (вязкость 100 Па.с при 28⁰С), превращающуюся при быстром охлаждении в прозрачное твердое вещество, устойчивое до 80⁰С. Выше этой температуры полимер кристаллизуется. Температура плавления 265⁰С, плотность 1380 кг/м³, молекулярная масса 15–30 тыс.

ПЭТФ – жесткоцепной, термопластичный полимер; прочный, жесткий и легкий материал, обладающий высоким пределом прочности при разрушении.

Полиэтилентерефталат малогидрофильное соединение. При выдерживании в воде при 25⁰С в течение недели он поглощает менее 0,5% воды. При этом его механические свойства практически не меняются. ПЭТФ устойчив даже при повышенной температуре к действию таких растворителей, как этилацетат, ацетон, ксилол, диоксан, ледяная уксусная кислота. Он растворяется в дифенилоксиде, хлорированных фенолах, трифторуксусной кислоте, дифенилоксиде, концентрированной серной кислоте. При длительном воздействии щелочи разрушают ПЭТФ, особенно сильно действует концентрированный раствор аммиака. ПЭТФ стоек к действию моли и микроорганизмов.

ПЭТФ широко применяют для изготовления волокон и пленок, в меньшей степени монолитных изделий. Пленку получают методом экструзии с последующей двухосной ориентацией (выдержкой в растянутом состоянии при повышенной температуре определенное время) для кри-

сталлизации полимера и повышения его механических свойств. Пленки, волокна и другие изделия из ПЭТФ обладают высокой прочностью, хотя она значительно ниже потенциальных возможностей полимера.

Пленка ПЭТФ является высококачественным электроизоляционным материалом, применяется для изоляции в электрических машинах, как основа фотопленки, для теплоизоляции трубопроводов, для упаковки, в том числе пищевых продуктов. Пленка морозоустойчива до температуры минус 155⁰С.

ПЭТФ произвел настоящую революцию в мире упаковки. Число производителей его непрерывно растет, рост мирового рынка ПЭТ составляет в среднем 10% в год. ПЭТ-тара активно вытесняет такие традиционные виды сырья для упаковки, как стекло и картон.

Основное количество потребляемого в нашей стране ПЭТФ направлено на производство преформ для выдувных бутылок и емкостей. Упаковка безалкогольных и слабоалкогольных напитков является наиболее емким и стабильно растущим сегментом рынка ПЭТ-тары. В РФ ежегодно перерабатывается в ПЭП бутылки около полумиллиона тонн ПЭТФ (соответственно столько же образуется отходов).

Волокно из ПЭТФ выпускается у нас в стране под названием *лавсан*, обладает высокой механической прочностью. По прочности лавсан не уступает полиамидным волокнам. Изделия из него в 2–3 раза устойчивее к сминанию, чем шерсть, имеют хорошую светостойкость. Из лавсана изготавливают ткани для одежды, драпировочные и фильтровальные ткани. Волокно лавсан используют для изготовления веревок, канатов, корда, парусов, сетей, приводных ремней, транспортных лент, пожарных рукавов, брезента, нетканых материалов, для электроизоляции. Волоконные полотна из ПЭТ (в том числе вторичная переработка) применяются для производства шумоизолирующих материалов, геотекстиля, фильтрующих и абсорбирующих элементов, синтепона, утеплителя спортивной и зимней одежды, спальных мешков, наполнителя мягких игрушек.

Важной особенностью ПЭТФ является то, что вторичный материал на его основе достаточно легко поддается переработке. Общемировой объем переработки вторичного ПЭТФ достигает 1 млн. т ежегодно. Чаще всего вторичный ПЭТФ используется для производства бутылок, пленок и волокон. Методы переработки вторичного ПЭТФ непрерывно расширяются и совершенствуются.

Вопросы для контроля

1. Как можно получить ПЭТФ из различных производных терефталевой кислоты и этиленгликоля? Составьте схему реакций поликонденсации.
2. Объясните технологический процесс получения ПЭТФ.
3. Какие виды тары и упаковки получают из ПЭТ?
4. Предложите схему вторичной переработки ПЭТ.

8. СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ УПАКОВОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ

В настоящее время практически нет ни одной отрасли народного хозяйства, в которой не пользовались бы тарой и упаковкой. Для изготовления упаковки широко применяют древесину, картон, бумагу, металлы. Полимерные материалы обладают рядом преимуществ, а именно низкой плотностью, высокой удельной прочностью, химической стойкостью и долговечностью.

Согласно ГОСТ упаковкой принято называть средство или комплекс средств, обеспечивающих защиту продукции и окружающей среды от повреждений и потерь, а также облегчающих транспортирование, хранение и реализацию продукции.

Основными признаками, по которым классифицируют тару и упаковку, являются их назначение, материал, состав, конструкция, технология производства. По назначению тару и упаковку можно разделить на производственную, транспортную, потребительскую, специальную (консервирующую).

Потребительская тара и упаковка предназначаются для продажи населению товара, являются частью товара и входят в его стоимость, а после реализации переходят в полную собственность потребителя.

В зависимости от применяемого материала, полимерная тара и упаковка могут быть полиэтиленовой, полистирольной, поливинилхлоридной и т.д. Если для изготовления тары или упаковки применяют несколько видов упаковочных материалов, то такую тару или упаковку относят к комбинированной.

Потребительская упаковка из пленочных материалов позволяет надежно защитить продукцию от внешних воздействий, полностью автоматизировать процесс упаковывания. Наиболее распространенной потребительской упаковкой пленочных материалов является пакет – мягкая упаковка с корпусом в форме рукава, с дном различной конфигурации, цельным или со швом, с открытой горловиной, с клапанами или без них.

Тара из листовых материалов по экономичности, объему производства и потребления уступает только пленочной упаковке, но превосходит ее жесткостью и формоустойчивостью, более удобна при использовании. Для изготовления потребительской тары и упаковки используют рулонные материалы толщиной 0,25–1,0 мм и листы толщиной 0,5–2 мм, а также полимерные пленки, комбинированные пленочные материалы на основе алюминиевой фольги и бумаги, картон со специальными покрытиями, полимерные гофрированные листовые материалы.

Выдувная потребительская тара по объемам производства занимает третье место после тары и упаковки из листовых и пленочных материалов. По разнообразию и функциональному назначению она удовлетворя-

ет практически любым требованиям потребителей, поэтому ее применяют для самых различных продуктов: жидких, сыпучих, пастообразных и твердых; газированных напитков, горюче-смазочных материалов, пищевых и химических продуктов, косметических и фармацевтических товаров. У выдувной тары отношение площади сечения горловины к площади поперечного сечения изменяется в широких пределах (от 3 до 90%). Для ее изготовления применяют практически все виды термопластов.

Транспортная тара предназначена для перевозки, складирования и хранения продукции.

Правильный выбор транспортной тары обуславливает экономичное и надежное транспортирование, более 25% повреждений продукции обусловлено ошибками при подборе транспортной тары.

Транспортную тару условно можно классифицировать по следующим признакам:

кратности использования: разовая и многооборотная;

стабильности размеров: жесткая, мягкая;

упаковываемой продукции: для жидкостей, сыпучих продуктов, штучных грузов;

способу изготовления: сварная, клеенная, выдувная, литьевая, прессованная, термоформованная, вспененная;

материалу: ПЭ, ПВХ, ПП, ПС и др., ТП и РП, комбинированные материалы;

компактности: неразборная, разборная;

укупорке: герметичная, изобарическая (сообщающаяся с атмосферой), открытая.

К мягкой транспортной таре относятся крупногабаритные специализированные мягкие контейнеры; различные пленочные мешки; сложные клапанные мешки; открытые однослойные мешки вместимостью 10–100 л, применяемые для упаковки минеральных удобрений, гранулированных пластмасс, перлитового песка, соли.

Для защиты от внешних воздействий, влияния влаги и климатических факторов при транспортировании, хранении и длительной консервации крупногабаритные изделия (приборы, установки, машины и механизмы) упаковывают в пленку.

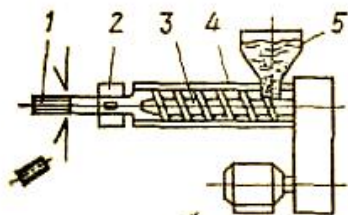
Применение контейнеров и транспортных пакетов для доставки продукции в потребительской и транспортной таре от изготовителя к потребителю снижает в 2–3 раза себестоимость складской переработки грузов, увеличивает в 1,5–2 раза коэффициент использования складских помещений, снижает в 6–8 раз простои транспортных средств при грузовых операциях, повышает в 5–6 раз производительность труда при погрузочно-разгрузочных и транспортно-складских работах.

Для эффективного использования контейнерных и пакетных перевозок продукции Международная организация по стандартизации, на основе установленного основного модуля упаковки (600х400 мм), разработала международный стандарт, который определяет в плане размеры транспортного пакета в системе обращения грузов. Наиболее распространенным в мире транспортным пакетом является пакет с размерами 1200х800 мм.

8.1. МЕТОДЫ ПЕРЕРАБОТКИ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

(табл. 9, 10)

Экструзия



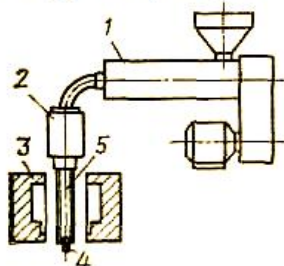
Гранулированный или порошкообразный материал поступает из бункера 5 и подвергается пластификации в обогреваемом цилиндре 4 и шнеком 3 выдавливается через формующую головку 2 в виде изделия 1.

Метод применяется для изготовления листовых упаковочных материалов из термопластов толщиной 0,5 – 5 мм; рулонных, рукавных материалов толщиной 0,05 – 2 мм.

Преимущества: универсальность, непрерывность и высокая производительность процесса; можно использовать для получения многослойных материалов, нанесения покрытий и др.

Недостатки: трудность регулирования толщины широких листов, рукавных заготовок большого диаметра.

Экструзия с раздувом



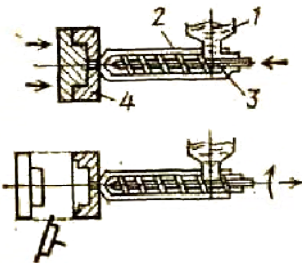
Гранулированный или порошкообразный материал в экструдере 1 пластифицируется и выдавливается через головку 2 в виде трубчатой заготовки 5. Заготовка зажимается в форме 3 и раздувается сжатым воздухом через отверстие в ниппеле 4. После охлаждения в форме изделие извлекается.

Преимущества: возможность получения легких, объемных изделий различных размеров и формы; простая технология; высокая производительность и автоматизация процесса, небольшая стоимость технологической оснастки.

Недостатки: не достигаются точные формы и размеры внутренней поверхности изделия, большие отходы материала.

Метод применяется для изготовления выдувной тары из термопластов (бутылки, бочки, канистры, баки и т.п. вместимостью от 5 см³ до 5 м³).

Литье под давлением



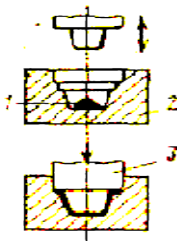
Материал из воронки 1 поступает в материальный цилиндр термопластавтомата 2, где он пластифицируется. Накопленный в передней части цилиндра расплав полимера поступательным движением червяка 3 впрыскивается в полость формы 4. После затвердевания материала форма открывается и изделие извлекается. Одновременно в материальном цилиндре пластифицируется новая порция материала.

Метод используется для изготовления литевой тары, упорочных средств, упаковочных материалов из термопластов и реактопластов.

Преимущества: высокое качество получаемых изделий, большая производительность, полная автоматизация процесса.

Недостатки: повышенная толщина стенок изделия, ограниченные размеры, площадь и масса изделий, высокая стоимость оснастки.

Прессование



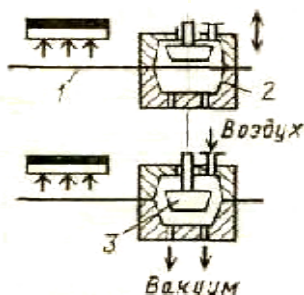
Материал 1 помещается в нагретую матрицу пресс-формы 2 и подвергается давлению пунсона 3; материал уплотняется и принимает конфигурацию пресс-формы.

Метод применяется для изготовления тары и упорочных средств массой от 0,5 г до 100 кг преимущественно из реактопластов.

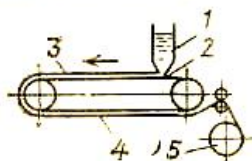
Преимущества: простота, возможность переработки термопластов и реактопластов, высокие стабильность и точность размеров изделий.

Недостатки: невысокая производительность, большая толщина

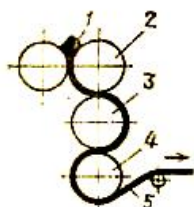
Термоформование



Полив (промазка)



Каландрование



стенок изделий, ограничения площади и массы изделий, обусловленные параметрами прессов.

Нагретый листовой или пленочный материал 1 вытягивается, принимая конфигурацию формы 2 под воздействием сжатого воздуха, вакуума, механического пуансона 3.

Метод применяется для изготовления различных видов тары, прокладок, решеток и др.

Преимущества: малая стоимость оснастки, высокая производительность, возможность получения крупногабаритных изделий и изготовление тонкостенной упаковки.

Недостатки: простая конфигурация изделий, большие отходы листовых материалов.

Дисперсия, эмульсия или паста (пластизоль) из емкости 1 через фильеру 2 поступает на движущуюся ленту или барабан 3. После охлаждения полученный материал 4 сматывается в рулон 5.

Метод применяется для изготовления пленочных и дублированных упаковочных материалов.

Преимущества: простота, возможность получения тонких пленок, малая разнотолщинность.

Недостатки: низкая производительность процесса, ограничения по номенклатуре применяемых материалов.

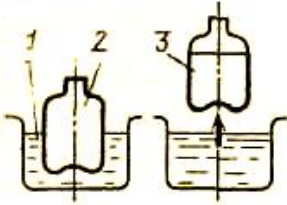
Гомогенизированная композиционная масса материала 1 проходит через зазор между вальками 2, 3 и 4, при этом формируется полотно полимерного материала заданной толщины 5.

Метод применяется для изготовления листовых, рулонных и дублированных материалов и пленки из термопластов.

Преимущества: качество получаемых листов, малая разнотолщинность, высокая производительность.

Недостатки: необходимость в постоянном питании каландра, большие отходы материала.

Макание



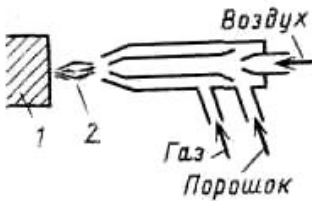
В приготовленную латексную смесь 1 погружают форму 2, на поверхности которой происходит коагуляция латекса, сопровождаемая образованием слоя полимера 3, подвергаемого сушке и (желатинизации) вулканизации.

Метод применяется для изготовления емкостей для перевозок жидких продуктов, перчаток и т.п.

Преимущества: простота, возможность механизации и автоматизации процесса, хорошее качество получаемых бесшовных изделий.

Недостатки: ограничения метода, связанные с использованием ограниченного круга полимеров, малая толщина получаемых изделий.

Напыление



Порошкообразный материал распыляют и наносят на горячую поверхность формы. Порошок разогревают в пламени газовой горелки 2 или плазмы.

Метод применяется для нанесения полимерного покрытия крупногабаритной тары и упаковки из термопластичных материалов.

Преимущества: экономичность при нанесении покрытий на крупногабаритную тару, возможность получения изделий из полимеров с высокой температурой плавления.

Недостатки: трудность получения покрытий на изделиях сложной конфигурации, малая производительность, неравномерная толщина покрытия, низкая прочность

Таблица 9

Возможные методы переработки промышленных термопластов

По- лимер	Экструзия	Экструзия с разду- вом	Каланд- рование	Литье под давле- нием	Прессо- вание	Полив	Тер- мо- фор- мова- ние	Ротаци- онное формо- вание	Мака- ние	На- пыле- ние	Про- питка	Сварка	Поро- образо- вание
ПЭ	+	+	-	+	-	-	х	+	-	+	-	+	х
ПП	+	+	Х	+	Х	-	+	Х	-	+	-	-	+
ПС	+	+	Х	+	Х	-	+	Х	-	+	-	+	+
ПВА	-	-	-	-	-	+	-	Х	+	Х	Х	+	-
ПВС	-	-	-	-	-	+	-	-	+	-	Х	+	-
ПВХ	+	+	+	+	+	+	+	+	Х	Х	Х	+	+
ФП	-	-	-	Х	+	Х	-	-	-	-	+	-	Х
МФС	-	-	-	-	+	Х	-	-	Х	-	+	-	-
ПУ	-	-	-	Х	-	Х	-	-	-	-	-	+	+
ЭС	-	-	-	-	-	+	Х	-	-	+	+	-	Х
ПЭТ Ф	+	+	-	Х	+	-	Х	Х	-	Х	-	Х	-
ПК	+	+	-	+	+	+	-	Х	-	-	-	Х	-
АБС	+	+	-	+	+	-	+	Х	-	Х	-	+	-
ПАК	+	+	-	+	Х	-	Х	Х	-	-	-	+	-

Примечание: + - основная технология; х – применяемая технология; - - неприменяемая технология

Таблица 10

Соотношение стоимости и продолжительности эксплуатации для различных материалов

Материал поддона	Продолжительность эксплуатации, год	Стоимость, усл. единицы
Древесина	2–3	1
Металл	15–20	9
Полимер	10–15	5

8.2. МЕТОДЫ ПРОИЗВОДСТВА ПЛЕНКИ: ПЛОСКОЩЕЛЕВАЯ ЭКСТРУЗИЯ И ЭКСТРУЗИЯ С РАЗДУВОМ РУКАВА

Способы изготовления пленки зависят от характеристик конкретного полимерного материала и требуемых свойств. Например, пластик может экструдироваться, калиброваться охлаждающими валками или проходить через ванну с холодной водой (то и другое обеспечивает лучшую прозрачность, так как быстрое охлаждение препятствует образованию кристаллов и пузырьков, придающих пленке мутность). В процессе экструзии молекулы в горячей пленке могут быть ориентированы как по направлению движения, так и в поперечном направлении.

Пленку можно получать методом экструзии с раздувом. При этом из экструзионной головки выходит полимерный рукав, который далее раздувается воздухом. Это позволяет растянуть пленку и сделать ее более тонкой. Для более равномерного распределения материала формующая головка совершает вращательные движения. Кроме того, рукав можно нарезать для формирования листов. В процессе экструзии пленку можно ориентировать. Процесс раздува может значительно изменять свойства материала. Плоскую пленку получают каландрованием. При этом расплав полимера формуется между двумя валками и рядом нагретых роликов, в результате чего пленка получается исключительно однородной и стабильных размеров (табл. 11).

Некоторые пластики поливают из раствора-суспензии на полированную стальную ленту. После того как под действием тепла растворитель испаряется, готовая пленка удаляется с конвейера. Несмотря на то что такой способ довольно дорог, его можно применять для обработки поверхности конечного продукта. Он используется для полимерных материалов, которые трудно перерабатывать другим способом.

Таблица 11

Гибкие эластичные упаковочные материалы

Область применения	Доля, %
Пищевая промышленность, в том числе:	
закуски	70
(снеки).....	17
кондитерские изделия.....	10
мясо	7
печенье	6
сыр	4
замороженные продукты	4
прочие	22
Непищевые продукты, в том числе	30
медицина	8
Другие	22

Ориентирование и сшивка

Некоторые свойства пленки могут быть улучшены с помощью ориентирования макромолекул или растягивания пленки под тщательно контролируемыми температурами. Это вызывает перестройку макромолекул и дает намного более жесткую пленку. Кроме того, часто увеличиваются прочность и барьерные свойства. Что касается пленки, полученной экструзией, то она растягивается в одном или двух направлениях с помощью рамы для растягивания и ориентирования – устройства, которое удерживает края полотна в зажимах, а кулачковый механизм перемещается так, чтобы растянуть лист в направлении, поперечном ходу расплава. Растягивание по направлению хода расплава выполняется с помощью увеличения натяжения при намотке. Когда растяжение примерно одинаково в обоих направлениях, тогда пленка имеет сбалансированную ориентацию.

Другой метод изменения свойств пленки – сшивка макромолекул путем облучения или химической обработки, что дает материал с большей прочностью и лучшими барьерными свойствами. Облучение много лет применялось при производстве усадочной пленки. Ее используют для упаковки замороженного мяса и домашней птицы.

Облучение используется и для стерилизации внутренних поверхностей готовых упаковок, в основном для медицинской и хирургической продукции.

8.3. ТЕРМОУСАДОЧНЫЕ ПЛЕНКИ

Механическая ориентация позволяет получить пленку, способную усаживаться под воздействием теплоты, для этикетирования, связывания и обертывания.

При упаковывании пленка свободно располагается вокруг упаковываемой единицы, после чего они пропускаются через разогретый туннель. В этом туннеле пленка размягчается и усаживается, стремясь вернуться к своему первоначальному размеру, после чего плотно прилегает к упаковываемому продукту. Способность пленки под действием тепла плотно прилегать к тому, что она оборачивает – очень полезное свойство. Единица упакованного таким образом продукта внешне привлекательна, все его компоненты фиксируются, что обеспечивает лучшую сохранность в процессе погрузочно-разгрузочных операций. Поэтому описанный процесс широко используется в упаковке пищевых продуктов, а также для фиксации и удерживания грузов на поддонах, хотя в последнее время такое применение сократилось в связи с использованием стретч-пленки. Пленки, пригодные для термоусадочного упаковывания, приведены в табл. 12.

Таблица 12

Основные свойства термоусадочных пленок

Полимер	Прочность при растяжении, МПа	Относительное удлинение, %	Прочность на разрыв, мН/м	Максимальная усадка, %	Усадочное натяжение, МПа	Т _{усадки} , °С
ПЭНП	62	120	3,1	80	1,7–2,8	65–120
ПЭВП	55–90	115	1,9–3,9	80	2,8	75–120
ПЭ	131	130	2,7	50	3,1	85–125
ПП	179	50–100	1,9	80	4,1	120–165
Полиэфир	207	130	3,9–23,2	55	4,8–10,3	75–150
ПВХ	62–97	140	---	60	1,0–2,1	65–150

Требуемая толщина пленки зависит от размера и массы упаковываемой единицы, но чаще всего для потребительских продуктов небольшого размера она находится в диапазоне 0,5–1 мм (12,8–25,6 мкм) и несколько толще – для тяжелых промышленных изделий. Сварка горячим инструментом создает герметичный шов, место сварки опрятно и почти невидимо после усадки.

Для более тяжелых изделий могут использоваться полосные сварочные агрегаты с инструментом импульсного типа с надежной герметизацией термоусадочной пленки без отрезания излишнего материала. При любом типе сварочной установки лучшую герметизацию дает наименьшее количество теплоты, выполняющей полезную работу.

Упаковка в пленочный рукав (непрерывный и оставляющий концы открытыми) проще поддается механизации, так как в рукаве приходится заваривать только один поперечный или продольный край. Когда растянутая пленка в конце усаживается, остаются небольшие круглые открытые места, в которые может проникнуть пыль. При этом они облегчают вскрытие упаковки и могут служить ручками для переноски продукта (в случае применения термоусадочных упаковок для напитков).

Неравномерная усадка хороша при использовании упаковочного рукава, а также для плоских упаковок. Однако крупные изделия, большие и по длине, и по ширине, требуют более сбалансированной пленки, которая сокращается в обоих направлениях почти одинаково. Пленка должна быть обернута вокруг упаковки аккуратно, так, чтобы достичь плотного прилегания при минимальной усадке. Если припуск на усадку не выходит за пределы 10–15% усадочного потенциала, то уменьшение предела прочности будет менее 20%.

8.4. СТРЕТЧ-ПЛЕНКИ

Стретч-пленки впервые появились в Швеции в 1973 г. Эта технология нашла широкое применение, заменив собой обертывание термоусадочной пленкой загруженных поддонов. Стретч-пленка, при растягивании ее упаковщиком вокруг товара, стабилизирует груз благодаря своим эластичным свойствам. Такая пленка несколько лучше, чем усадочная, благодаря ее способности стягиваться, что позволяет подстраиваться к грузу, подверженному смещению или усадке. Эта пленка используется прежде всего для обертывания груза на поддонах, хотя может использоваться для связывания и обертывания длинных, узких единиц товара и для наклеивания этикеток.

Поливинилхлоридная (ПВХ) пленка стала первым растягивающимся материалом в США, но у нее есть недостаток: она сохраняет только половину силы натяжения по сравнению с двумя третями у полиолефиновых пленок.

Механизм действия стретч-пленки скорее полимерный, чем механический. Для натяжной обертки используются пленки, полученные экструзией с раздувом или каландрованием, но последняя пленка быстро охлаждается валками каландра, а рукавная пленка охлаждается более медленно воздухом. Основные различия в технологии производства обеспечивают пленкам, полученным каландрованием, большее соответствие стандартному шаблону, лучшее прилипание, более устойчивую линейную ориентацию и больший предел прочности в продольном направлении. Эти пленки также более устойчивы в поперечном направлении, у них лучше сопротивление разрыву.

В настоящее время наиболее широко используется пленка из линейного ПЭНП в сочетании с ПВХ; на следующем месте – пленки из сополимера этилена с винилацетатом, иногда с повышенным содержанием винилацетата; затем следуют некоторые марки ПП и ПЭНП. Эти пленки имеют высокую эластичность и низкую релаксацию, значительное удлинение и высокий предел прочности в продольном направлении, высокое сопротивление разрыву и хорошее прилипание. Для достижения этих свойств в материал добавляют специальные вещества для повышения клейкости, антистатики и антиадгезивы. Ингибитор ультрафиолета защищает пленки, предназначенные для наружного хранения груза; в пленку может добавляться краска для идентификации груза или его маскировки, что позволяет скрыть характер продукции внутри упаковки и таким образом уменьшить хищения при сбыте и хранении.

Материалы, полученные соэкструзией (обычно трехслойные), доминируют на рынке стретч-пленок и позволяют получать вариации типа односторонней липкой ленты или пленок, предназначенных для применения в таких областях, как упаковка замороженных пищевых продуктов. Специальный тип стретч-пленки (*Fric*), например, представляет собой двух- или трехслойный материал из ПЭНП, полученный соэкструзией с раздувом, при которой добавка к внешнему слою взрывается подобно жареной кукурузе и формирует пустые твердые выпуклости, обеспечивающие текстурированную, морозостойкую, препятствующую скольжению, поверхность.

8.5. ЛАМИНИРОВАНИЕ

Большое количество видов упаковки, существующее в мире на данный момент, производится из гибких материалов.

Различные варианты бумаги, пленки, фольги и их сочетания непрерывно совершенствуются и модифицируются. Выбор материала для использования очень неоднозначен и может определяться такими критериями, как комбинация применяемых материалов, клеевая основа и покрытие, которые расширяют возможности базового материала. Один материал не может удовлетворить требования к упаковке всех видов продуктов. Следовательно, необходимы дальнейшие разработки для увеличения прочности, улучшения барьерных свойств по отношению к кислороду и влажности, повышения способности к сохранению вкуса и устойчивости к внешним запахам, возможностей термопластичности, устойчивости к истиранию, адаптации к автоматизированному производству.

Самый простой метод улучшения свойств бумаги, пленок или фольги может состоять в нанесении на эти материалы определенных покрытий. Как правило, использование более тонких и легких пленок в упаковке из-

делий – более дешевый и простой способ, чем ламинирование. Другие добавки могут определять влагуустойчивость, пластичность и защитные функции, причем разные покрытия могут играть различную роль.

Комбинирование облицовки и поверхностной обработки – быстро развивающаяся технология на основе комбинирования нескольких материалов и их дальнейшей облицовки, которая позволяет использовать лучшие качества каждого компонента, и в целом получить свойства, недоступные для каждого материала в отдельности. Для подобных композитов применяется термин «структурированная пленка», который относится к материалам, полученным с применением облицовки, ламинирования и прессования. Количество подобных материалов, применяемых в изготовлении упаковки, неуклонно растет. Гибкие материалы используются при изготовлении многослойных и однослойных бумажных пакетов, сумок, оберточной бумаги, а так же структур типа «пакет-в-коробке».

Ламинирование, как процесс, начали коммерчески использовать более 40 лет назад, но только в 80-х годах оно получило достаточно широкое распространение благодаря новым технологическим разработкам. Свыше 20 видов полимерных пленок, которые используются в сочетании с различными видами бумаги и металлической фольги, и другие материалы сделали возможным получать материал с фактически неограниченным количеством комбинаций компонентов. Некоторые из таких материалов и их применение в упаковке представлены в табл. 13.

Таблица 13

Основные многослойные гибкие материалы и их применение

Многослойный материал	Применение
Целлофан, покрытый с двух сторон ПВДХ + ПЭ	Орехи, сухие супы, смешанные сухие
Фольга + ПЭ	Химические соединения, фармацевтические порошки
Пергамин + ПЭНП + фольга + ПЭНП	Табак
Бумага + фольга	Обертка для жевательной резинки, сигарет, маргарина, внешнее покрытие для картона, прокладки для покрытых сахаром знаков
Бумага + ПЭНП + фольга + ПЭНП	Сухие супы, смешанные напитки
ПЭНП + ПЭНП	Рис
ПА + ПВДХ + ПЭ	Мясо, сыр
Металлизированный ПА + ПЭНП + ПА	Кофе
ПВДХ + Полиэстер + ПВДХ + ПЭ	Мясо, сыр

Материалы, издавна использовавшиеся для защиты предметов во время транспортирования и хранения, – это древесная стружка, солома, мягкая или измельченная бумага, целлюлозная вата, плетеное волокно. Они и сегодня используются в тех или иных количествах, хотя в значительной мере их место заняли амортизационные материалы на полимерной основе, которые обеспечивают более надежную защиту за счет их более точной подгонки по размерам и форме к упаковываемому предмету.

Но наиболее популярными из защитных полимеров являются вспененные. Они представляют собой пластики, плотность которых значительно снижена путем создания в массе материала ячеистой структуры.

Правильный выбор материала и его количества для конкретной упаковочной конструкции зависит в большинстве случаев от трех-четырех параметров. Существуют даже установленные практически путем величины, которые для простоты можно подставлять в расчеты вместо некоторых переменных. В большинстве случаев такой упрощенный подход оказывается достаточным, чтобы полностью обеспечить адекватное решение (табл. 14, 15).

Таблица 14

Типичные транспортные воздействия на упакованные предметы

Транспортное средство	Частота, Гц	G-фактор
Грузовой вагон в движении	0,9–1100	0,1–2,0
Грузовой вагон, сцепленный с тележкой	Нет данных	18 (при скорости 9 миль в час)
Грузовик в движении	0,08–500	0,03–2
Судно в море	1,0–1100	0,05–0,3

Для выбора пригодной и экономичной упаковки необходимо:

- определить степень хрупкости предмета;
- принять во внимание внешние воздействия;
- знать характеристики имеющихся в наличии амортизационных материалов.

Таблица 15

Свойства полимеров, используемые для упаковки

Полимер	Газопроницаемость				Химическая стойкость в			Температура эксплуатации, °F	Пригодность для печати
	Водяной пар	Кислород	Азот	Углекислый газ	кислотах	щелочах	растворителях		
ПЭВП	0,3	600	70	450	Отл.	Отл.	Отл.	(-20)-(250)	Удовл.
ПЭНП	1,3	550	180	2900	Хор.	Хор.	Хор.	(-70)-(180)	Удовл.
ПП	0,7	240	60	800	Хор.	Отл.	Отл.	(-20)-(200)	Хор.
ПВХ	4	150	---	970	Отл.	Отл.	Удовл.	(-50)-(200)	Хор.
Поликарбонат	11	300	50	1000	Хор.	Плохая	Удовл.	(-210)-(270)	Отл.
ПЭТФ	0,7	14	0,78	16	Отл.	Отл.	Отл.	(-70)-(230)	Удовл.
ПС (общего назначения)	8	310	50	1050	Хор.	Отл.	Плохая	(-80)-(175)	Хор.
АВС-сополимеры	12	100	---	---	Хор.	Хор.	Удовл.	(20)-(140)	Удовл.
Сополимеры акрилонитрила	5	0,8	0,2	1,2	Хор.	Отл.	Отл.	(-100)-(160)	Хор.
Фенопласты	---	---	---	---	Удовл.	Удов.	Хор.	(-100)-(250)	Хор.
Аминопласты	---	---	---	---	Удовл.	Удовл.	Хор.	(-100)-(170)	Хор.

Типичные воздействия, которым подвергаются перевозимые предметы, это вибрации и удары, сообщаемые транспортным средством (табл. 16). Эти воздействия можно выразить через так называемый G-фактор, получим один из параметров, который необходим для выбора надлежащего способа упаковки. G-фактор – это минимальное значение силы, под воздействием которой происходит повреждение предмета (оно может меняться в случае изменений условий транспортирования). На него может влиять также смещение хрупкой составляющей внутри упаковки или даже внутри самого предмета. G-фактор измеряется в единицах ускорения g , где g – ускорение свободного падения ($9,81 \text{ м/с}^2$).

Таблица 16

Фактор хрупкости для различных товаров

Товар	G-фактор
Точные инструменты	15
Электронное оборудование	25
Телевизионные приемники	50
Холодильники и стиральные машины	100
Оборудование	125

G-фактор можно определить на ударном стенде или при помощи испытаний на удар. При этом достаточно точные результаты можно получить и простым методом проб и ошибок. Для этого можно использовать упаковку, близкую по размерам и материалу к предполагаемой конструкции, и выбрать амортизационный материал, для которого известны кривые зависимости пика торможения от давления. Проведем серию испытаний на удар, уменьшая с каждым испытанием толщину материала до тех пор, пока не произойдет повреждение. Пик ускорения на кривой до повреждения покажет приблизительное значение хрупкости предмета.

Вопросы для контроля

1. Охарактеризуйте основные способы переработки полимерных материалов.
2. Какими методами получают полимерные пленки?
3. В чем особенности получения термоусадочной пленки?
4. Какие преимущества многослойных пленок позволяют использовать их в качестве упаковочных материалов?

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Соломенко М.Г., Шредер В.Л., Кривошей В.Н. Тара из полимерных материалов: справочник. – М.: Химия, 1990. – 400 с.
2. Полимерные пленки / под ред. Е.М. Абдель-Бари; пер. с англ. Г.Е. Заиков. – СПб.: Профессия, 2005. – 352 с.
3. Упаковка и тара: проектирование, технологии, применение/ Дж.Ф. Хэнлон, Р.Дж. Кесли, Х.Е. Форсинио; под ред. В.Л. Жавнера. – СПб.: Профессия, 2006.– 632 с.
4. Раздувное формование/ Д. Росато, А. Росато, Д. ДиМаттиа; под ред. О.Ю. Сибсая – СПб.: Профессия, 2008. – 656 с.