

Учреждение образования
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Н. Р. Прокопчук,
Э. Т. Крутько

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛИМЕРОВ И КОМПОЗИТОВ

*Допущено
Министерством образования Республики Беларусь
в качестве учебного пособия для студентов
учреждений высшего образования
по химико-технологическим специальностям*

Минск 2013

УДК 678.55.067(075.8)

ББК 24.72я73

П80

Р е ц е н з е н т ы :

кафедра высокомолекулярных соединений Белорусского государственного университета (доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой *Л. П. Круль*);
кандидат химических наук, заместитель директора по научной работе Института физико-органической химии НАН Беларуси
В. И. Мартинович

Все права на данное издание защищены. Воспроизведение всей книги или ее части не может быть осуществлено без разрешения учреждения образования «Белорусский государственный технологический университет».

Прокопчук, Н. Р.

П80 Химическая технология полимеров и композитов : учеб. пособие для студентов химико-технологических специальностей / Н. Р. Прокопчук, Э. Т. Крутько. – Минск : БГТУ, 2013. – 507 с.

ISBN 978-985-530-276-7.

В учебном пособии изложены сведения по химическим закономерностям и методам получения полимеров, приведены описания промышленных технологий получения наиболее широко применяемых типов высокомолекулярных соединений, современных способов производства полимерных материалов и композиций. Рассмотрены вопросы по технике безопасности химических производств и по основным способам защиты окружающей среды.

Издание будет полезно для инженерно-технических работников, занятых в производстве высокомолекулярных соединений, пластических масс, и специалистам по защите окружающей среды. В качестве учебного пособия оно предназначено для студентов химико-технологических специальностей.

УДК 678.55.067(075.8)

ББК 24.72я73

ISBN 978-985-530-276-7

© УО «Белорусский государственный технологический университет», 2013
© Прокопчук Н. Р., Крутько Э. Т., 2013



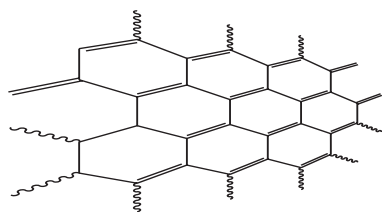
ПРЕДИСЛОВИЕ

Учебники и учебные пособия по технологии пластических масс изданы почти десятилетие назад. За этот период в области получения полимеров и пластических масс на их основе произошли значительные изменения: синтезированы новые полимеры, расширился ассортимент традиционно производимых в промышленных масштабах пластических масс и композиционных материалов, пленок, волокон и др. Налажен выпуск полимеров со специальными свойствами. Освоены новые производства, оснащенные современным оборудованием, средствами контроля и управления сложными технологическими процессами, разработаны энерго- и ресурсосберегающие технологии получения и переработки полимеров и композитов.

Все эти достижения, по мере возможности, учтены в предлагаемом учебном пособии.

Расширены сведения об областях применения полимеров и материалах, получаемых на их основе. Значительное внимание уделено вопросам техники безопасности и охране окружающей среды при производстве как отдельных полимеров, так и пластических масс с их использованием.

Все главы в учебном пособии приведены в соответствие с современным уровнем знаний и технологий химико-технологических процессов производства и потребления высокомолекулярных соединений.



ВВЕДЕНИЕ

В последние годы нельзя назвать ни одной области человеческой деятельности, где бы не применялись пластмассы, без них немислимо развитие современной техники и технологии.

Пластмассы – это материалы, содержащие в качестве основного компонента полимер. При переработке в изделия они проявляют пластические свойства, а в обычных условиях являются твердыми и упругими веществами.

Полимеры же включают в себя макромолекулы, состоящие из многократно повторяющихся фрагментов одинакового химического строения цепи.

Полимеры цепного строения характеризуются гибкостью, высокой механической прочностью, способностью к переработке в тонкие пленки, листы, волокна.

На основе полимеров производят разнообразные изделия: детали машин и механизмов от мелко- до крупногабаритных, строительные конструкции, покрытия, способные эксплуатироваться в жестких условиях воздействия агрессивных сред, высоких и низких температур, излучений высоких энергий, изолирующих, планаризирующих, защитных материалов и др.

Полимерные материалы способны заменять легированную сталь, различные, даже благородные, металлы, стекло и керамику, вспененные же полимеры (пенопласты) применяют в качестве тепло- и звукоизоляционных материалов (вместо войлока и ваты).

В связи с интенсивным развитием науки, техники и технологии постоянно требуется увеличение масштабов производства пластических масс, а также расширение производств новых типов синтетических материалов.

В настоящее время особое внимание уделяется разработке материалов с заранее заданными эксплуатационными характеристиками,

созданию новых высокопроизводительных технологических процессов получения и переработки полимеров.

Кроме высокомолекулярного связующего пластмассы включают другие вспомогательные компоненты – наполнители, пластификаторы, стабилизаторы, пигменты и красители, антистатические добавки и пр.

Различают полимеры природные и синтетические. Природные – целлюлоза, животные белки – применяются ограниченно из-за недостаточной атмосферо- и водостойкости. Объем их производства значительно меньше по сравнению с синтетическими полимерами.

Синтетические полимеры (полимеризационного и поликонденсационного типов) получают полимеризацией или поликонденсацией соответствующих мономеров.

Все синтетические полимеры делятся на термопластичные (термопласты) и термореактивные (реактопласты). Термопласты при нагревании размягчаются и переходят в вязкотекучее состояние, а при охлаждении – затвердевают, но не теряют способности в дальнейшем к растворению и размягчению.

Термореактивные полимеры при нагревании или на холоду превращаются в твердые неплавкие и нерастворимые (сетчатые, трехмерные) материалы.

Наиболее значимые термопласты – полиэтилен, полипропилен, поливинилхлорид, полистирол; реактопласты – феноло-, мочевино-, меламиноформальдегидные, полиэфирные, полиамидные, полиуретановые, кремнийорганические полимеры.

Огромные масштабы производства и потребления полимерных материалов неизбежно приводят к загрязнению ими окружающей среды.

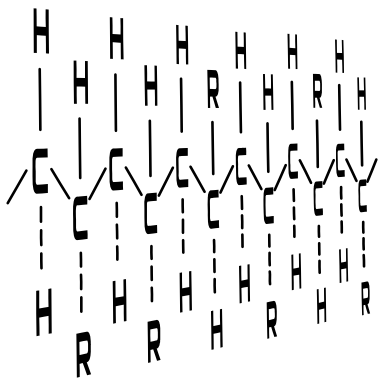
Захоронение и сжигание полимерных отходов недопустимо, поскольку требует исключения больших земельных площадей из сельскохозяйственного производства и повышает загрязнение воздушного бассейна продуктами сгорания соответственно.

Перспективными направлениями решения проблемы утилизации их является создание безотходных и (или) малоотходных технологических процессов получения и переработки пластмасс, а также рециклинг отслуживших полимерных изделий. Основа рециклинга – это сбор, измельчение и присоединение отходов к сырью. В ряде

случаев перспективно создание биоразлагаемых (с помощью бактерий, света, воды) полимерных материалов.

В последние годы разработка новых полимерных материалов идет по пути модификации уже существующих полимеров, примером чего служит получение полимерных композиционных материалов.

В настоящее время промышленность пластических масс является одной из ведущих отраслей производства. Это достигается за счет наличия доступной сырьевой базы (нефтепродукты, попутные газы), а также легкости переработки пластических масс в изделия. Необходимо отметить, что ежегодно потребности в пластмассах неуклонно возрастают.



Глава 1

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

1.1. Общие сведения

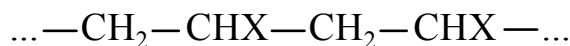
Полимеры – высокомолекулярные соединения, макромолекулы которых состоят из большого числа повторяющихся звеньев, имеющих молекулярную массу от нескольких тысяч до нескольких миллионов. В состав молекул высокомолекулярных соединений (макромолекул) входят сотни и тысячи атомов, связанных друг с другом силами главных валентностей. Олигомеры – полимеры низкой молекулярной массы (обычно не более нескольких тысяч). Олигомерами часто называют полимеры со степенью полимеризации меньше той, при которой начинают проявляться специфические свойства полимера, связанные с гибкостью его макромолекул. Важное значение имеют олигомеры, которые содержат функциональные группы, обуславливающие способность молекул олигомера соединяться друг с другом с образованием длинных молекулярных цепей или трехмерных сетчатых структур (фенолоформальдегидные смолы в стадии резолы, эпоксидные смолы, полиэфиракрилаты, которые полимеризуются за счет концевых двойных связей, и др.).

Говоря о структурной формуле макромолекул, отметим, что атомы или атомные группировки в молекуле высокомолекулярного соединения могут располагаться либо в виде длинной цепи (линейные, например целлюлоза), либо в виде длинной цепи с разветвлениями (разветвленные, например амилопектин), либо, наконец, в виде трехмерной сетки, состоящей из отрезков цепного строения (сшитые). Примером сшитых высокомолекулярных соединений являются фенолоальдегидные смолы.

Если молекулярные цепи макромолекул состоят из большого числа повторяющихся группировок – звеньев, имеющих одинаковое строение, то такие высокомолекулярные соединения называют полимерами; если содержат несколько типов повторяющихся группировок – сополимерами – А – Б – А – Б –.

В зависимости от химического состава основной цепи высокомолекулярные соединения делятся на гетероцепные, в основной цепи макромолекул которых содержатся атомы различных элементов (углерода, азота, кремния, фосфора), и гомоцепные, макромолекулярные цепи которых построены из одинаковых атомов, основное место среди них занимают карбоцепные полимеры (главные цепи макромолекул состоят только из атомов углерода). Если макромолекулы полимера наряду с атомами углерода содержат атомы неорганических элементов, то они называются элементоорганическими.

Химическое строение некоторых представителей полимеров выглядит так:

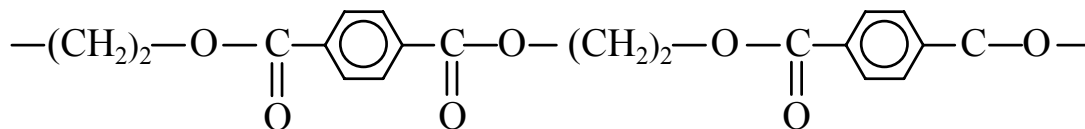


фрагмент карбоцепного полимера (полиэтилен, полипропилен, полиизобутилен, полиметилметакрилат, поливиниловый спирт и др.).

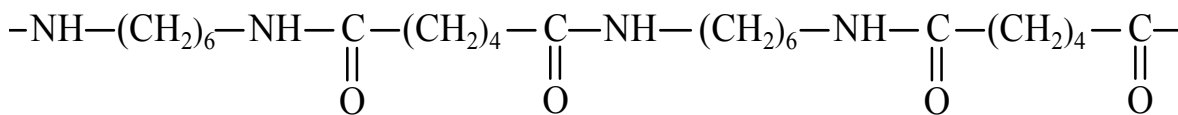
К полимерам гетероцепного класса относятся многочисленные простые и сложные полиэфиры, полиамиды, полиуретаны, природные белки и т. д., а также большая группа элементоорганических полимеров:



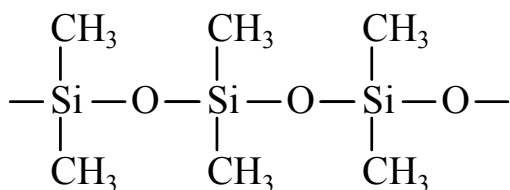
полиэтиленоксид (простой эфир)



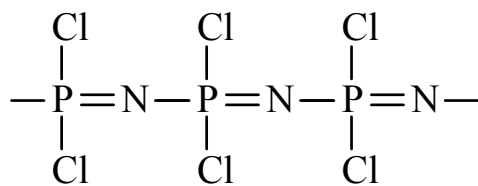
полиэтилентерефталат (сложный полиэфир)



полиамид

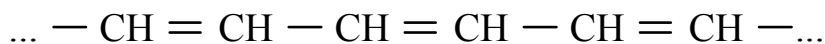


полидиметилсилоксан
(элементоорганический полимер)

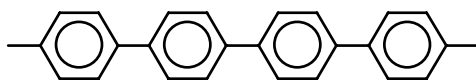


полифосфонитрилхлорид
(неорганический полимер)

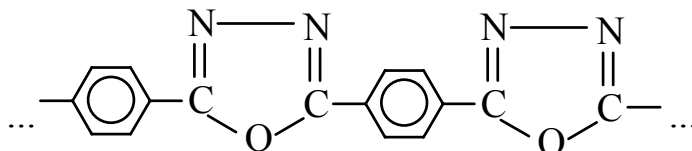
Еще один класс полимеров – это высокомолекулярные соединения с сопряженной системой связей: различные полиацетилены, полинитрилы, полифенилены, полиоксадиазолы и многие другие соединения. Например:



полиацетилен

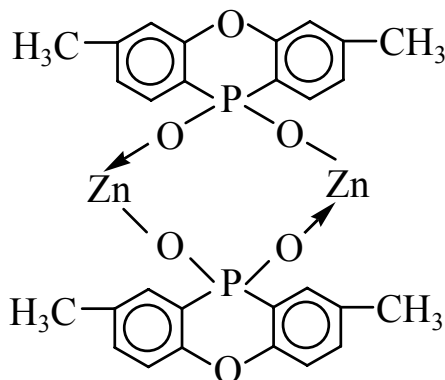


полифенилен



полиоксадиазол

К этому же классу относится группа хелатных полимеров, в состав которых входят различные элементы, способные к образованию координационных связей (они обычно обозначаются стрелками). Элементарное звено таких полимеров часто имеет сложное строение:



Свойства хелатных полимеров изучены еще недостаточно, но, несомненно, они представляют большой интерес.

В зависимости от формы макромолекул высокомолекулярные соединения делятся на фибриллярные и глобулярные. У **фибриллярных полимеров** молекулы по форме представляют собой линейные или слабо разветвленные цепи. Фибриллярные высокомолекулярные соединения легко образуют надмолекулярные структуры в виде асимметричных пачек молекул – фибрилл. Цепи молекул внутри каждой фибриллы ориентированы в одном и том же направлении (целлюлозные волокна, полиамиды и др.).

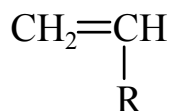
Глобулярными называют высокомолекулярные соединения, макромолекулы которых имеют форму более или менее шарообразных клубков, глобул. Глобулой может быть сильно разветвленная макромолекула. Разрушение такой глобулы невозможно без химической деструкции макромолекулы. Возможно также образование глобул у фибриллярных высокомолекулярных соединений при изменении формы их молекул.

Отдельная глобула может быть образована и гибкой линейной макромолекулой, свернувшейся в клубок под влиянием сил внутримолекулярного взаимодействия.

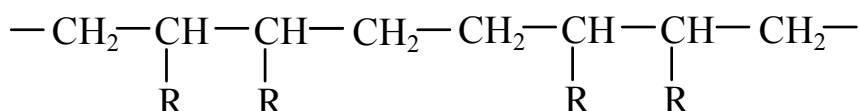
Строение полимеров в виде длинных макромолекул, звенья которых связаны химическими связями вдоль цепи макромолекул, доказано различными способами. Одним из мощных методов изучения химического строения макромолекул является метод рентгеноструктурного анализа. С помощью этого метода можно определять расстояние между центрами масс соседних атомов, связанных как химически, так и межмолекулярными (физическими) связями. Поскольку длины химических связей в низкомолекулярных кристаллических веществах хорошо известны, можно, проведя рентгеноструктурный анализ ориентированных полимерных систем, находящихся в кристаллическом состоянии, определить, какие из атомов расположены на расстоянии друг от друга, равном длине химической связи, а какие – на большем расстоянии, т. е. химически не связаны. Этим путем и было установлено наличие химических связей вдоль цепи макромолекулы и межмолекулярных связей.

Следует отметить, что наличие множества звеньев в макромолекуле обуславливает разнообразие химического строения полимеров. Например, каждое звено в процессе элементарного акта роста цепи может присоединяться к соседнему звену по-разному – «голова к

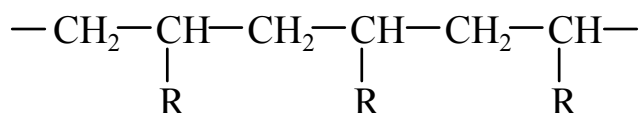
голове», «хвост к хвосту» или «голова к хвосту». Различные варианты присоединения звена к растущей макромолекуле возможны для несимметричных мономеров типа



У таких мономеров возможны варианты «голова к голове»:



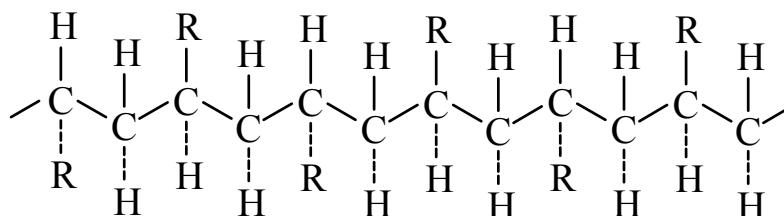
и «голова к хвосту»:



Возможно и чередование типов присоединения. Таким образом, полимер содержит макромолекулы нестроого одинакового химического строения, а смесь изомерных макромолекул, что и отличает его от чистых низкомолекулярных веществ, построенных из одинаковых молекул.

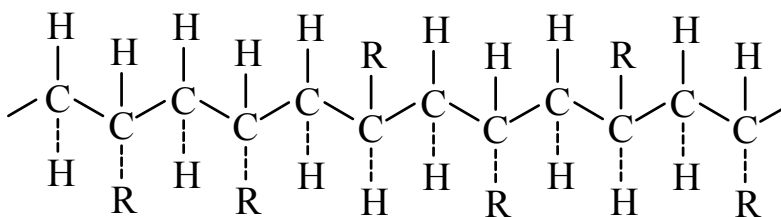
В ряду замещенных предельных углеводородов с возрастанием числа углеродных атомов количество возможных изомеров быстро увеличивается. А когда число звеньев достигает десятков или сотен тысяч, то количество возможных изомеров будет выражаться астрономическими числами.

Полимеры, построенные из звеньев с регулярно чередующимся направлением заместителей, получили название стереорегулярных:

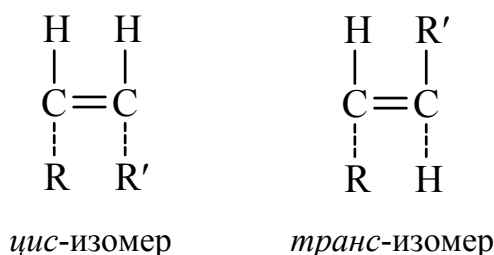


В случае если заместители расположены по одну сторону плоскости главных связей, стереорегулярные полимеры называются изотактическими, если по обе стороны – синдиотактическими.

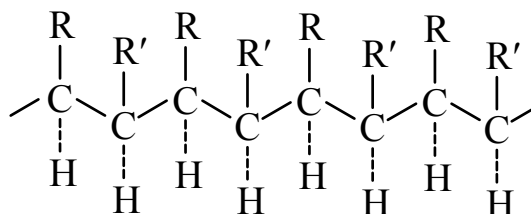
Если заместители располагаются беспорядочно по обе стороны плоскости главных связей, их называют нерегулярными, или атактическими:



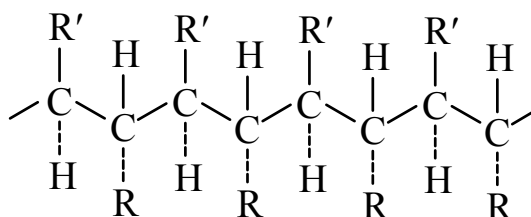
Еще сложнее строение полимеров, полученных из дизамещенных мономеров, поскольку уже в самом мономере заместители могут располагаться по одну (*цис*-изомер) или по обе стороны первичных связей (*транс*-изомер):



Синтез макромолекул из *цис*-изомеров приводит к получению эритродиизотактических полимеров:



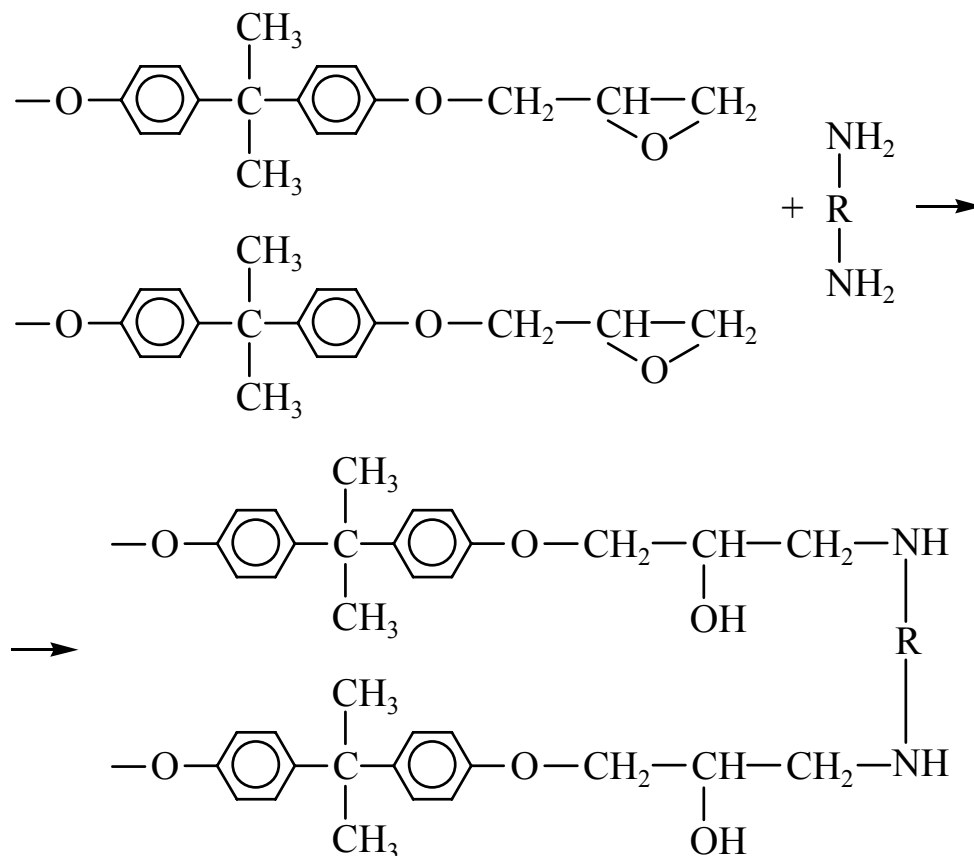
а из *транс*-изомеров – тредиизотактических полимеров:



Все изменения в химическом строении полимера влекут за собой изменение свойств материалов на их основе.

Вопросы, связанные со стереорегулярностью построения макромолекулярных цепей, очень интересны и достаточно сложны. Они привлекают пристальное внимание исследователей в течение многих лет. Материалы на основе стереорегулярных полимеров по свойствам сильно отличаются от материалов, созданных на основе нерегулярных полимеров. Стереорегулярные полимеры легко кристаллизуются, обеспечивая возможность регулирования их физической структуры и свойств.

Классический пример «сшитого» полимера – отвержденные эпоксидные смолы:



Если все главные цепи в блоке полимерного материала связаны между собой пространственными связями или цепочками, блок можно рассматривать как одну гигантскую макромолекулу.

Установлено, что структурированные полимеры типа фенолоформальдегидных и эпоксидных смол вовсе не образуют правильную пространственную сетку с последовательным чередованием звеньев и сшивок. Блок такого пространственно-структурированного полимера часто построен из глобул, образующихся на стадии синтеза смол. Возникающие на первой стадии синтеза глобулярные образования растворяют мономер, и дальнейший процесс конденсации состоит в наращивании размеров глобул. На конечной стадии процесса глобулы уже содержат большое количество макромолекул. Это не мешает последующей химической связи между отдельными скрученными цепями.

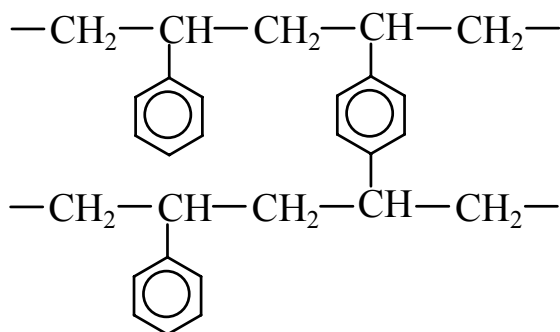
Существует несколько основных *способов* получения сетчатых полимеров:

1. Проведение химической реакции между двумя (или более) различными функциональными концевыми группами, присоединенными

к цепи небольшой молекулярной массы. В результате формируется частая сетка с короткими цепями между узлами сшивки.

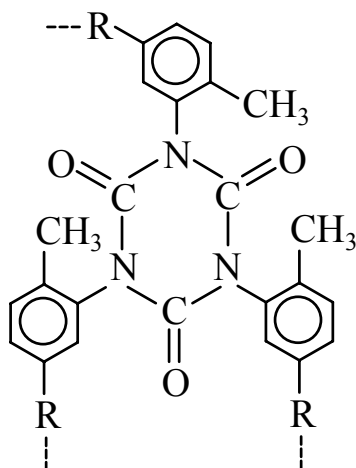
2. Химическое связывание высокомолекулярных соединений по концевым группам с помощью низкомолекулярного сшивающего агента. В итоге формируется редкая сетка с протяженными линейными фрагментами между узлами сшивки.

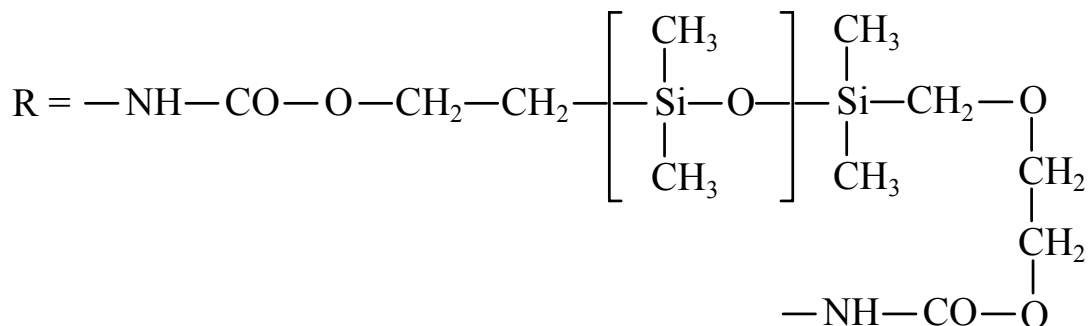
3. Образование сетки за счет сополимеризации двух- и полифункциональных мономеров. Примером такой сетки является система сополимера, полученного совместной полимеризацией стирола с дивинилбензолом:



4. Вулканизация полимерных цепей путем вовлечения в реакцию функциональных групп, расположенных вдоль основной цепи. Реакция проводится либо при использовании низкомолекулярного сшивающего агента, либо за счет радиации или других типов воздействия на функциональные группы.

5. Синтез полимерных сеток с помощью реакции полицикло-тримеризации. Для этого применяются олигомеры с концевыми группами, способными к образованию циклов в ходе реакции. Например, тримеризация бифункциональных олигомеров (или мономеров), содержащих цианатные концевые группы:





Возможны и другие пути получения полимерных сеток.

Относительно новым типом полимеров являются интерполимеры. Такой тип полимеров представляет собой систему, построенную из двух (или более) разнородных по химическому строению макромолекул, которые химически связаны между собой за счет функциональных групп, расположенных в повторяющихся звеньях каждой макромолекулы (рис. 1.1).

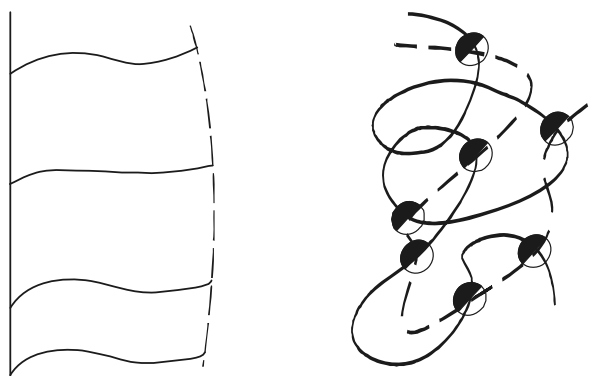
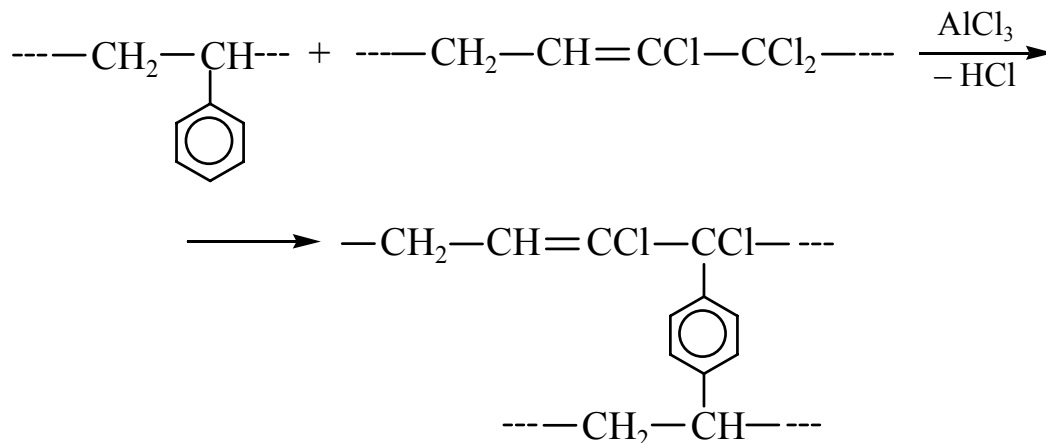


Рис. 1.1. Схематическое изображение макромолекулы интерполимера

Конкретный пример такой системы – продукт взаимодействия полистирола с политрихлорбутадиеном:



Получение интерполимеров – один из перспективных путей модификации структуры и свойств полимеров.

Таким образом, согласно современным представлениям, структура полимера начинается уже с формы макромолекулы и ее расположения в пространстве. Макромолекула всегда является первичным элементом любой структуры (так же, как элементарное звено – первичный элемент химического строения цепи).

Перевод линейного полимера в состояние «сетчатого» полимера пространственного строения приводит к улучшению атмосферо-, водо-, масло- и теплостойкости, твердости и прочности, адгезии и др.

Все терморезистивные полимеры содержат реакционноспособные группы, но в некоторых случаях для образования пространственного полимера необходим дополнительный реагент – отвердитель, как бы «сшивающий» макромолекулы между собой.

Чрезмерная частота межмолекулярных связей приводит к увеличению хрупкости и склонности полимерного материала к растрескиванию, обусловленной возрастанием внутренних напряжений. Поэтому частоту связей в полимерной системе регулируют путем изменения режима отверждения (температуры, давления, длительности), числа функциональных групп олигомерного соединения, а также природы и содержания отвердителя, наполнителя и других добавок.

1.2. Надмолекулярные структуры

Полимерные цепи (вне зависимости от регулярности их строения) под влиянием теплового движения и межмолекулярного взаимодействия ассоциируются во флуктуационные, более или менее упорядоченные пачки. Пачки под влиянием теплового движения то воссоздаются, то распадаются. Однако вследствие больших размеров макромолекул время жизни пачек может быть весьма большим. Если продолжительность жизни «роя» молекул низкомолекулярной жидкости составляет 10^{-8} с и менее, то в случае твердого полимера она возрастает до многих лет. Чем менее гибки макромолекулы, тем больше время жизни пачек.

Контакт между пачками может осуществляться как в результате межмолекулярного взаимодействия цепей, расположенных во внешних слоях пачки, так и за счет так называемых проходных цепей. В последнем случае одна часть макромолекул находится в одной пачке, а другая – в другой (рис. 1.2).

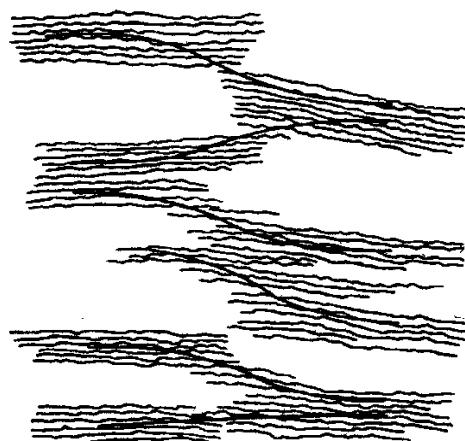


Рис. 1.2. Схематическое изображение проходных цепей

Пачки макромолекул, в свою очередь, агрегируются в более крупные надмолекулярные образования – микрофибриллы.

Если полимер построен из регулярных полимерных цепей, т. е. способен к кристаллизации, то плотность упаковки макромолекул в различных частях пачек неодинакова: в аморфных областях меньше, в кристаллических – больше. В свою очередь, пачки макромолекул ассоциируются в микрофибриллы так, что между ними появляются области с малой плотностью упаковки или даже пустоты. Дальнейшее усложнение надмолекулярной организации полимеров идет по пути образования либо сферолитных, либо фибриллярных структур (рис. 1.3). Сферолитные структуры возникают, как правило, в изотропных средах. Приложение силового поля способствует образованию преимущественно фибриллярных структур.

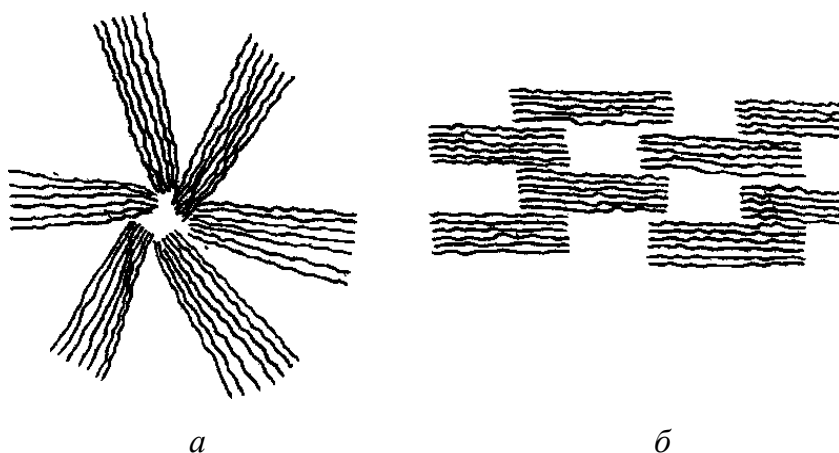
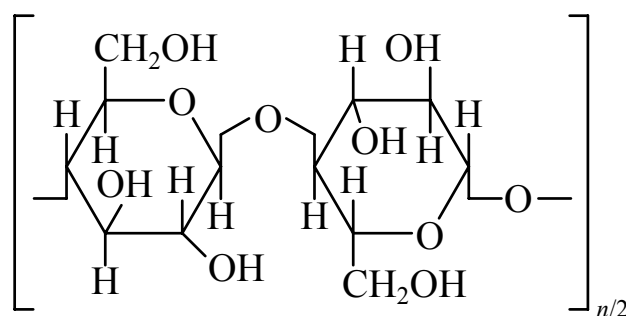


Рис. 1.3. Схематическое изображение надмолекулярных структур:
а – сферолитной; *б* – фибриллярной

Рассмотрим, например, структуру волокна на основе природной целлюлозы. Рентгенографическими и ИК-спектроскопическими исследованиями установлено, что элементарное звено целлюлозы – ангидро-β-D-глюкоза – имеет конфигурацию «кресла», а полимерная цепь построена из регулярно соединенных между собой, правильно расположенных в пространстве ангидроглюкозных звеньев:



целлюлоза

Природная целлюлоза – стереорегулярный синдиотактический полимер. Схематически макромолекулы целлюлозы представляют собой слегка свернутую спираль – «ленту» – сечением 0,39×0,83 нм. Агрегация макромолекул целлюлозы обусловлена большим числом полярных гидроксильных групп и регулярным строением полимерных цепей.

«Ленты» укладываются более или менее параллельно в одной плоскости по 10–15 штук, образуя пачки молекул из 8–10 слоев (рис. 1.4). В результате образуется пачка, сечение которой составляет примерно 5×8 нм.

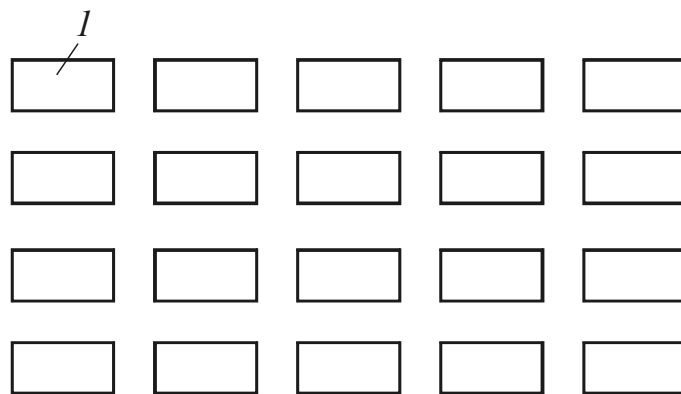


Рис. 1.4. Схематическое изображение кристаллической области пачки макромолекул целлюлозы (I – поперечное сечение полимерной цепи)

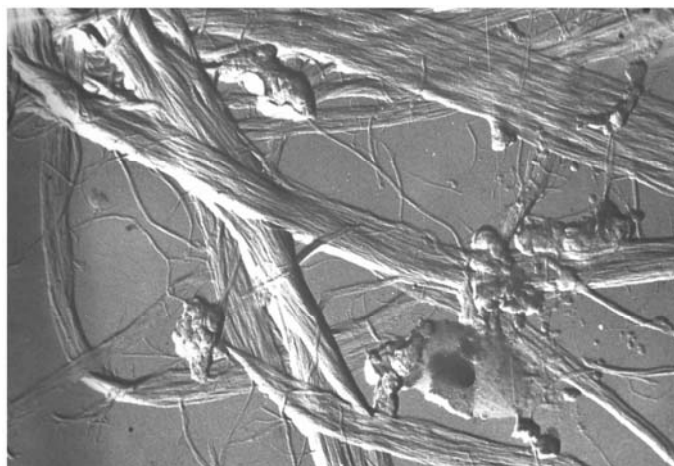
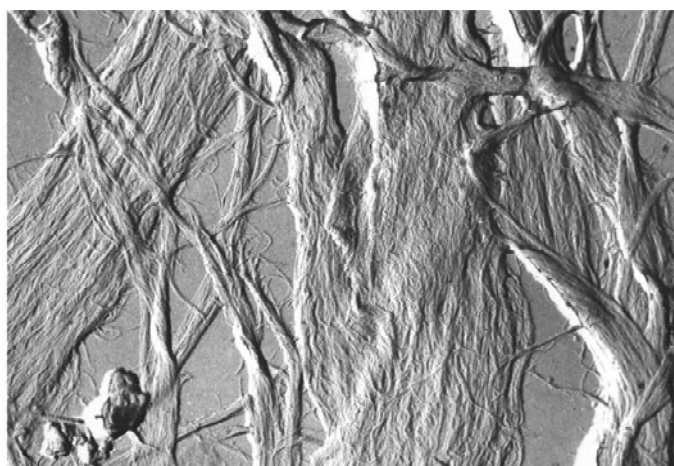
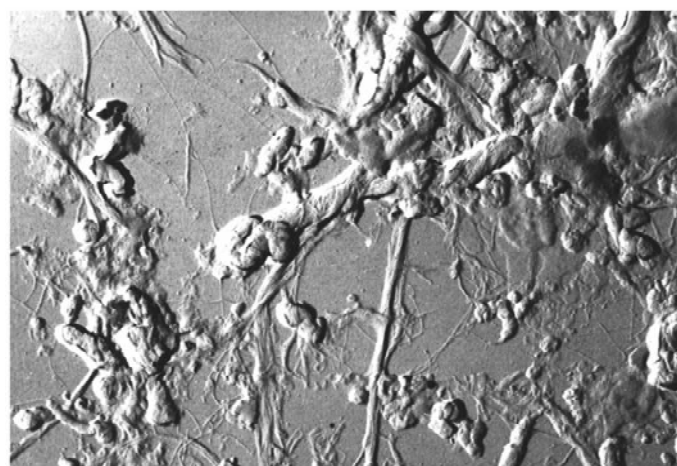
*a**б**в*

Рис. 1.5. Электронные микрофотографии (увеличение в 18 000 раз):
a – фибрилл кристаллической хлопковой целлюлозы;
б – фибрилл аморфной хлопковой целлюлозы;
в – структуры аморфной хлопковой целлюлозы

Вследствие относительной жесткости макромолекул и прочности межмолекулярных связей такие пачки существуют практически бесконечно долго.

Молекулярные цепи оказываются правильно упакованными в среднем на участке длиной 15–17 нм, а затем следует участок «разрыхления» длиной 2,5–3,0 нм. Внутри аморфных областей имеются пустоты, поры размером 0,5–1,0 нм. Архитектоника целлюлозного волокна следующая: 10–12 пачек агрегируются в первичную элементарную фибриллу, 10–12 элементарных фибрилл – во вторичную фибриллу, 10–12 вторичных фибрилл – в микрофибриллу, 10–15 микрофибрилл – в фибриллы (см. рис. 1.5 на с. 19).

Среднестатистические размеры элементарной фибриллы – 20×20 нм. Между пачками остаются поры, пустоты размером до 1–2 нм. Вторичные фибриллы имеют среднее сечение 80×120 нм.

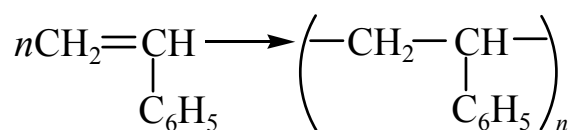
1.3. Реакции образования полимеров

Получение полимеров осуществляется в результате реакций полимеризации или поликонденсации.

Полимеризация – это процесс соединения друг с другом большого количества молекул мономера за счет кратных связей или раскрытия циклов. При этом не происходит образование и выделение побочных продуктов: элементарное звено полимера и мономер имеют одинаковый элементарный состав.

Поликонденсация – это процесс соединения друг с другом молекул одного или нескольких мономеров, содержащих способные к взаимодействию функциональные группы. Каждый акт взаимодействия сопровождается отщеплением низкомолекулярных побочных продуктов (вода, аммиак, хлористый водород и др.), и поэтому элементный состав элементарного звена полимера отличается от элементного состава исходных мономеров. В промышленности процессы поликонденсации были освоены раньше, чем полимеризации. Процессы полимеризации начали внедряться особенно успешно после открытия эффективных каталитических систем (катализаторы Циглера – Натта).

Полимеризация мономеров, содержащих кратные связи, как правило, протекает по законам цепных реакций:

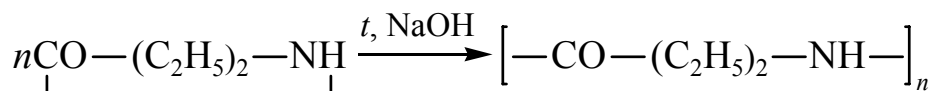


стирол

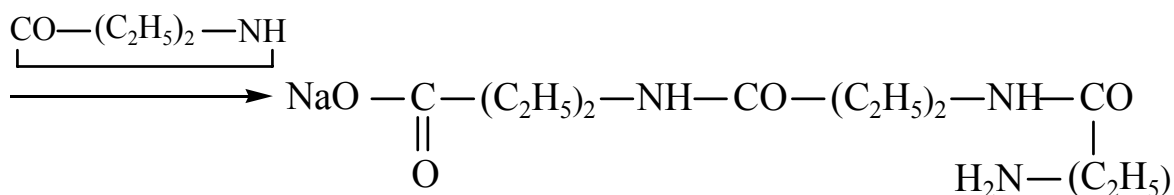
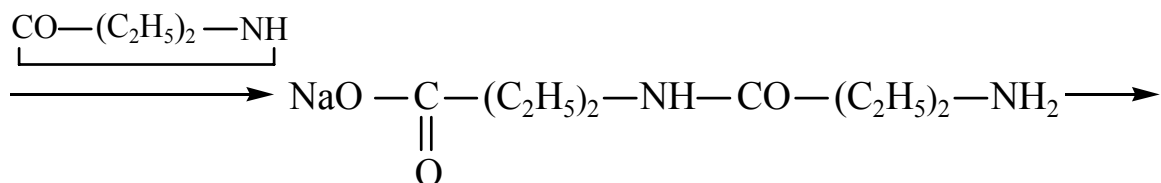
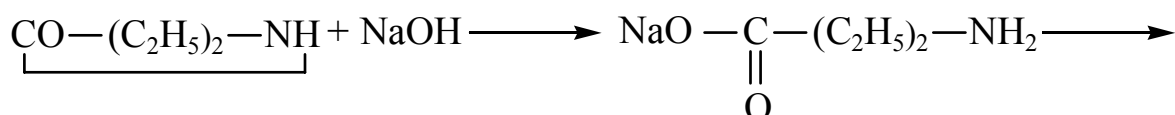
полистирол

Макромолекула образуется очень быстро. Полимеризация мономеров циклического строения осуществляется за счет раскрытия цикла и в ряде случаев протекает не по цепному механизму, а ступенчато, и молекулярная масса полимера в этом случае нарастает постепенно.

Например, образование поли-ε-капролактама (капрона):

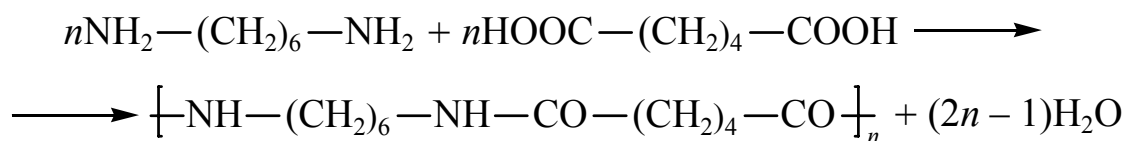


или по стадиям:



и т. д.

Полимеры аналогичного строения образуются и при поликонденсации, но с выделением низкомолекулярного побочного продукта при реакции функциональных групп мономеров:



При этом в каждом акте взаимодействия мономеров выделяется одна молекула низкомолекулярного вещества (вода). Реакция также идет ступенчато с постепенным нарастанием молекулярной массы

полимера. При ступенчатой полимеризации и поликонденсации мономер быстро исчезает, и образуются димеры, тримеры, тетрамеры и т. д. Полимер образуется только при очень высокой степени завершенности реакции (обычно более 98%), а выход и молекулярная масса полимера зависят от продолжительности реакции.

При цепной полимеризации на различных ее стадиях в реакционной смеси всегда присутствуют только мономер и полимер и отсутствуют низкомолекулярные ди-, три-, тетрамеры. С увеличением продолжительности реакции растет лишь число молекул полимера, а мономер расходуется постепенно. Молекулярная масса полимера не зависит от степени завершенности реакции, которая влияет только на выход полимера.

1.3.1. Радикальная полимеризация

Радикальная полимеризация, как правило, представляет собой разновидность цепных реакций. Такие реакции протекают под влиянием свободных радикалов, образующихся в начале процесса и реагирующих далее с нейтральными молекулами с образованием новых реакционноспособных радикалов.

Цепная полимеризация может инициироваться методами, известными для газофазных цепных реакций, в том числе ультрафиолетовым излучением. Один акт инициирования цепной полимеризации ведет к соединению друг с другом тысяч мономерных молекул. Другими признаками радикального цепного характера реакции полимеризации являются влияние примесей и формы реакционного сосуда на ее скорость, специфический *s*-образный вид кинетической кривой (зависимость степени превращения мономера в полимер от времени, рис. 1.6).

Радикальная полимеризация имеет три характерные для цепных реакций стадии: инициирование, рост и обрыв цепи.

Для *инициирования* реакции необходимо, чтобы в системе осуществилось получение (генерирование) свободных радикалов в результате теплового воздействия (*термическое инициирование*), светового (*фотоиницирование*), радиоактивного облучения (*радиационное инициирование*), введения химических инициаторов (*химическое инициирование*) и др.

Термическое инициирование применяется редко, так как связано с большими затратами энергии, и при этом плохо поддаются регулированию как сам процесс реакции, так и свойства готового полимера.

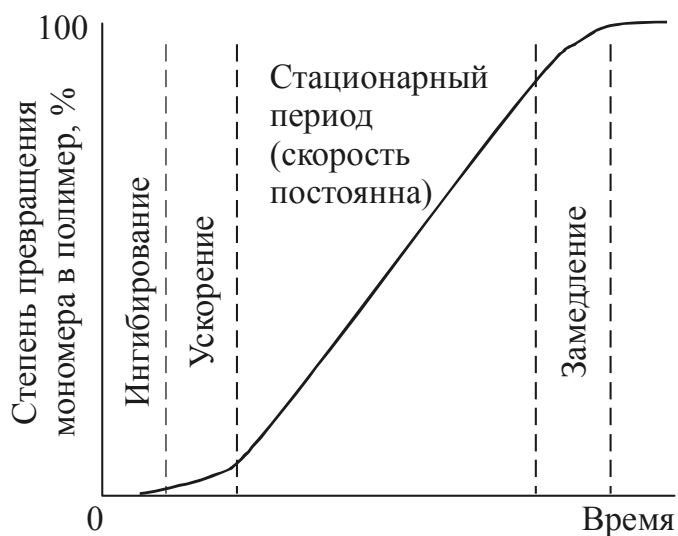


Рис. 1.6. Типичная кинетическая s-образная кривая полимеризации

Фотоиницирование используется главным образом для изучения механизма реакций полимеризации. Оно состоит в возбуждении молекулы мономера в результате поглощения кванта света и в генерировании затем свободных радикалов. В отличие от термической полимеризации скорость фотополимеризации не зависит от температуры, так как энергия активации ее значительно ниже. Скорость растет с увеличением интенсивности облучения. В этом случае подтверждением цепного характера реакции является протекание полимеризации после удаления источника света (рис. 1.7).

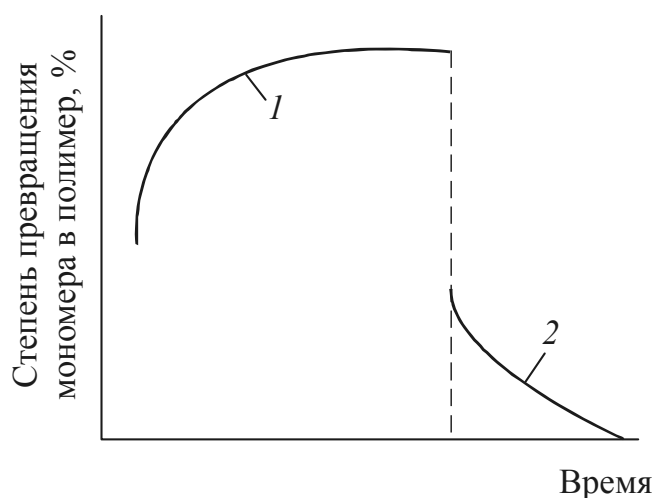
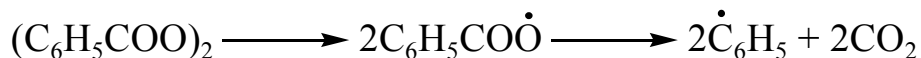


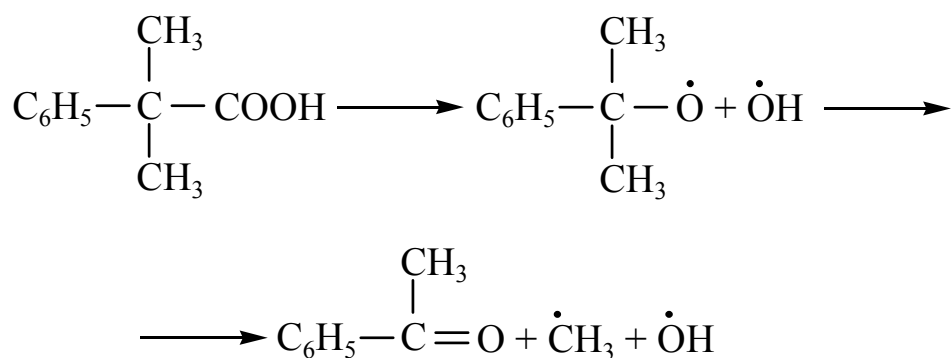
Рис. 1.7. Скорость полимеризации бутадиена:
1 – при освещении;
2 – после прекращения освещения

Радиационная полимеризация в принципе аналогична фотополимеризации. Скорость ее также растет с увеличением интенсивности облучения и не зависит от температуры. Скорость радиационной и фотополимеризации может быть увеличена добавлением веществ, которые легко распадаются под действием радиационного излучения или света (так называемые сенсibilизаторы полимеризации), например полигалогениды – CCl_4 , C_2Cl_6 и др.

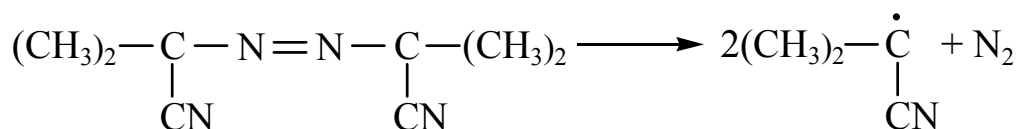
Термический, фото- и радиационный способы инициирования цепной реакции полимеризации либо мало эффективны, либо сопровождаются протеканием различных побочных явлений (разветвление, деструкция цепей и т. д.). Поэтому на практике чаще всего применяется химическое инициирование, которое осуществляется специально вводимыми в систему легко распадающимися на радикалы веществами – *инициаторами*. Наиболее распространены среди них пероксиды, азо- и диазосоединения. Распад этих соединений на радикалы может быть осуществлен различными путями, включая нагревание, фотохимическое разложение и др. Например, при легком нагревании пероксид бензоила распадается по следующей схеме:



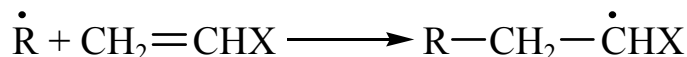
а гидропероксид изопропиленбензола так:



Динитрил азоизомасляной кислоты (азо-*бис*-изобутиронитрил) распадается с выделением азота:

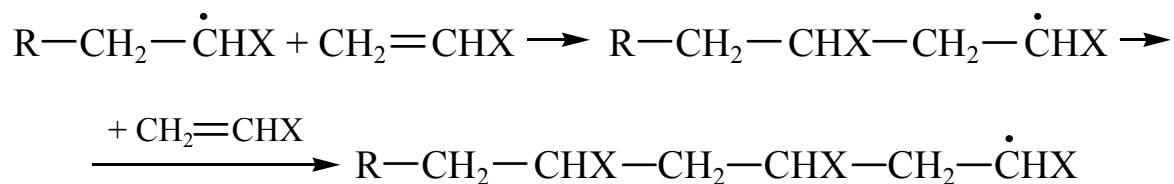


Свободные радикалы ($\dot{\text{R}}$) легко реагируют с молекулой мономера:



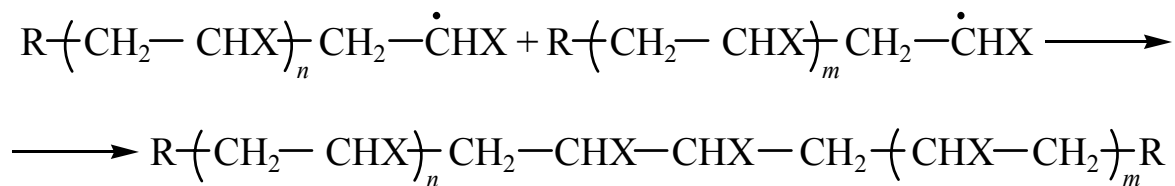
которая становится свободным радикалом и реагирует со следующей молекулой мономера, и таким образом осуществляется реакция роста цепи. Поскольку стабильность радикалов, образующихся при распаде пероксидов, азосоединений и других инициаторов, разная, то и скорость их реакции с молекулами мономера, а следовательно, и скорость полимеризации различны. Для облегчения распада инициаторов и снижения энергии активации стадии инициирования в реакцию вводят восстановители (амины и другие соединения, соли металлов переменной валентности).

Стадия *роста цепи* требует значительно меньшей энергии активации – 25,1–33,5 кДж/моль (6–8 ккал/моль), чем стадия инициирования – 84–126 кДж/моль (20–30 ккал/моль), и представляет взаимодействие растущих свободных радикалов с молекулами мономера, что приводит в итоге к образованию макромолекулы полимера:

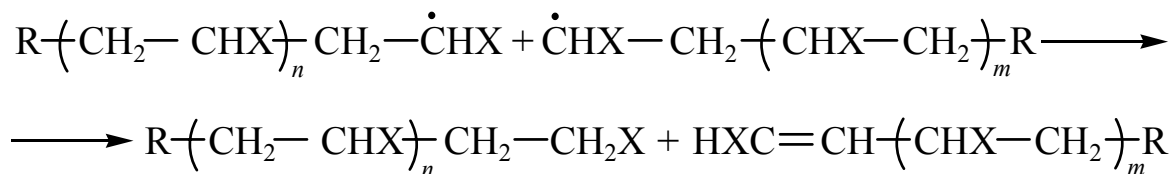


и т. д.

Нейтральная макромолекула образуется на стадии обрыва цепи, энергия активации которой 8–17 кДж/моль (2–4 ккал/моль):



Такой обрыв цепи происходит в результате столкновения двух растущих макрорадикалов (рекомбинация). Возможно также диспропорционирование таких радикалов с образованием двух нейтральных молекул:

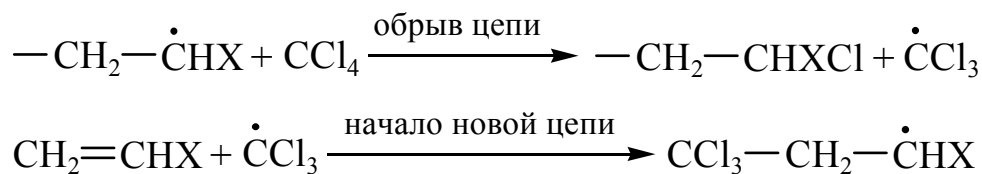


Причиной обрыва цепи может быть также присоединение к макрорадикалу низкомолекулярных веществ, присутствующих в системе

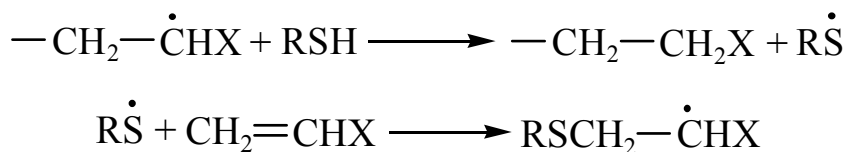
(инициаторы, ингибиторы и др.). Время жизни растущих радикалов мало (обычно несколько секунд). По мере роста радикалов увеличивается вязкость системы, и вследствие уменьшения подвижности макрорадикалов скорость обрыва цепи путем рекомбинации снижается. Время жизни радикалов возрастает также при снижении температуры. Рост времени жизни макрорадикалов при увеличении вязкости системы приводит к интересному явлению – ускорению полимеризации на поздних стадиях (гель-эффект) в результате увеличения концентрации макрорадикалов.

Как можно видеть из приведенных схем реакций роста и обрыва цепи, образуются макромолекулы полимера разной молекулярной массы. Широкий разброс значений молекулярной массы для образца полимера обычно приводит к ухудшению его механических свойств. Поэтому при получении полимера стремятся регулировать его молекулярную массу, что можно осуществить путем направленного изменения скорости роста цепи.

Для этой цели пользуются реакцией *передачи цепи*, которая заключается в том, что вводимое в систему вещество – регулятор – обрывает растущую цепь, но при этом само становится свободным радикалом и начинает новую кинетическую цепь реакции полимеризации. Таким образом, в данном случае обрывается материальная цепь, а кинетическая продолжается, в то время как в обычной реакции обрыва происходит обрыв как кинетической, так и материальной цепи. Роль агентов передачи цепи могут выполнять растворитель (особенно активны галогенсодержащие соединения, например CCl_4), мономер или специально вводимые вещества (регуляторы), например меркаптаны:



или



Во всех случаях происходит рост новой макромолекулы полимера на каждый акт передачи цепи. Передача цепи может произойти

также на молекулу полимера. В этом случае образуется разветвленная макромолекула. Повышение температуры и увеличение количества агента передачи цепи (например, галогенсодержащих углеводородов) приводят к резкому возрастанию скорости реакции передачи цепи, и эта реакция подавляет другие стадии полимеризации, так что образуются индивидуальные низкомолекулярные вещества, которые можно разделить (реакция теломеризации). Они содержат концевые группы из продуктов расщепления агента передачи цепи и являются активными в различных химических реакциях, в частности при получении новых полимеров.

Низкомолекулярные вещества, которые в результате реакции с радикалами мономеров предотвращают рост макромолекул или замедляют его, называются *ингибиторами* или *замедлителями*. Они широко используются для предотвращения преждевременной полимеризации или снижения ее скорости, для получения полимеров желательной молекулярной массы и более регулярной структуры. Такими веществами являются бензохинон, нитробензол и др. (рис. 1.8).

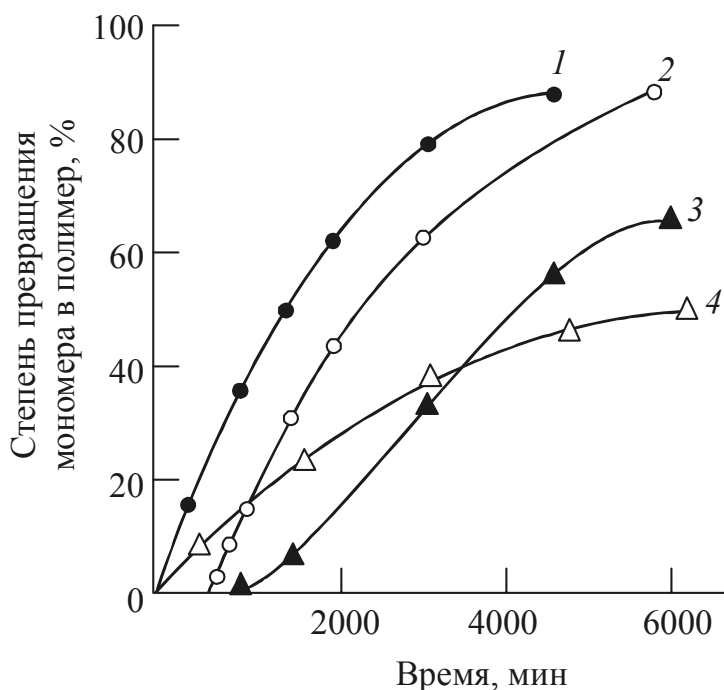


Рис. 1.8. Термическая полимеризация стирола при 100°C в присутствии ингибиторов и замедлителей:
1 – без добавок; 2 – 0,1% бензохинона (ингибитор);
3 – 0,2% нитробензола (ингибитор);
4 – 0,5% нитробензола (замедлитель)

Замедлитель выполняет двоякую роль: уменьшает концентрацию радикалов и время их жизни, что приводит к снижению длины полимерной цепи. Ингибитор не влияет на скорость полимеризации, но предотвращает начало инициирования цепи, увеличивая индукционный период на кинетической кривой полимеризации. Величина индукционного периода обычно пропорциональна количеству введенного ингибитора. Одно и то же вещество может выступать и как ингибитор, и как замедлитель, и как регулятор полимеризации – в зависимости от природы полимеризуемого мономера. В этом отношении особенно интересен кислород, который, например, замедляет полимеризацию винилацетата и ускоряет полимеризацию стирола. При больших давлениях и высоких температурах кислород способствует полимеризации этилена, что используется в промышленном производстве полиэтилена высокого давления. Кислород образует пероксиды или гидропероксиды при взаимодействии с мономерами или растущими цепями. В зависимости от стабильности эти промежуточные соединения могут либо увеличивать концентрацию радикалов и ускорять полимеризацию, либо дезактивировать имеющиеся радикалы и замедлять или даже ингибировать полимеризацию.

Рассмотрение кинетических закономерностей радикальной полимеризации дало возможность сделать ряд важных в практическом и теоретическом отношении выводов о влиянии различных факторов на этот процесс. Установлено, что скорость инициирования пропорциональна концентрации инициатора, а общая скорость полимеризации в стационарном периоде (когда скорость инициирования равна скорости обрыва цепи и, следовательно, общая скорость равна скорости роста цепи) пропорциональна квадратному корню из концентрации инициатора и первой степени концентрации мономера $v = K[M][In]^{1/2}$. Что касается степени полимеризации, т. е. молекулярной массы, то она обратно пропорциональна квадратному корню из концентрации инициатора $n = K[M] / [In]^{1/2}$. Физический смысл этого положения заключается в том, что с увеличением концентрации инициатора растет и число радикалов, образующихся в системе. Эти радикалы реагируют с большим числом молекул мономера и тем увеличивают скорость их превращения в растущие макрорадикалы. Однако при общем увеличении концентрации радикалов повышается и вероятность их столкновения друг с другом, т. е. обрыва цепи полимеризации. Это приводит к снижению средней молекулярной массы полимера.

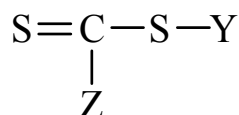
Аналогичным образом можно рассмотреть влияние температуры на кинетику радикальной полимеризации. Обычно скорость полимеризации возрастает в 2–3 раза при повышении температуры на 10°C. Рост температуры увеличивает скорость инициирования полимеризации, так как облегчает распад на радикалы инициаторов и их реакцию с молекулами мономера. Вследствие большей подвижности малых радикалов с повышением температуры увеличивается вероятность их столкновения друг с другом (обрыв цепи путем диспропорционирования или рекомбинации) или с низкомолекулярными примесями (ингибиторами). Во всех случаях молекулярная масса полимера снижается, т. е. средняя степень полимеризации уменьшается с ростом температуры. Таким образом повышается количество низкомолекулярных фракций полимера в общем балансе распределения макромолекул по их молекулярным массам, возрастает доля побочных реакций, приводящих к образованию разветвленных молекул, появляется химическая нерегулярность построения цепи полимера вследствие увеличения доли типов соединения мономера «голова к голове» и «хвост к хвосту». Соотношение количеств регулятора полимеризации, мономера и инициатора, а также температуру полимеризации выбирают так, чтобы обеспечить максимально возможное управление процессом при его минимальной стоимости.

Окислительно-восстановительные иницирующие системы представляют особый интерес в тех случаях, когда необходимо уменьшить температуру полимеризации ниже температуры разложения обычных инициаторов.

Методом радикальной полимеризации до настоящего времени получают большинство современных синтетических полимеров. Несмотря на существенные преимущества этого метода перед ионной полимеризацией (мягкие условия синтеза, широкий выбор мономеров и пр.), существенный недостаток этого метода заключается в том, что он не позволяет синтезировать узкодисперсные гомо- и сополимеры с заданной молекулярной массой и структурой полимерной цепи макромолекул.

Интенсивные исследования в последнее десятилетие свидетельствуют о том, что эти задачи можно решить с помощью нетрадиционных радикальных процессов. Они объединены общим названием «псевдоживая радикальная полимеризация». В таких процессах макромолекулы полимера, образовавшиеся из целевого мономера, взаимодействуют со специально вводимыми стабильными добавками –

агентами обратимой передачи цепи. Образующиеся при этом макромолекулы способны «оживать» и регенерировать радикалы роста, которые вновь смогут участвовать в реакции роста цепи вплоть до следующего акта ограничения цепи путем обрыва или ее передачи. В этих процессах реакция квадратичного обрыва макрорадикалов, характерная для классической радикальной полимеризации, перестает играть заметную роль. Многократно же повторяющиеся стадии ограничения (обрыва) и «оживления» цепей обеспечивают последовательный рост макромолекул в ходе полимеризации и уменьшение ширины молекулярно-массового распределения. Наиболее распространенными агентами обратимой передачи цепи являются серосодержащие соединения общей формулы



где Z – стабилизирующая группа; Y – уходящая группа.

Они позволяют осуществлять контролируемый синтез полимеров и сополимеров на практике уже сейчас.

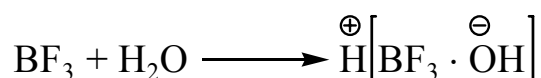
1.3.2. Ионная полимеризация

Полимеры можно получать не только с помощью радикально-цепных реакций, но и цепными реакциями, в которых растущая цепь является не свободным макрорадикалом, а макроионом. Такой способ получения полимеров называется *ионной полимеризацией*, а вещества, которые диссоциируют на ионы и возбуждают полимеризацию мономеров по ионному механизму, называются катализаторами.

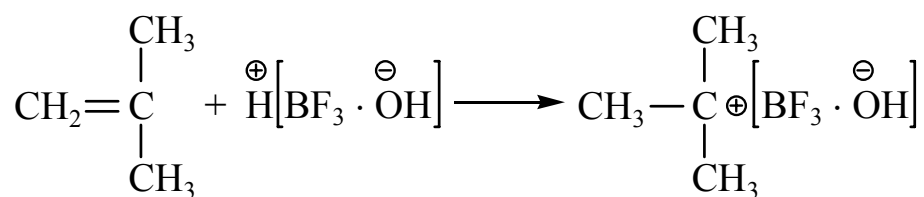
Если каталитическое инициирование приводит к росту цепи под действием карбониевого положительно заряженного иона (карбокатиона), $\text{M} + [\text{Кат}] \rightarrow \text{M}^+[\text{Кат}]^-$, то имеет место *катионная полимеризация*; если рост цепи вызывается отрицательно заряженным углеродным ионом (карбанионом), $\text{M} + [\text{Кат}] \rightarrow \text{M}^-[\text{Кат}]^+$, то происходит *анионная полимеризация*. К ионным типам полимеризации относят также реакции роста цепи, происходящие путем координации мономера на поверхности катализатора, причем твердая поверхность катализатора в этом случае играет особую роль матрицы, которая постоянно репродуцирует полимерную цепь с определенным пространственным упорядоченным расположением составляющих

ее звеньев. Реакционная система в случае ионной полимеризации часто является гетерогенной (неорганический или органометаллический твердый катализатор и жидкий органический мономер). Полимеризация под влиянием ионных катализаторов обычно происходит с большими, чем при радикальной, скоростями и приводит к получению полимера большей молекулярной массы.

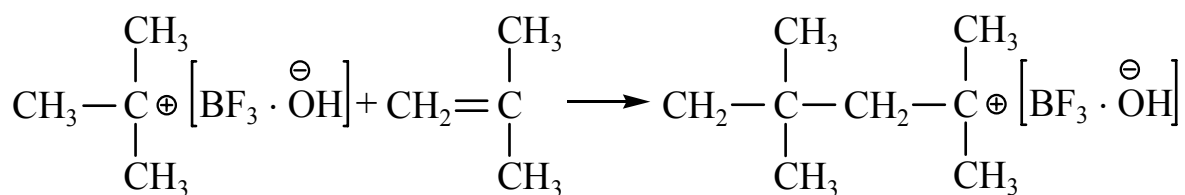
Обычно катализаторами катионной полимеризации являются катализаторы Фриделя – Крафтса (BF_3 , AlCl_3 , SnCl_4 , TiCl_4), т. е. сильные электроноакцепторные вещества. Они проявляют свою активность в присутствии небольших количеств сокатализатора (например, следов H_2O) для образования гидрид-иона (H^+). Энергия активации катионной полимеризации обычно не превышает 63 кДж/моль (15 ккал/моль), и поэтому скорость ее очень высока, а температурный коэффициент отрицателен (т. е. с понижением температуры скорость реакции возрастает). Например, полимеризация изобутилена под действием BF_3 проходит за несколько секунд при -100°C , причем образуется полимер очень высокой молекулярной массы. Обычно принятый механизм катионной полимеризации включает образование комплексного соединения катализатора и сокатализатора, обладающего свойствами сильной кислоты:



На стадии иницирования протон присоединяется к молекуле мономера, и образуется ионная пара:



Этот ион затем реагирует со следующей молекулой мономера:

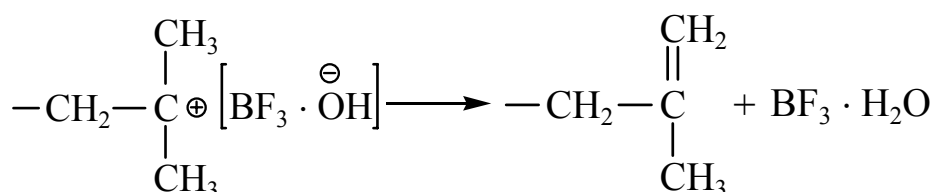


и т. д.

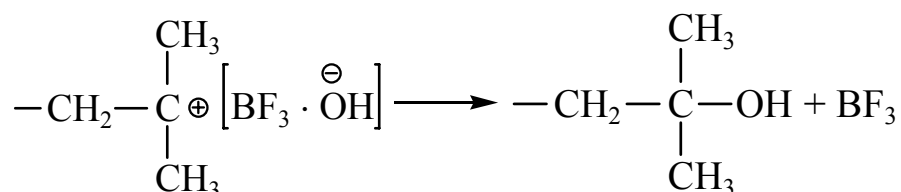
Таким образом, на конце растущей цепи всегда находится карбокатион с противоионом. Благодаря поляризации молекулы мономера

обеспечивается регулярное присоединение звеньев по типу «голова к хвосту», так как другой тип присоединения здесь просто невозможен. Поэтому цепь полимера имеет химически регулярную структуру. Малая диэлектрическая постоянная среды способствует сохранению ионной пары в процессе роста цепи.

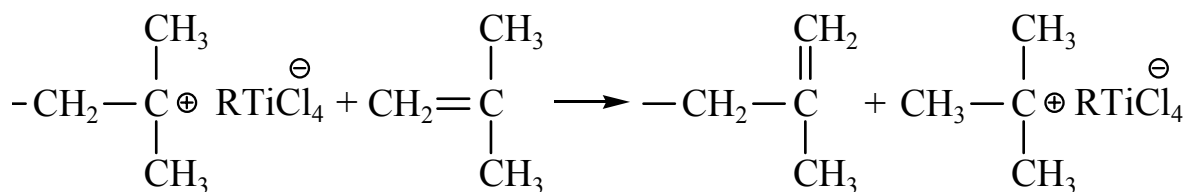
Обрыв цепи путем рекомбинации одноименно заряженных ионов невозможен и происходит благодаря перестройке ионной пары при уменьшении кинетической подвижности макроиона вследствие увеличения его размеров. При этом образуется нейтральная молекула полимера с двойной связью на конце и регенерируется исходный комплекс катализатор – сокатализатор:



Возможно также соединение сокатализатора и растущей цепи с образованием ковалентной связи и регенерацией катализатора:



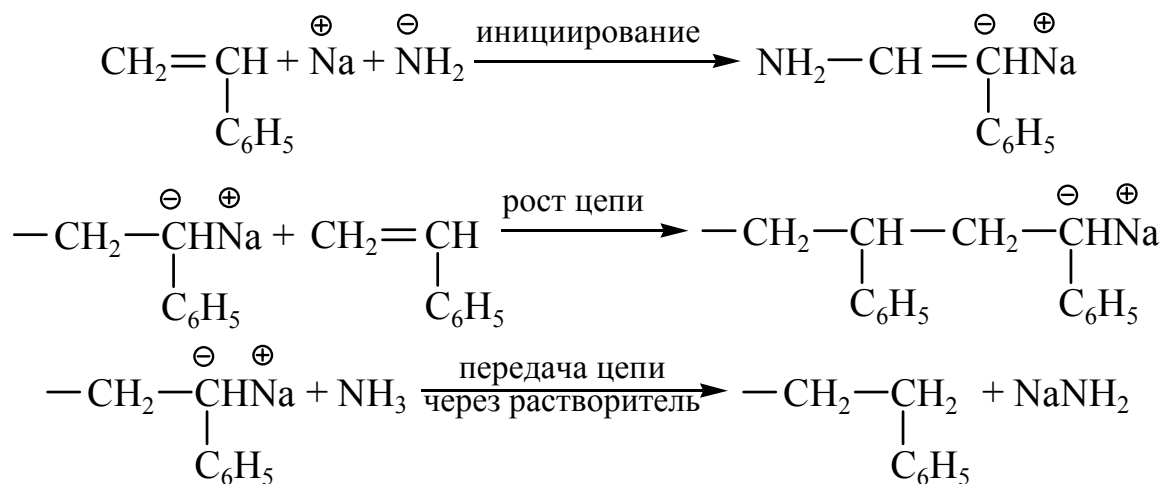
Катализатор может многократно инициировать рост цепи полимера, поэтому уже малые его количества будут эффективны для проведения процесса полимеризации. Может происходить обрыв реакционной цепи с передачей ее на мономер:



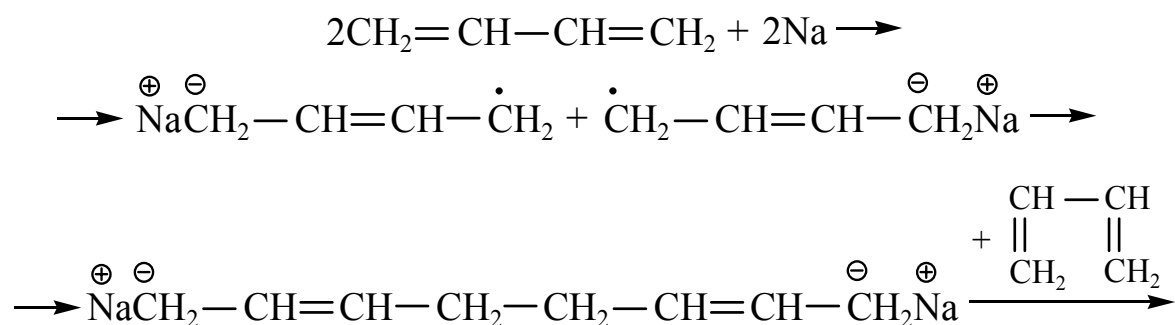
Анионная полимеризация является одним из самых ранних освоенных в промышленности методов ионной полимеризации.

Наиболее активны в реакциях анионной полимеризации мономеры с электроноакцепторными заместителями, например акрилонитрил, стирол и др. Катализаторами при этом являются вещества, легко отдающие электроны, – щелочные металлы, их алкилы, гидриды, амиды, а также различные основания. Полимеризация стирола

в среде жидкого аммиака в присутствии амида натрия протекает по следующей схеме:



Отрицательно заряженный карбанион и положительно заряженный противоион перемещаются вдоль цепи, а каждая молекула мономера внедряется между этими зарядами. В результате получается макромолекула с регулярным чередованием звеньев. Чем больше основность катализатора, тем активнее он катализирует анионную полимеризацию. Обрыв цепи при анионной полимеризации происходит обычно путем ее передачи на растворитель или мономер. Если инициаторами полимеризации являются щелочные металлы (Li, Na), то вначале образуются ион-радикалы мономера, которые, соединяясь друг с другом, дают начало кинетическим цепям полимеризации в обоих направлениях от активного центра:



и далее рост цепи на обоих концах бианиона.

Этот вид полимеризации дает возможность получения «живущих» полимеров, которые сохраняют на концах анионы в течение длительного времени и способны инициировать полимеризацию при дальнейшем добавлении мономера. При этом происходит выравнивание размеров отдельных макромолекул и образование моодисперсных полимеров.

и титана аналогичной структуры, но взятые в отдельности, не являются стереоспецифическими катализаторами.) Поэтому при координационной полимеризации происходит не только химически регулярное соединение звеньев по типу «голова к хвосту» (что характерно вообще для ионной полимеризации), но и одновременно обеспечивается правильно чередующееся в пространстве расположение заместителей при атомах углерода основной цепи полимера.

1.3.4. Сополимеризация

Если взять смесь двух мономеров и подвергнуть их полимеризации, то в структуре каждой макромолекулы будут содержаться звенья одного и другого мономера. Такой полимер называется сополимером, а процесс его синтеза – *сополимеризацией*. Закономерности сополимеризации значительно сложнее, чем гомополимеризации, так как практически нельзя найти два мономера, которые обладали бы одинаковой реакционной способностью по отношению к инициаторам или катализаторам полимеризации. Тем не менее принципиальная возможность синтеза сополимеров реализована, и эта группа полимеров имеет огромное практическое значение, так как позволяет широко варьировать свойства полимеров. Из мономерных единиц А и В можно получить сополимеры трех основных типов:

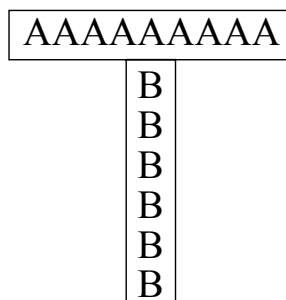
статистический сополимер



блок-сополимер



привитой сополимер



Таким образом, введение в состав цепи гомополимера звеньев второго мономера (сополимера) – эффективный метод воздействия на свойства образующегося высокомолекулярного соединения.

Состав сополимера при радикальном процессе не зависит от вида инициирования: термического, фотохимического, ионизационного или с помощью окислительно-восстановительных систем.

Статистические сополимеры. При полимеризации смеси двух мономеров образующиеся сополимерные макромолекулы редко имеют тот же состав, что и исходная смесь мономеров. Методом фракционирования доказано, что сополимер винилхлорида и винилацетата, полученный из эквимолярной смеси мономеров, представляет собой ряд сополимеров, в которых соотношение винилхлоридных и винилацетатных звеньев колеблется от 75 : 25 до 42 : 58. Таким же образом было показано, что акриловые эфиры присоединяются к полимерной цепи гораздо быстрее, чем винилхлорид. Некоторые ненасыщенные соединения, которые с трудом образуют гомополимеры, легко вступают в реакции сополимеризации. Примером этого является малеиновый ангидрид, который не образует гомополимер, но легко сополимеризуется со стиролом. Попытки создания теории, удовлетворительно объясняющей большинство из отмеченных выше явлений, привели к разработке известного уравнения состава сополимера.

Блок-сополимеры и привитые сополимеры. Блок-сополимеры и привитые сополимеры обладают свойствами, которые заметно отличаются от свойств статистических сополимеров того же состава. В результате блочной и привитой сополимеризации образующиеся макромолекулы содержат более или менее длинные последовательности звеньев каждого мономера. Это относится, например, к системам, где две различные полимерные макромолекулы связываются химически либо в процессе пленкообразования, либо до него. Так, при синтезе полиуретана из полимерного гликоля (полимер 1) и полимерного диизоцианата (полимер 2) возникает сополимер блочного типа, размер блоков в котором в определенной степени влияет на свойства получаемого материала:

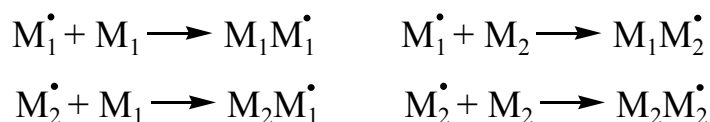


Привитые сополимеры получают созданием в полимерной молекуле активных свободных радикалов, путем отрыва атома водорода или в результате присоединения по остаточным двойным связям. По этим активным центрам затем происходит образование полимерных боковых цепей.

Процесс прививки активируется инициаторами свободнорадикального типа, способными атаковать полимерные цепи. Преимущество сополимеров этого типа заключается в более эффективном использовании пластифицирующего действия мономера по сравнению с простыми статистическими сополимерами. Например, привитой сополимер стирола на полиэтилакрилате более эластичен и мягок, чем статистический сополимер того же состава.

В течение ряда лет кинетические и другие особенности процесса сополимеризации (например, характер расположения звеньев в цепи макромолекулы) разрабатывались медленнее, чем изучались свойства сополимеров. Так, например, при фракционировании сополимера хлористого винила с винилацетатом, полученного из эквимолярной смеси мономеров, было обнаружено, что ни одна из фракций не содержала сополимер такого же состава, а большинство было обогащено хлористым винилом. Малейновый ангидрид, который один почти не полимеризуется, легко сополимеризуется со стиролом и хлористым винилом.

В настоящее время теоретические представления о сополимеризации развиты достаточно глубоко и распространены на случаи полимеризации трех и более мономеров, хотя последние трудно реализуются на практике. Если обозначить мономеры, участвующие в сополимеризации M_1 и M_2 , то уже для первой стадии сополимеризации можно представить следующие четыре типа соединения звеньев:



На этом простейшем представлении основывается вывод кинетических закономерностей реакции радикальной сополимеризации двух мономеров. Сополимеризация называется *идеальной*, если радикалы обоих мономеров обладают одинаковой реакционной способностью по отношению к молекулам того и другого мономера. В этом случае звенья мономеров статистически (т. е. без определенного порядка в чередовании) распределены в макромолекулах, а среднее

их соотношение равно соотношению мономеров в смеси. Если радикал каждого мономера преимущественно реагирует с молекулой другого мономера, то сополимеризация называется *альтернантной*. Звенья мономеров в этом случае регулярно чередуются вдоль цепи макромолекулы независимо от соотношения мономеров в смеси $\sim M_1M_2M_1M_2M_1M_2\sim$. В большинстве же случаев наблюдается промежуточная картина, т. е. реальная сополимеризация лежит между идеальной и альтернантной. Если звенья мономеров в макромолекуле расположены беспорядочно, то сополимер называется *статистическим*. Если радикал данного мономера более склонен к реакции с молекулой того же мономера, то вместо сополимера образуется смесь двух гомополимеров, т. е. это уже не будет сополимеризацией. На рис. 1.9 показаны типичные случаи сополимеризации в виде зависимостей состава сополимера от состава смеси мономеров при различной реакционной способности радикалов и молекул мономеров.

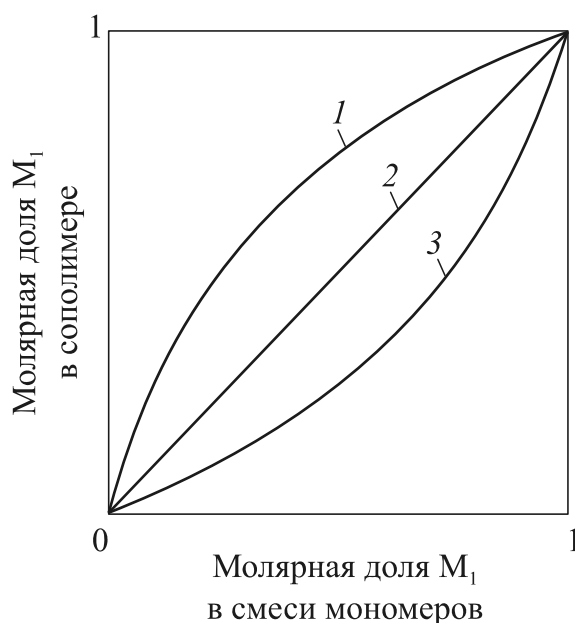


Рис. 1.9. Зависимость состава сополимера от состава смеси мономеров для статистической сополимеризации мономеров M_1 и M_2 при различной реакционной способности радикалов:
 1 – радикал M_1 предпочтительно реагирует с мономером M_1 ;
 2 – радикал M_1 одинаково реагирует с мономерами M_1 и M_2 ;
 3 – радикал M_1 предпочтительно реагирует с мономером M_2

Состав сополимера может заметно отличаться от состава исходной смеси мономеров, что надо учитывать при практическом проведении сополимеризации.

Реакции сополимеризации могут протекать как по радикальному, так и по ионному механизму. Мономеры, полимеризующиеся по катионному механизму, обычно характеризуются большими различиями в реакционной способности, чем при радикальной сополимеризации.

Особенно наглядно различие полимеров, получаемых тремя методами сополимеризации. Оно видно при сравнении сополимеризации смеси одних и тех же мономеров с различными инициаторами и катализаторами, что указывает на неодинаковую реакционную способность мономеров при разных методах сополимеризации (рис. 1.10).

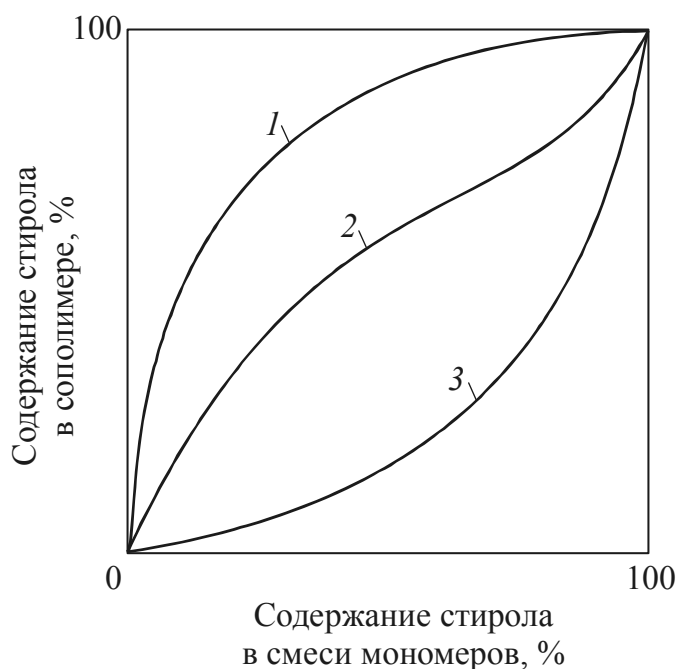


Рис. 1.10. Зависимость состава сополимера от состава смеси мономеров для различных способов сополимеризации стирола с метилметакрилатом:
1 – катионная сополимеризация с катализатором SnCl_4 ;
2 – свободнорадикальная сополимеризация с инициатором – пероксидом бензоила; 3 – анионная сополимеризация с катализатором – металлическим натрием

Таким образом, в зависимости от типа сополимеризации (радикальная, катионная или анионная) из одного и того же состава исходной смеси мономеров – метилметакрилата и стирола – получится полимер близкого состава (радикальная сополимеризация), с большим содержанием стирола (катионная сополимеризация) или с большим содержанием метилметакрилата (анионная сополимеризация).

В случае статистической сополимеризации участки макромолекулы, состоящие преимущественно из звеньев одного мономера, могут образовываться, только если этот мономер в исходной смеси взят в большом избытке.

Блок-сополимеры получают различными методами, но все они основаны на образовании реакционноспособных центров или функциональных групп на концах макромолекул одного мономера в присутствии полимеризующегося второго мономера. Один из методов их получения – синтез «живущих» полимеров при анионной полимеризации с последующим добавлением второго мономера. Так, например, получают термоэластопласты – блок-сополимеры изопрена или бутадиена со стиролом. После полимеризации стирола с образованием на конце цепи макроаниона добавляют бутадиен, который сополимеризуется с таким блоком полистирола, а на конце цепи остается макроанион. При внесении новой порции стирола происходит образование третьего блока в пределах одной макромолекулы. Полученные блок-сополимеры (в описанном случае типа СБС: стирол – бутадиен – стирол) обладают ценными свойствами: они прочны и эластичны при комнатной температуре и термопластичны при повышенной (80–100°C). Из них изготавливают изделия для медицинской, обувной (низ обуви) промышленности и другие изделия, где не требуется высокая термостойкость, но нужна прочность и высокоэластичность при комнатной и более низких температурах.

Другим способом получения блок-сополимеров является разрыв цепи гомополимера с помощью излучений или механических воздействий с образованием свободных радикалов в месте разрыва цепи. Введение затем другого мономера приводит к его полимеризации на этих радикалах с образованием больших блоков макромолекул второго мономера, химически связанных с остатками макромолекул первого мономера.

Все рассмотренные случаи полимеризации и сополимеризации (кроме образования полиуретана) осуществлялись по механизмам цепных реакций. Практически они реализуются разными способами в зависимости от характера распределения мономеров в реакционной системе: полимеризация в блоке или массе газообразного, жидкого или твердого мономера, в растворе, эмульсии или суспензии мономера. Тип технического осуществления полимеризации или сополимеризации оказывает существенное влияние на свойства получающихся полимеров и изделий из них.

1.3.5. Технические способы проведения полимеризации

В промышленности полимеризация осуществляется следующими основными способами: в газовой фазе, блоке (в массе), растворе, эмульсии и суспензии.

Газофазной полимеризации подвергаются газообразные мономеры (например, этилен). Процесс, инициируемый газообразным кислородом, пероксидами или облучением γ -лучами, проводится под высоким давлением.

Блочную полимеризацию, или **полимеризацию в массе**, выполняют в конденсированной фазе в отсутствие растворителя. В результате полимеризации образуется концентрированный раствор (или расплав) полимера в мономере или монолитная твердая масса (блок).

Обычно блочную полимеризацию проводят в присутствии инициаторов или при термическом инициировании. По мере полимеризации увеличивается вязкость среды и затрудняется отвод тепла. Поэтому блочную полимеризацию проводят с малой скоростью.

Недостатком метода является затрудненный отвод тепла, вследствие чего получается неоднородный по молекулярной массе полимер. При осуществлении процесса по непрерывной схеме обеспечивается повышение производительности процесса и улучшение качества полимера.

Возможны два способа проведения **полимеризации в растворе**, зависящие от того, растворим или нерастворим в растворителе образующийся полимер. По первому способу применяется растворитель, который растворяет и мономер, и полимер. Получаемый раствор полимера (лак) используют как таковой или полимер выделяют. По второму способу применяют растворитель, который растворяет мономер, но не растворяет полимер. Образующийся полимер выпадает в осадок.

При радикальной полимеризации в растворе значительно облегчается отвод выделяющегося тепла, но вследствие протекания реакций передачи цепи через растворитель получают полимеры более низкой молекулярной массы. При ионно-координационной полимеризации в растворе образуются высокомолекулярные полимеры, что обусловлено особенностями механизма каталитического воздействия применяемых катализаторов.

При **эмульсионной полимеризации** в качестве дисперсионной среды обычно используют воду. Для стабилизации эмульсии применяют различные эмульгаторы (олеаты, пальмитаты и другие соли

высших жирных кислот). Эмульсионную полимеризацию проводят в присутствии водорастворимых инициаторов (персульфат калия, пероксид водорода, соли надугольной кислоты и т. п.). Для иницирования широко используют окислительно-восстановительные системы. Кроме того, для поддержания постоянного рН среды в систему часто вводят буферные вещества (фосфаты, пирофосфаты, бикарбонаты). Для уменьшения разветвленности цепи добавляют меркаптаны.

Для создания тонкой эмульсии реакционную смесь энергично перемешивают, в результате чего мономер разбивается на мелкие капли, покрытые слоем эмульгатора. Полимеризация протекает на поверхности мицелл эмульгатора и в адсорбционных слоях эмульгатора на поверхности полимерно-мономерных частиц. Растущая макромолекула является центром, вокруг которого образуется частица латекса. Полученный латекс коагулируют, вводя в систему раствор электролита (кислоты или соли), а выпавший в осадок полимер отделяют. В результате эмульсионной полимеризации получается полимер с большой молекулярной массой и относительно низкой степенью полидисперсности.

Однако большое количество сточных вод, требующих очистки от токсичных мономеров, трудоемкость стадии сушки тонкодисперсного полимера ограничивают в ряде случаев возможности применения эмульсионного способа. Кроме того, недостатком способа является загрязнение полимера остатками эмульгатора и других добавок, что ухудшает его электрические свойства.

Полимеризация в суспензии проводится также в воде. Для повышения устойчивости образующейся более грубой эмульсии используют слабые эмульгаторы – поливиниловый спирт, водорастворимые простые эфиры целлюлозы, желатин, глину, оксид алюминия и т. п. Применяемые инициаторы растворимы в мономере.

Полимеризация протекает в каплях, представляющих, в сущности, небольшие блоки, поэтому такую полимеризацию иногда называют *капельной (гранульной) полимеризацией*.

В отличие от эмульсионной полимеризации в данном случае отпадает необходимость в проведении коагуляции, так как образующиеся гранулы полимера свободно выделяются из водной фазы. Полимеры, получаемые суспензионной полимеризацией, по молекулярной массе и молекулярно-массовому распределению занимают, как правило, промежуточное положение между блочными и суспензионными полимерами.

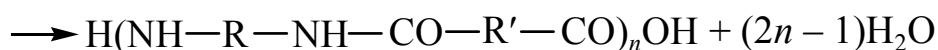
1.3.6. Ступенчатая полимеризация и поликонденсация

Как уже указывалось, другой по природе категорией реакций получения полимеров являются ступенчатые процессы, к которым относятся поликонденсация и ступенчатая полимеризация. В этих реакциях растущие цепи полимеров после каждого акта присоединения являются устойчивыми частицами, процесс образования полимера протекает ступенями, молекулярная масса нарастает постепенно.

При ступенчатой полимеризации и поликонденсации и при цепной полимеризации затрачивается разное время для получения высокомолекулярного продукта, т. е. для завершения роста цепи макромолекулы. При поликонденсации, например, которая протекает по ступенчатой схеме, размер молекулы увеличивается с относительно низкой скоростью и сначала из мономеров образуется димер, тример, тетрамер и т. д. до полимера. При цепной полимеризации почти сразу после начала реакции образуются молекулы с высокой молекулярной массой. В последнем случае на различных стадиях процесса в реакционной смеси всегда присутствуют только мономер и полимер и отсутствуют молекулы промежуточных размеров. С увеличением продолжительности реакции растет лишь число молекул полимера. Молекулярная масса полимера не зависит от степени завершенности реакции, которая влияет только на выход полимера. При поликонденсации же образование полимера происходит на стадии очень высокой степени завершенности реакции (более 98%), и выход, и молекулярная масса полимера зависят от продолжительности реакции.

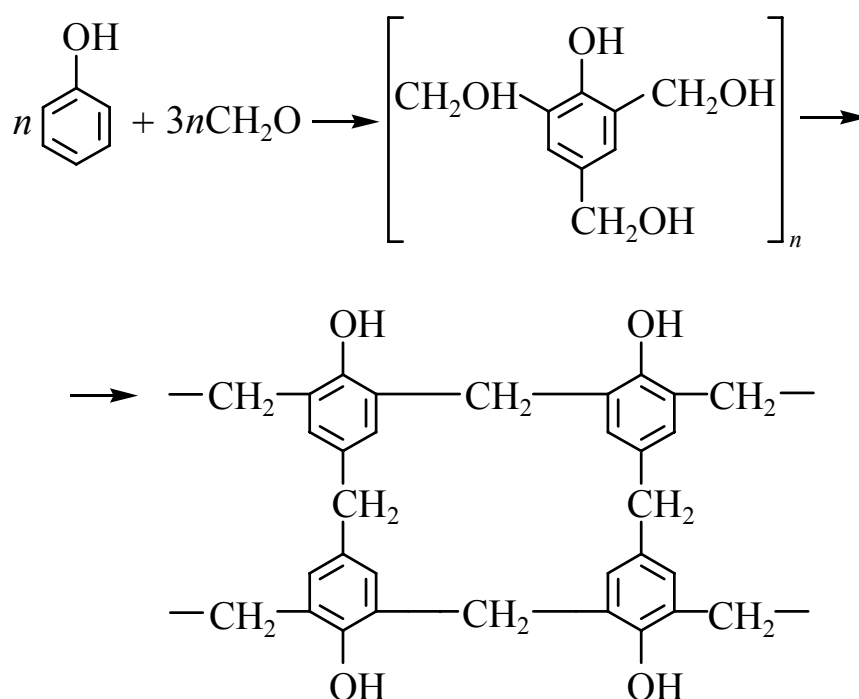
Исходные и полученные в результате поликонденсации молекулы устойчивы и могут быть выделены. Однако они содержат на концах реакционноспособные группы и могут участвовать в дальнейших реакциях конденсации друг с другом или с другими мономерами. Это используется в промышленности для получения олигомеров и синтеза из них различных полимеров, в том числе имеющих структуру пространственно-сшитых.

Поликонденсация, в которой участвуют только бифункциональные молекулы, приводит к образованию линейных молекул полимера и называется *линейной*. Например, образование полиамида:



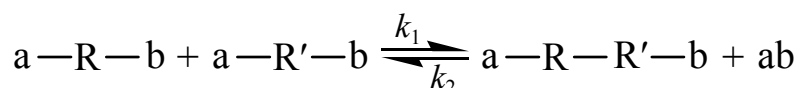
При этом один и тот же принцип построения макромолекул может быть реализован как при реакции двух различных бифункциональных мономеров, каждый из которых содержит только один тип функциональных групп (а), так и из одного мономера, содержащего оба типа функциональных групп (б). Случай (а) отвечает сополиконденсации, случай (б) – гомополиконденсации.

Процесс поликонденсации, в котором участвуют молекулы с тремя или большим числом функциональных групп, приводит к образованию разветвленных или трехмерных (сетчатых, сшитых) структур и называется *трехмерной поликонденсацией*. Например, образование фенолоформальдегидных смол:



Аналогичным процессом считается поликонденсация глицерина и фталевой кислоты (глифталевые смолы), силантриолов и др.

Поликонденсация является равновесным процессом, т. е. продукты конденсации могут реагировать с побочными низкомолекулярными веществами с образованием исходных соединений:



Таким образом, равновесие реакции должно быть сдвинуто вправо в результате удаления низкомолекулярного продукта (ab) из зоны реакции (например, путем отгонки, вакуумирования). Благодаря стадийности реакции поликонденсации (мономер + мономер →

→ димер; димер + мономер → тример; димер + димер → тетрамер; тример + димер → пентамер и т. д.) молекулярная масса продуктов непрерывно увеличивается и мономер исчезает задолго до образования полимера с молекулярной массой более 5000–10 000. В большинстве реакций поликонденсации остается не более 1% исходного мономера к моменту образования полимера.

При линейной поликонденсации двух мономеров для получения максимально возможной высокой молекулярной массы полимера необходимо соблюдать равенство концентраций исходных компонентов. Увеличение концентрации одного из них резко снижает степень поликонденсации, поскольку функциональные группы избыточного мономера действуют как ингибиторы и останавливают реакцию на ранних стадиях, т. е. до образования полимера.

При проведении поликонденсации очень важно знать зависимость ее скорости от различных факторов, зависимость степени поликонденсации от глубины превращения мономера, соотношения мономеров в смеси и другие причины прекращения роста молекулярной массы полимера (она обычно значительно меньше, чем при полимеризации).

Зависимость предельной степени поликонденсации от концентрации выделяющегося низкомолекулярного соединения и константы равновесия характеризуется уравнением поликонденсационного равновесия:

$$P = \sqrt{\frac{K}{n_a}},$$

где P – степень поликонденсации; K – константа равновесия; n_a – молярная доля низкомолекулярного вещества, выделяющегося при реакции.

Зависимость степени поликонденсации от глубины превращения мономеров выражается кривой, приведенной на рис. 1.11. Здесь видно, что полимер образуется лишь после израсходования основной массы мономера.

Трехмерная поликонденсация отличается от линейной большей константой скорости прямой реакции вследствие, главным образом, перехода системы в гель после начала реакции. Разветвленная структура полимера образуется при реакции бифункциональных и трифункциональных молекул друг с другом. Трифункциональная молекула дает начало разветвлению, цепи разветвляются одна за другой, и в итоге образуется бесконечная сетка. Например, конденсация

трехатомного спирта – глицерина и двухосновной фталевой кислоты. Чем выше функциональность мономеров, тем при меньшей степени завершенности реакции наступает гелеобразование. Вследствие образования малоподвижной разветвленной или сетчатой структуры требования соблюдения равенства концентраций функциональных групп и удаления низкомолекулярных продуктов поликонденсации не являются такими жесткими, как при линейной поликонденсации.

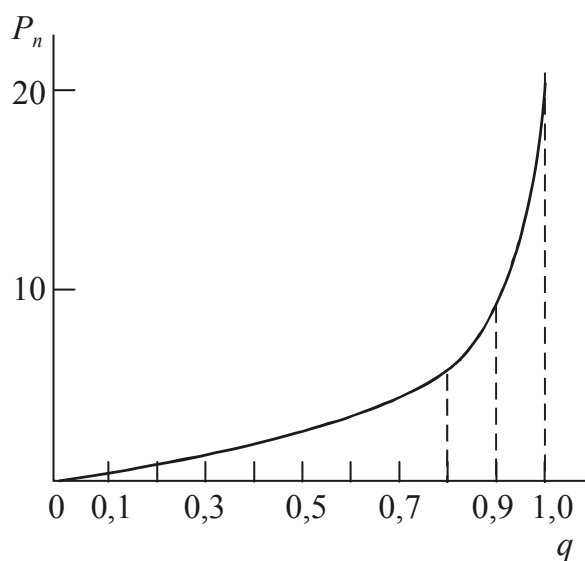
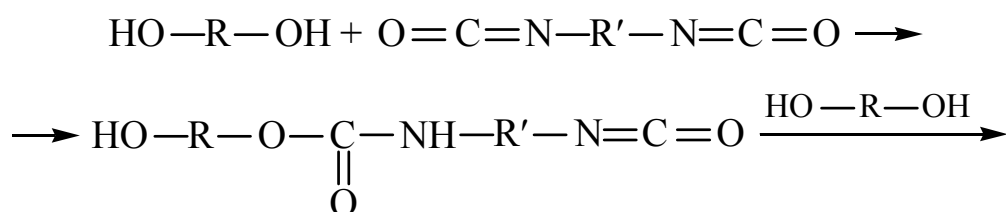


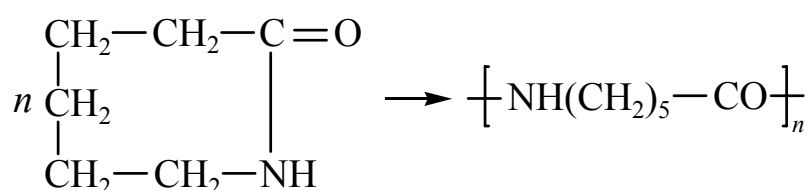
Рис. 1.11. Зависимость степени линейной поликонденсации P_n двух мономеров от глубины их превращения q ($q = (C_0 - C) / C_0$, где C_0 – начальная концентрация функциональных групп в мономерах; C – текущая концентрация функциональных групп в продуктах взаимодействия мономеров)

Ступенчатая (или миграционная) полимеризация по своим основным закономерностям и структуре образующегося полимера сходна с линейной поликонденсацией. Присоединение каждого последующего мономера к растущей цепи, которая тоже является устойчивой частицей, осуществляется путем перемещения (миграции) водорода. Такой процесс имеет место при синтезе полиуретанов из изоцианатов и гликолей:



Как видно, активатор присоединяется только к первой молекуле мономера, а в процессе роста цепи происходит перемещение функциональных групп к концу цепи, т. е. идет миграционная полимеризация.

Циклические мономеры могут также полимеризоваться по ионному механизму (например, оксид этилена, триоксан, ϵ -капролактамы с металлическим натрием, оксид пропилена). При разрыве кольца происходит восстановление тех же типов связей за счет соединения двух, трех и т. д. разорванных колец в цепь:



1.3.7. Технические способы проведения поликонденсации

В настоящее время известны четыре основных способа проведения процессов поликонденсации: в расплаве, в растворе, межфазная поликонденсация и поликонденсация в твердой фазе.

Поликонденсация в расплаве является в настоящее время наиболее распространенным способом, широко используемым в промышленности для получения ряда полимеров (полиэфиров, полиамидов и др.). Этот способ применяется в тех случаях, когда исходные вещества и синтезируемый полимер устойчивы при температуре плавления и могут выдерживать длительное нагревание в расплавленном состоянии без разложения. Поэтому поликонденсация в расплаве используется для получения полимеров со сравнительно невысокой температурой плавления (до 300°C). Достоинствами процесса поликонденсации в расплаве являются высокое качество полимера и отсутствие необходимости удалять из полимера растворитель с последующей его регенерацией.

Технология процесса сравнительно проста. Исходные мономеры смешивают и нагревают в реакционном аппарате в течение нескольких часов при температуре выше температуры плавления синтезируемого полимера. Для уменьшения вероятности протекания побочных реакций, например окисления, процесс проводят обычно в среде инертного газа (азот). Поликонденсацию заканчивают в вакууме для более полной отгонки низкомолекулярного продукта.

Реакцию в расплаве чаще всего используют для проведения равновесной поликонденсации. Иногда в расплаве можно осуществлять и неравновесные процессы. Однако неравновесные процессы сопровождаются значительным тепловыделением, происходящим за сравнительно короткое время, что объясняется довольно большими скоростями процесса при высоких концентрациях исходных веществ. Поэтому с целью снижения тепловыделения и облегчения управления процессом исходные мономеры вводят в реакционную систему не сразу, а постепенно.

Поликонденсация в растворе позволяет проводить реакцию при более низкой температуре, поэтому этот способ используют в тех случаях, когда исходные компоненты и полимер неустойчивы при температуре плавления.

Реакцию обычно проводят в растворителях, в которых растворимы и исходные вещества, и образующийся полимер. Можно применять растворитель, в котором хорошо растворяются лишь исходные вещества, а полимер плохо растворим или совсем нерастворим. Однако молекулярная масса получаемого при этом полимера, как правило, невысока.

Реакция в растворе при нагревании идет с довольно высокой скоростью и может быть доведена до глубоких степеней превращения, так как в присутствии растворителя уменьшается вязкость системы, улучшается отвод выделяющегося тепла и обеспечиваются более мягкие условия прохождения реакции.

Наиболее глубоко поликонденсация протекает в тех растворителях, в которых выделяющийся низкомолекулярный продукт плохо растворим и легко удаляется отгонкой, особенно если он образует азеотропную смесь.

Низкомолекулярный продукт может быть также удален из сферы реакции за счет образования химического соединения с растворителем или путем добавления веществ, связывающих низкомолекулярный продукт. Этот способ обычно используют при поликонденсации хлорангидридов дикарбоновых кислот с диаминами или двухатомными фенолами при синтезе полиамидов и полиэфиров. Выделяющийся хлористый водород связывают основаниями, например третичными аминами.

Поликонденсация в растворе имеет некоторые технологические преимущества перед другими способами поликонденсации. Она протекает в более мягких температурных условиях, позволяет исключить

местные перегревы за счет более интенсивного теплообмена, не требует применения вакуума и инертного газа, а следовательно, сложной аппаратуры. Однако синтез полимеров этим способом связан с необходимостью проведения таких операций, как приготовление растворов мономеров, регенерация растворителя, промывка полимера, его фильтрация, сушка и т. п.

Способ поликонденсации на поверхности раздела двух несмешивающихся фаз («жидкость – жидкость» или «жидкость – газ») называется *межфазной поликонденсацией*. В некоторых случаях этот способ применяется для промышленного получения полимеров, например полиамидов и полиэфиров.

При проведении межфазной поликонденсации «жидкость – жидкость» исходные мономеры растворяют отдельно в двух несмешивающихся жидкостях. Обычно одной из них является вода, другой – не смешивающийся с водой растворитель, инертный к мономерам. При синтезе полиамидов и полиэфиров используют водный раствор диамина или двухатомного фенола (к которому для связывания выделяющегося хлористого водорода добавляют щелочь) и раствор хлорангидрида дикарбоновой кислоты в углеводороде. На границе раздела водной и углеводородной фаз образуется полимер. Для ускорения процесса применяют перемешивание. Полученный полимер отфильтровывают, промывают и высушивают.

Межфазная поликонденсация имеет ряд достоинств, к числу которых можно отнести большие скорости процесса при низких температурах и атмосферном давлении, а также возможность получения высокоплавких полимеров.

Однако применение этого способа ограничивается необходимостью использовать мономеры с высокой реакционной способностью и большие объемы растворов исходных реагентов, поскольку при межфазной поликонденсации применяются довольно разбавленные растворы.

Процессы поликонденсации, протекающие исключительно *в твердой фазе*, в промышленности не применяются. Обычно используются процессы, в которых первая стадия протекает в растворе или расплаве, а последняя стадия – в твердой фазе. Примером такого процесса является трехмерная поликонденсация, широко применяемая в настоящее время в промышленности для получения ряда полимеров (фенолоальдегидных, эпоксидных и др.).

1.3.8. Молекулярная масса полимеров. Понятие о молекулярно-массовом распределении

Как следует из рассмотренного выше, отличительной чертой высокомолекулярных соединений является большая длина молекулярных цепей, которая несопоставима с поперечным размером молекул, близким к таковому для обычных низкомолекулярных соединений. Состав и строение макромолекул зависят не только от химического состава и строения молекул мономера, но и от способа, с помощью которого осуществлено соединение малых молекул в большие. При этом как в цепных, так и в ступенчатых процессах синтеза полимеров невозможно представить себе случай, когда все образующиеся макромолекулы имели бы одинаковую степень полимеризации, т. е. одинаковую молекулярную массу. В любом образце полимера присутствуют вместе макромолекулы разных размеров, т. е. любой полимер неоднороден по молекулярной массе. Следовательно, необходимо говорить о средней молекулярной массе полимера, которая включает молекулярную массу всех макромолекул, усредненную либо по их числу, либо по массе отдельных фракций, имеющих более или менее близкую молекулярную массу. Эта полимолекулярность является одним из основных понятий в химии и физике полимеров. Как мы видели, существенные прочностные свойства полимеров проявляются при довольно больших значениях молекулярной массы (5000–10 000) и далее возрастают с ее увеличением. Регулирование молекулярной массы полимера в процессе синтеза является, таким образом, важным фактором влияния на его механические свойства.

Полимолекулярность (полидисперсность) полимеров заложена уже в самом характере процессов синтеза, в их статистичности. Любой образец полимера может быть представлен набором отдельных фракций, состоящих из макромолекул приблизительно одинакового размера. Очевидно, что число таких фракций может быть бесконечно большим и никогда нельзя получить фракцию с абсолютно одинаковыми по размеру макромолекулами. Поэтому помимо средней молекулярной массы полимер может быть охарактеризован еще типом распределения по молекулярным массам (молекулярно-массовое распределение – ММР) этих фракций. ММР полимера оказывает существенное влияние на его физико-механические свойства (рис. 1.12).

Кривая *I* на рис. 1.12 соответствует так называемому узкому ММР, когда основная масса полимера содержит фракции с молекулярной

массой около 8000, а доля фракций с меньшими или большими значениями молекулярных масс значительно ниже. Кривая 2 соответствует широкому ММР, когда количество фракций с близкими значениями молекулярных масс велико, а преобладающая фракция (молекулярная масса около 15 000) лишь незначительно выделяется по своему содержанию сравнительно с другими фракциями (например, молекулярная масса 12 000 или 20 000).

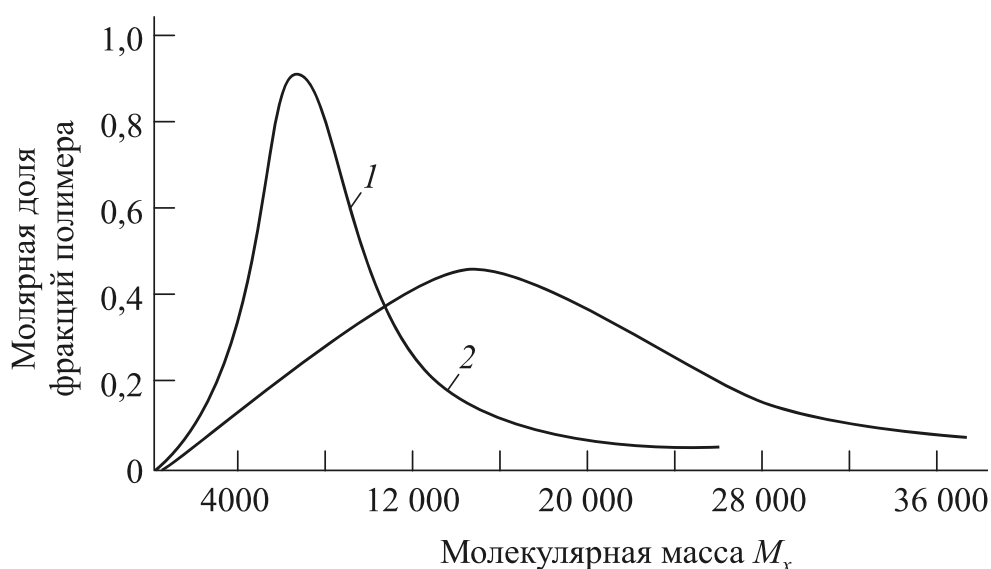


Рис. 1.12. Типичные дифференциальные кривые молекулярно-массового распределения (ММР) полимеров:
 1 – узкое ММР (в полимере преобладает фракция определенной молекулярной массы);
 2 – широкое ММР (полимер состоит из большого числа фракций с различными значениями молекулярных масс)

Повышенное содержание высокомолекулярных фракций в полимере сообщает ему более высокие прочностные свойства, повышенную твердость и температуростойкость. Начало пластического течения таких полимеров смещается в область более высоких температур. Полимеры с большим содержанием низкомолекулярных фракций имеют пониженные значения этих величин и в целом характеризуются худшими механическими свойствами. Средняя молекулярная масса и молекулярно-массовое распределение являются важными контрольными величинами при получении полимеров с желательными механическими свойствами.

Поскольку молекулярная масса полимера является среднестатистической величиной, то очевидно, что различные методы определения

дают и разные ее значения. Если метод определения слабо чувствителен к молекулам малого размера, то значение молекулярной массы получится выше, чем в случае, если метод одинаково чувствителен к макромолекулам любого размера. Поэтому значение молекулярной массы, полученное с помощью какого-либо одного метода, не может точно характеризовать соотношение больших и сравнительно малых молекул в данном полимере. Методы определения молекулярной массы полимера в целом или молекулярных масс отдельных фракций обычно объединяют в две группы – среднечисловые и среднемассовые.

К среднечисловым относят методы, основанные на определении числа молекул в разбавленных растворах полимеров: понижение температуры замерзания раствора (криоскопия), повышение температуры кипения раствора (эбулиоскопия), определение количества концевых групп в макромолекулах, измерение осмотического давления раствора. Получаемое при этих измерениях значение *среднечисловой молекулярной массы* M_n представляет собой суммарную массу всех молекул в образце полимера, отнесенную к одной среднестатистической молекуле:

$$M_n = \frac{\sum N_x M_x}{\sum N_x},$$

где x изменяется от 1 до ∞ , а N_x – число молекул с молекулярной массой M_x .

К среднемассовым относят такие методы определения молекулярной массы, которые основаны на установлении массы отдельных макромолекул: измерение скорости седиментации, скорости диффузии, светорассеяния в растворах полимеров. Значение *среднемассовой молекулярной массы* M_w представляет собой произведение массы всех фракций полимера и молекулярной массы фракции, отнесенной к массе одной фракции:

$$M_w = \frac{\sum \omega_x M_x}{\sum \omega_x} = \frac{\sum N_x M_x^2}{\sum N_x M_x},$$

где ω_x – масса фракции с молекулярной массой M_x , т. е. $\omega_x = N_x M_x$; N_x – число молекул с молекулярной массой M_x .

Близка к среднемассовому значению *средневязкостная молекулярная масса* полимера, которая определяется измерением вязкости разбавленных растворов.

4* Прокопчук Н. Р., Крутько Э. Т.

В случае если полимер состоит из одной фракции с очень близкими друг к другу размерами молекул ($M_n \approx M_w$), он называется монодисперсным. Во всех остальных случаях $M_w > M_n$ и отношение $M_w / M_n > 1$ является мерой полидисперсности полимера. Обычно на кривой ММР полимера значение M_n приходится на фракцию, доля которой в составе полимера наибольшая, т. е. на максимум кривой ММР, а M_w сдвинут вправо по оси абсцисс (рис. 1.13).

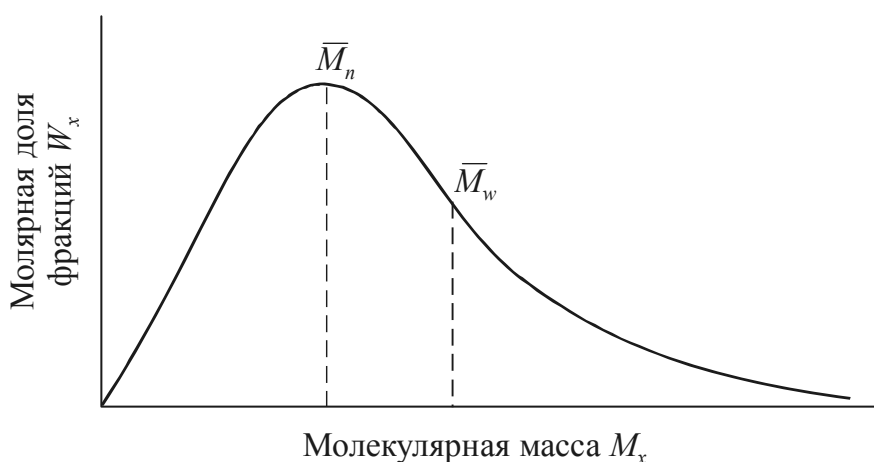


Рис. 1.13. Положения значений молекулярных масс полимера, определенных различными методами, на кривой распределения по молекулярным массам фракций

Установление молекулярно-массового распределения проводят с помощью фракционирования, т. е. разделяя образец полимера на отдельные части, которые содержат близкие по длине макромолекулы. Фракционирование осуществляют на основе различной способности макромолекул разных размеров к растворению или осаждению из раствора при ультрацентрифугировании и другими методами.

1.3.9. Химические реакции полимеров и возможности химической модификации

Химия полимеров не исчерпывается их синтезом; она охватывает также и изучение химических реакций полимерных молекул. Разнообразные природные высокомолекулярные вещества синтезируются в растениях и живых организмах с помощью эффективных природных катализаторов — ферментов. Поскольку все эти полимеры являются органическими соединениями и содержат различные

активные функциональные группы в макромолекулярных цепях (ОН, NH, СО, двойная связь и др.), то естественно ожидать, что им свойственны те же реакции, что и соответствующим органическим соединениям. Синтетические полимеры также содержат в своей структуре активные центры, способные к химическим взаимодействиям.

Изучение химических реакций полимеров предполагает две важные, но различные цели. Во-первых, оно открывает пути направленного изменения свойств природных или синтетических полимеров для получения ценного материала с заданными свойствами – так называемой *модификации* свойств известных и доступных природных или промышленных полимеров. Во-вторых, изучение реакций полимеров позволяет найти пути сохранения и *стабилизации* их свойств, так как последние могут изменяться в нежелательную сторону в результате воздействия тепла, света, воздуха и разных химических веществ, в контакте с которыми находится изделие из полимера. Например, защита от тепловых и окислительных воздействий позволяет резко удлинить сроки эксплуатации изделий из полимеров.

Совершенно очевидно, что задачи модификации и стабилизации полимеров могут тесно переплетаться, поскольку в результате модификации могут быть получены более стабильные полимеры. Таким образом, *модификацией* можно назвать изменение свойств полимеров для получения нового качества или устранения нежелательного качества полимера. Модификация может быть физической и химической. Первая осуществляется путем направленного изменения физической структуры полимеров, вторая связана с проведением химических реакций по различным функциональным группам или активным центрам в макромолекулах. Однако во всех случаях модификация приводит к изменению не только химических, но и физических и механических свойств полимеров. Именно тесная связь этих свойств, как мы уже знаем, определяет ценные качества полимера в природе, технике и быту.

Химическую модификацию определяют как направленное изменение свойств полимеров введением в состав макромолекул малого количества фрагментов иной природы. *Физическая, или структурная, модификация* – это направленное изменение физических (прежде всего механических) свойств полимеров, осуществляемое преобразованием их надмолекулярной структуры под влиянием

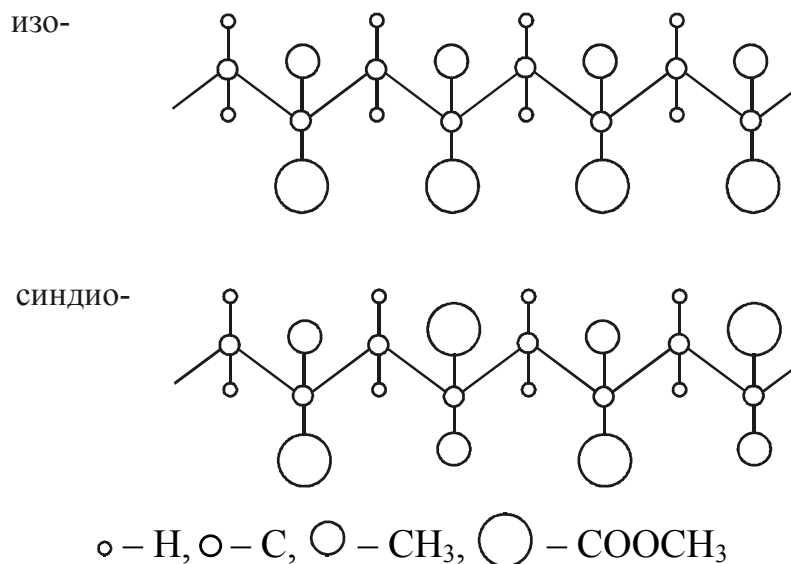
физических воздействий. Химическое строение молекул при физической модификации, в отличие от химической, не изменяется. Могут быть и смешанные случаи, так как в результате химических реакций в полимерах изменяется их физическая структура.

Химические реакции полимеров включают взаимодействие полимерной макромолекулы с низкомолекулярным соединением, взаимодействие между собой функциональных групп внутри одной макромолекулы, взаимодействие друг с другом двух макромолекул, разрушение (распад) макромолекулы на более мелкие образования.

Уже эта простая классификация показывает, что химические реакции полимеров существенно отличаются от реакций низкомолекулярных соединений. Достаточно достоверно установлено, что реакционная способность функциональных групп не меняется в зависимости от того, содержатся ли они в обычных молекулах или в составе макромолекулярной цепи. Если скорость диффузии низкомолекулярного компонента в полимере не является лимитирующим фактором, то скорость химической реакции определяется соударениями реагирующих частиц. Величины энергии активации реакций соответствующих функциональных групп в высокомолекулярных и в низкомолекулярных соединениях одинаковы. Это подтверждается рядом реакций гидролиза, ацетилирования и др.

Однако влияние высокомолекулярной природы вещества на протекание реакций все же сказывается. Рассмотрим кратко наиболее важные отличия реакций полимеров от соответствующих реакций низкомолекулярных соединений. Реакционная способность функциональных групп в макромолекуле может измениться, если одна из соседних групп уже прореагировала с каким-либо низкомолекулярным реагентом, а другая – нет, поскольку при этом в цепи возникает инородность. Так, если реагируют низкомолекулярные спирт и кислота, то образуется сложный эфир определенного строения. Если же реагирует, например, полиакриловая кислота с низкомолекулярным спиртом или поливиниловый спирт с низкомолекулярной кислотой, то в каждый момент времени в цепях будут содержаться и сложноэфирные, и непрореагировавшие кислотные или гидроксильные группы в разных соотношениях. Это приведет к различию свойств продуктов этерификации на разных стадиях реакции, так как реакционная способность соседних функциональных групп может понижаться или повышаться от наличия прореагировавшей группы (так называемый «эффект соседа»).

Различная конфигурация расположения звеньев в макромолекулах одного и того же химического строения также может менять скорость химических реакций. Например, скорость кислотного гидролиза изотактического полиметилметакрилата более чем вдвое превышает скорость гидролиза синдиотактического полиметилметакрилата. Это обусловлено разным пространственным расположением сложноэфирных групп этих полимеров: у изотактического полимера они находятся в одной плоскости. Образующаяся при гидролизе карбоксильная группа катализирует гидролиз соседней эфирной группы, так как при этом возникает промежуточное комплексное соединение. В синдиотактическом изомере геометрия расположения сложноэфирных групп не позволяет образоваться такому комплексу:



Большое влияние на скорость химических реакций в полимерах оказывает форма макромолекулы, а также образование вторичных (надмолекулярных) структур при агрегировании макромолекул. При этом может замедляться скорость диффузии низкомолекулярных реагентов, и реакция проходит только по границе раздела отдельных надмолекулярных структур. Если же реакция идет в растворе полимера, то свернутая или выпрямленная форма макромолекулы соответственно затрудняет или облегчает вероятность столкновения реагента с функциональными группами макромолекул.

Наконец, у полимеров могут осуществляться реакции, которые неизвестны в низкомолекулярной химии. Это, например, разрыв длинных макромолекул на более короткие (деструкция цепи),

образование сетки из многих макромолекул, сшитых в разных местах с помощью какого-либо химического вещества или физического воздействия (пространственно-сшитые полимеры).

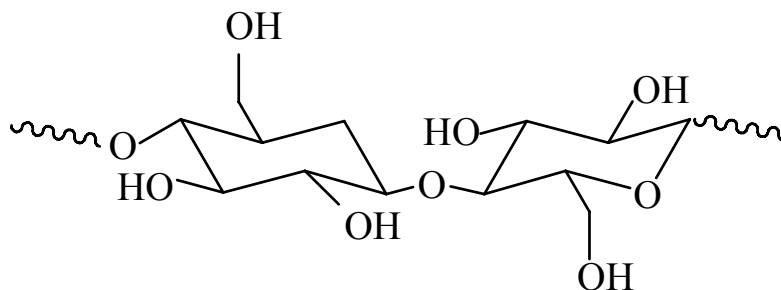
Если при химических реакциях полимеров не происходит изменения длины макромолекулы, а образуются только новые функциональные группы на той же макромолекуле, то такие превращения называются *полимераналогичными*. Если же длина цепи в результате реакции изменяется, т. е. протекает деструкция, сшивание, разветвление или циклизация цепей, то эти превращения относятся к категории *внутри- или межмолекулярных взаимодействий*, приводящих к образованию более низкомолекулярных или высокомолекулярных, линейных или нелинейных полимеров, а также сшитых (сетчатых) полимеров.

1.3.10. Полимераналогичные и внутримолекулярные превращения

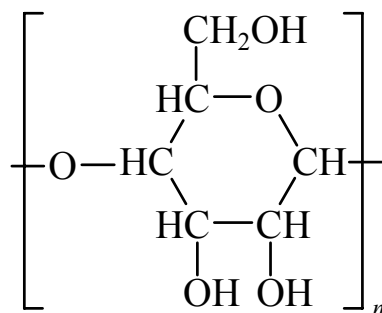
Реакции, приводящие к полимераналогичным превращениям полимеров, широко используются в химии полимеров, главным образом, для химической модификации природных и синтетических высокомолекулярных соединений.

Широко исследованы эти типы реакций на примере природного полимера – целлюлозы, поскольку они осуществляются при промышленном производстве волокон из модифицированной целлюлозы. Большие успехи достигнуты в этом направлении в работах советского ученого З. А. Роговина.

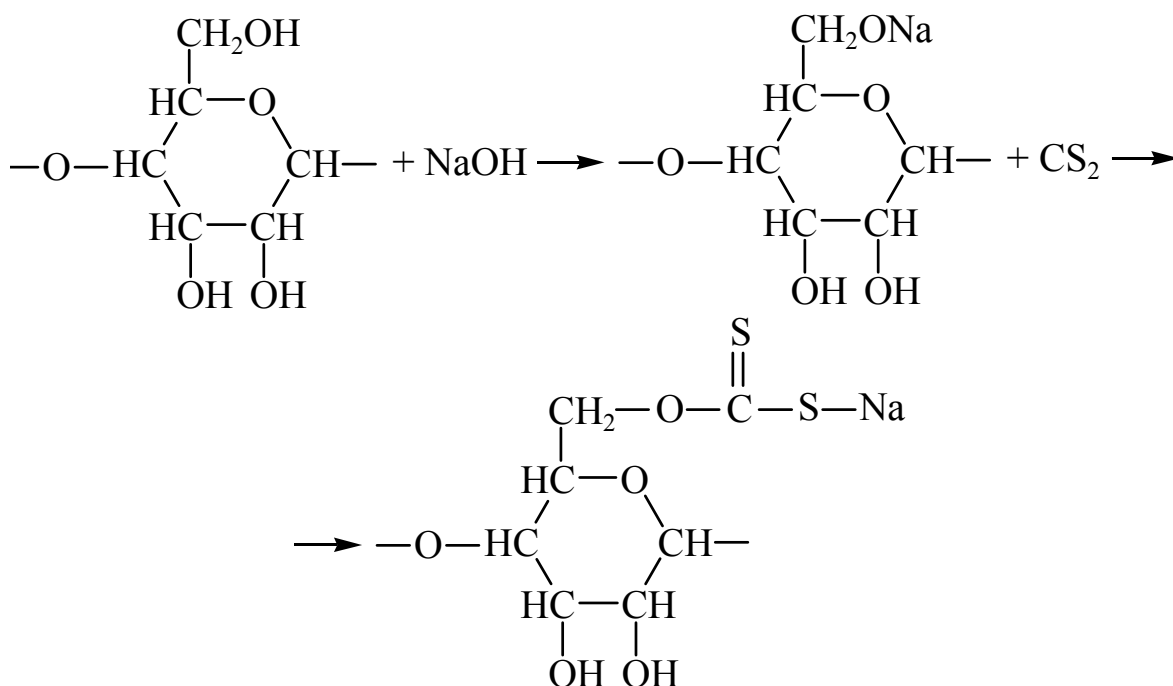
Целлюлоза представляет собой полисахарид, макромолекула которого построена линейно из остатков глюкозы:



Многие реакции модификации целлюлозы протекают гетерогенно, так как она во многих взаимодействиях нерастворима или частично растворима в реакционной среде. Реагент часто вообще не достигает некоторых гидроксильных групп в молекуле целлюлозы, прочно соединенных водородными связями:

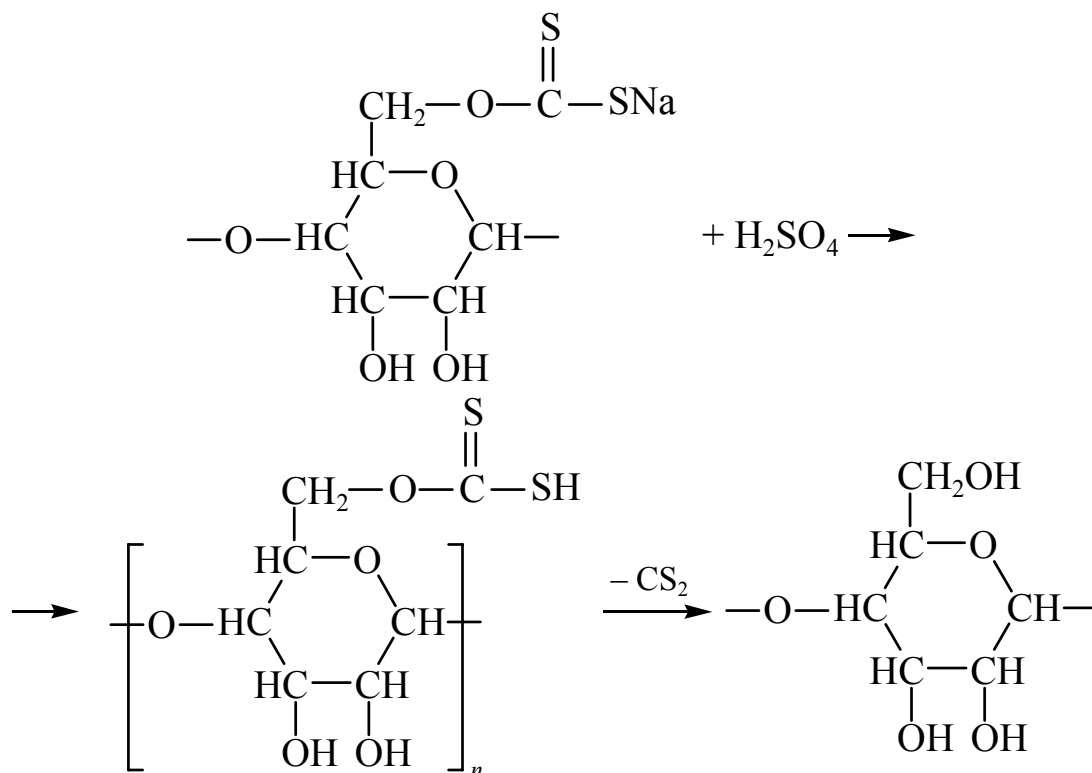


Этими особенностями строения природной целлюлозы, а также ее высокой молекулярной массой (500 000–600 000) обусловлена необходимость подвергать ее химическому воздействию перед дальнейшей переработкой в волокна, пленки и другие материалы. Перевести целлюлозу в вязкотекучее состояние путем нагревания невозможно, так как еще до этого перехода начинается процесс ее химического разложения. Переработка целлюлозы так называемым вискозным методом основана на последовательных полимераналогичных реакциях:



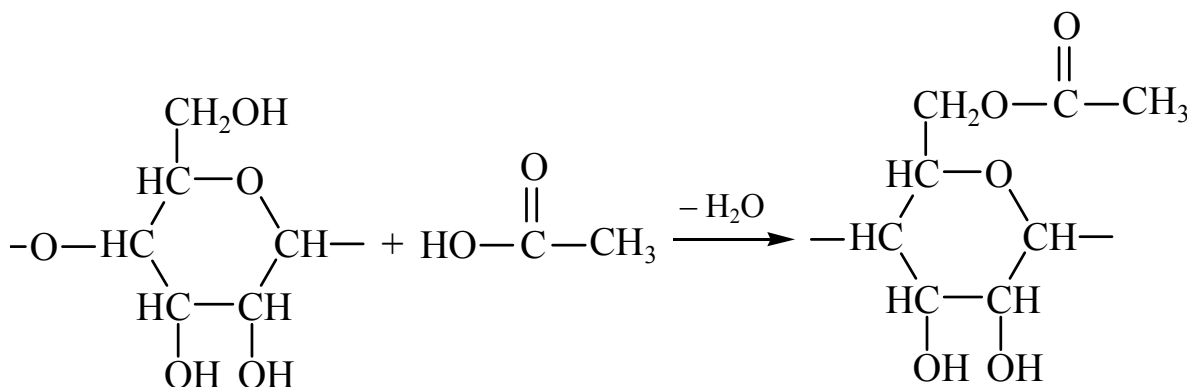
Эта реакция не охватывает все мономерные звенья макромолекул целлюлозы (приблизительно одна из шести гидроксильных групп образует ксантогенат натрия) вследствие как гетерогенности реакции, так и разной реакционной способности первичного и вторичного гидроксильных групп. Однако уже такая степень превращения нарушает регулярность строения целлюлозы, разрушает плотную упаковку ее макромолекул и позволяет перевести их в раствор.

Последующий гидролиз ксантогенатов серной кислотой приводит к регенерации целлюлозы из-за неустойчивости и разложения ксантогеновой кислоты:



При этом в результате потери растворимости целлюлозы в водной среде можно получить пленки или волокна из целлюлозы.

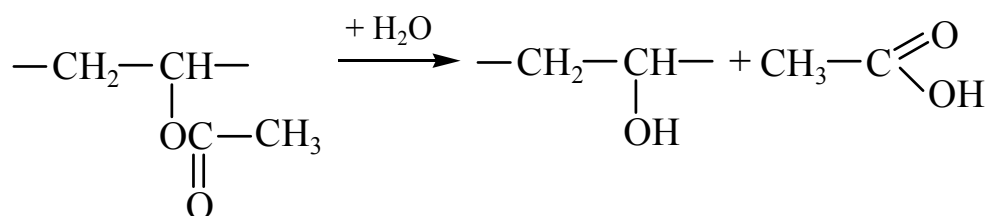
Промышленное применение находят также полимераналогичные превращения целлюлозы путем ацетилирования и нитрования. Ацетат целлюлозы получается взаимодействием ее гидроксильных групп с уксусной кислотой в присутствии катализаторов (H_2SO_4 , HClO_4):



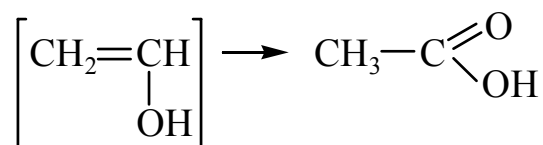
Для смещения равновесия реакции вправо выделяющуюся воду связывают, например, уксусным ангидридом, который затем тоже участвует в реакции ацетилирования. Реакция может пройти до

образования триацетата (по всем трем гидроксилам мономерного звена), однако вследствие ее гетерогенности образуется смесь моно-, ди- и триацетатов целлюлозы. Для получения более композиционно-однородных продуктов проводят гидролиз триацетата, используя различную реакционную способность первичных и вторичных гидроксильных групп. При гидролизе сложноэфирная группа первичного гидроксила более реакционноспособна, что ведет к получению диацетата целлюлозы.

Иногда полимераналогичные превращения являются единственным методом получения желаемого полимера. Например, при гидролизе поливинилацетата образуется поливиниловый спирт:

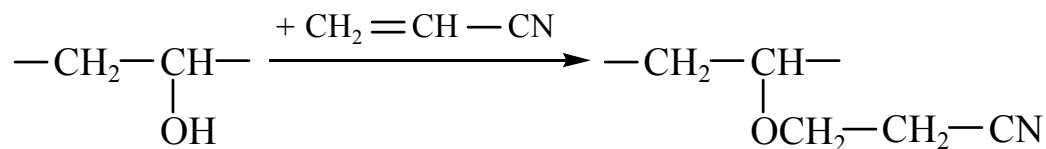


Как известно, виниловый спирт не существует в свободном виде, а сразу превращается в уксусный альдегид:

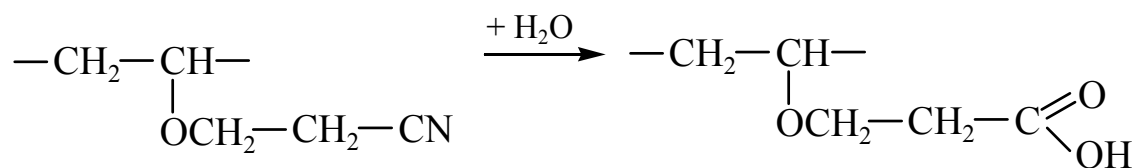


поэтому полимеризацией мономера поливиниловый спирт синтезировать нельзя.

Другой пример полимераналогичной реакции – получение цианэтиловых эфиров поливинилового спирта с целью повышения его стойкости к воде:

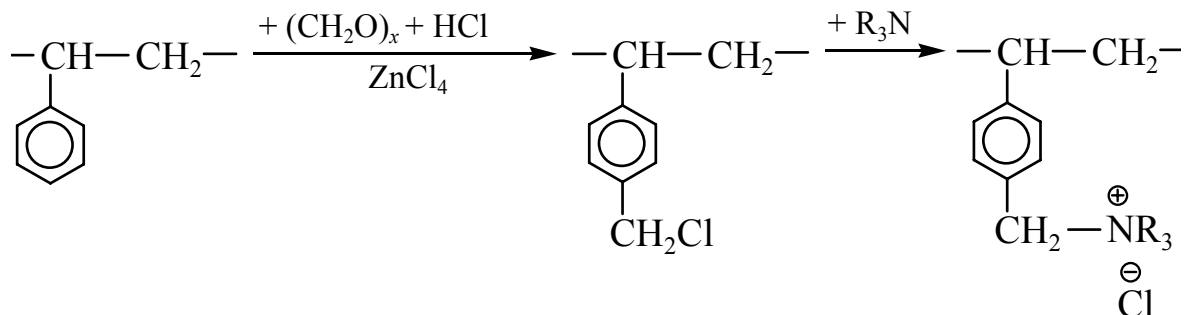


Эти эфиры при гидролизе дают полимерные кислоты:

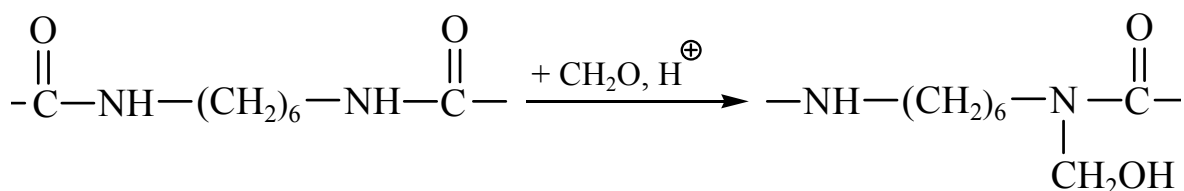


Таким образом, серией полимераналогичных превращений из одного полимера можно получить ряд ценных продуктов.

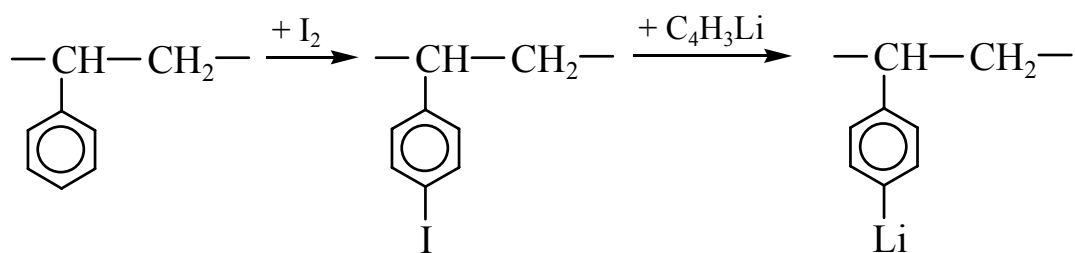
Реакция хлорметилирования полистирола или сополимера стирола и дивинилбензола используется для получения анионитов:



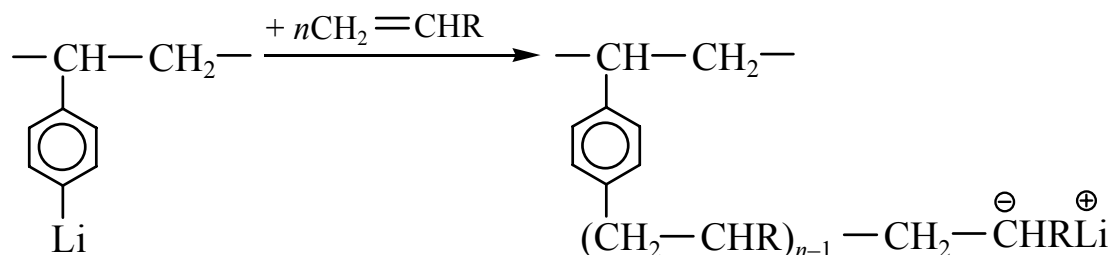
Обработка полиамидов формальдегидом приводит к увеличению их растворимости, облегчению перерабатываемости:



Можно увеличить также реакционную способность промышленных полимеров, не имеющих функциональных групп, путем введения в их структуру атомов металлов (так называемое металлизирование полимеров):

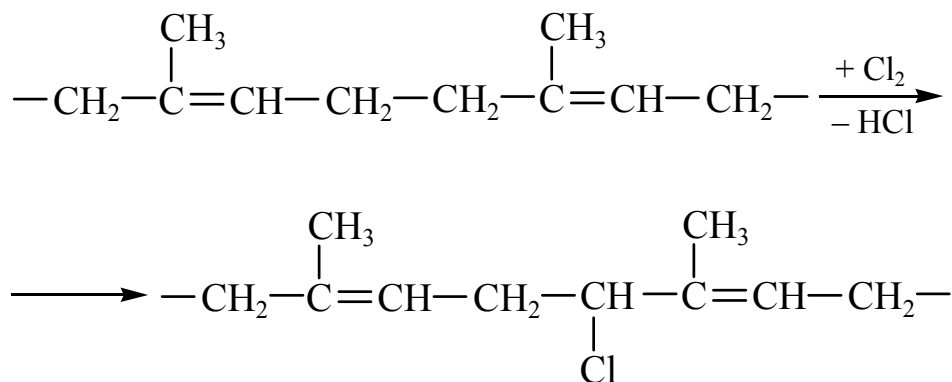


Наличие связи C–Li в полистироле позволяет проводить затем прививку на него другого мономера (образование привитого сополимера) или вводить химически активные функциональные группы:

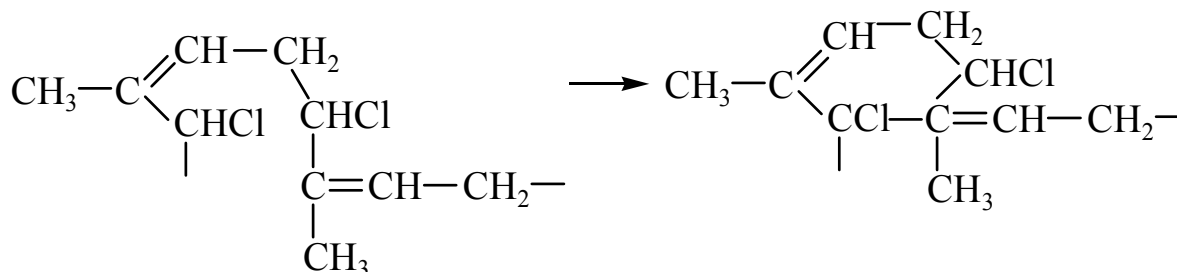


Полимераналогичное превращение (а) далее позволяет провести межмолекулярную реакцию (б) сшивания для улучшения свойств полимера.

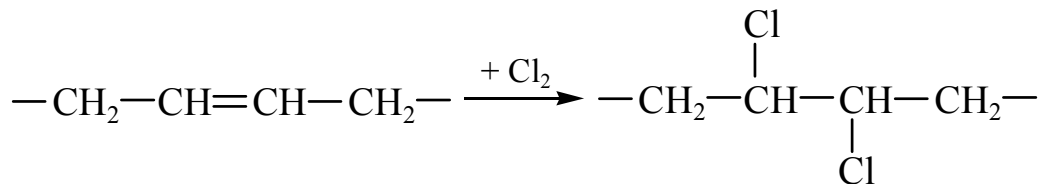
Хлорирование ненасыщенных эластомеров (например, натурального каучука) дает возможность повысить их химическую стойкость и адгезию к металлическим поверхностям. Взаимодействие полиизопрена с хлором сопровождается образованием циклов в макромолекулах:



После связывания 34–35% хлора начинается образование циклов:

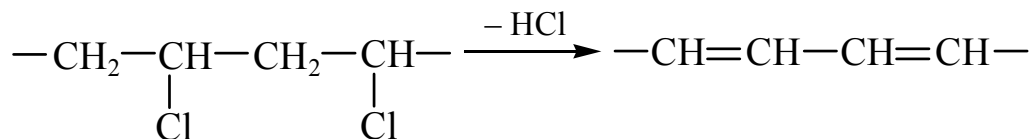


Далее происходит присоединение хлора в цикле и в цепи с образованием конечного хлорида каучука, содержащего четыре атома хлора на одно мономерное звено полиизопрена. Здесь полимераналогичное превращение сопровождается внутримолекулярной реакцией циклизации. К полибутадиеновому каучуку присоединяется хлор по двойной связи:



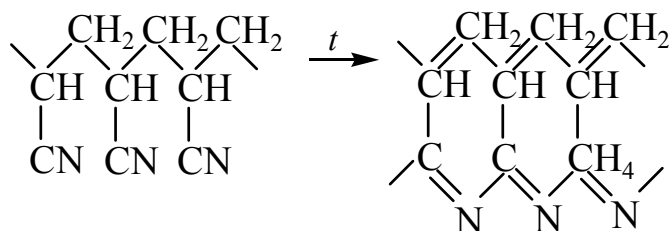
Ненасыщенные полимеры могут присоединять HCl, меркаптаны и другие соединения, причем продукты присоединения обладают ценными свойствами (пленкообразование и др.).

При отщеплении хлористого водорода от поливинилхлорида получают поливинилены – полимеры с системами сопряженных связей, обладающие полупроводниковыми и магнитными свойствами:



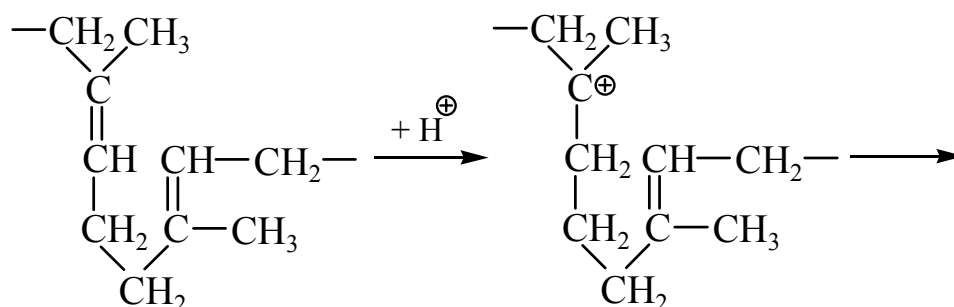
и способные окрашиваться при тепловой обработке, что можно использовать для получения фотоснимков на полимерных пленках, покрытиях и пр. Выделение HCl происходит за счет взаимодействия внутри одной макромолекулы, и поэтому данная реакция тоже относится к внутримолекулярным типам химических превращений полимеров.

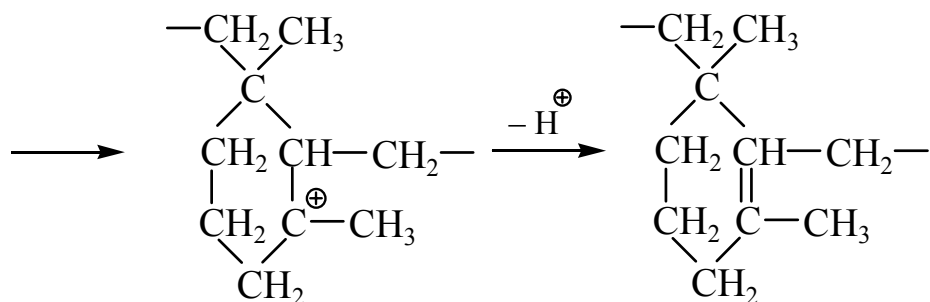
Внутримолекулярные превращения, как мы видели, могут сопровождаться образованием циклов, что приводит к изменению структуры, а часто и длины макромолекул. Так, термостойкий полимер с полупроводниковыми свойствами образуется при нагревании полиакрилонитрила при 200°C:



Полученный циклический полимер с сопряженными связями применяют для производства волокон и пленок, устойчивых до 800°C. Поскольку этот полимер окрашен в черный цвет, его называют «черным орлоном».

При нагревании диеновых эластомеров в присутствии кислот или хлоридов металлов переменной валентности протекает внутримолекулярная циклизация с образованием шестичленных колец. При этом эластичный полимер теряет свое основное качество и становится твердым и хрупким:





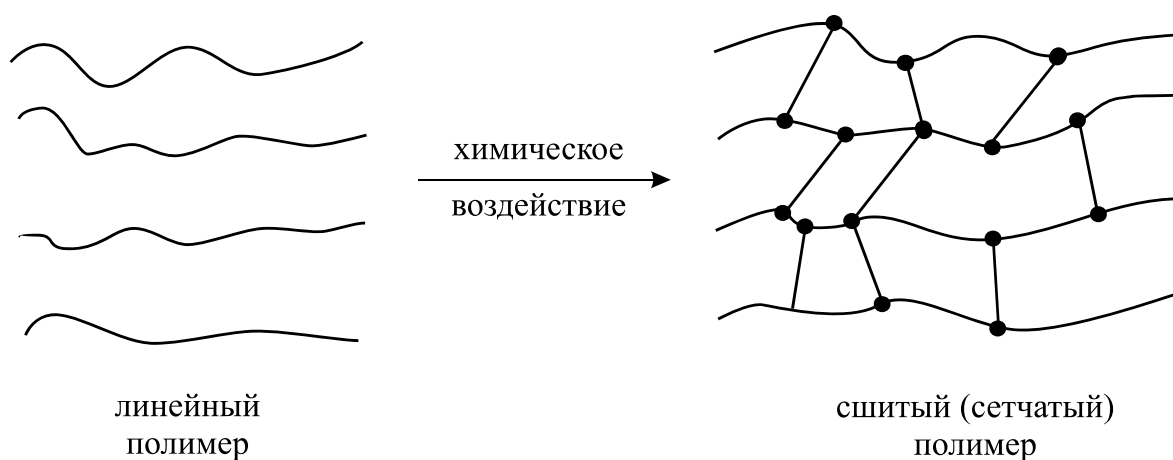
Как видно, атака участка цепи полиизопрена протоном приводит к образованию карбониевого иона вначале в линейной цепи, а затем в цикле благодаря реакции карбокатиона с соседней двойной связью внутри цепи. Потом двойная связь в цикле восстанавливается, а протон регенерируется и участвует в дальнейших реакциях циклизации. Получающийся циклокаучук используют для изготовления быстросохнущих типографских красок и покрытий. Реакция циклизации сопровождается деструкцией макромолекул.

Деструкция полимеров, приводящая к резкому ухудшению их механических свойств, и связанные с этим проблемы защиты полимерных молекул будут рассмотрены отдельно.

1.3.11. Межмолекулярные реакции полимеров. Образование сетчатых (сшитых) структур

Межмолекулярные реакции полимеров имеют также большое техническое значение. По характеру изменений свойств исходных полимеров они резко отличаются от полимераналогичных превращений. В последних, как мы видели, сильно изменяется химическая природа функциональных групп в макромолекулах, однако сами макромолекулы остаются самостоятельно существующими структурными элементами полимера. Полимер не теряет способности к растворению, к переходу в вязкотекучее состояние при повышении температуры (если при этом еще не происходит его химическое разложение). Иными словами, физико-механические изменения после полимераналогичных превращений могут быть описаны на основе знания поведения отдельных макромолекул или их агрегатов. Межмолекулярные реакции принципиально меняют характер поведения макромолекул полимера. Они могут происходить как при химическом взаимодействии функциональных групп разных макромолекул друг с другом, так и при взаимодействии низкомолекулярных веществ одновременно с двумя, тремя или более макромолекулами полимера. В результате исходные макромолекулы

оказываются химически связанными друг с другом, или сшитыми, и образуется единая трехмерная сетчатая структура полимера. При этом, как правило, резко повышаются прочностные и динамические свойства полимера, теряется способность к растворению. Утрачивает смысл и само понятие макромолекулы, так как теперь свойства полимера могут быть описаны с помощью свойств отрезков макромолекул между узлами образовавшейся сетчатой структуры. Схематично реакцию образования сшитого полимера можно представить следующим образом:



Химические связи, возникающие между исходными макромолекулами, называются *поперечными*. Звенья макромолекул, участвующие в образовании поперечных связей, — *узлами сетки*. Участки одной макромолекулы между двумя соседними сшитыми звеньями называются *отрезками цепей* между узлами сетки, или *цепями сетки*. Как видно из схемы, концы макромолекул, ограниченные только одним сшитым звеном, отличаются от отрезков цепей внутри сетки, ограниченных двумя сшитыми звеньями. Первые называются *свободными концами*. При механических воздействиях на сетку напряжения распределяются между отрезками цепей, а свободные концы не несут нагрузки и составляют так называемую неактивную часть сетки.

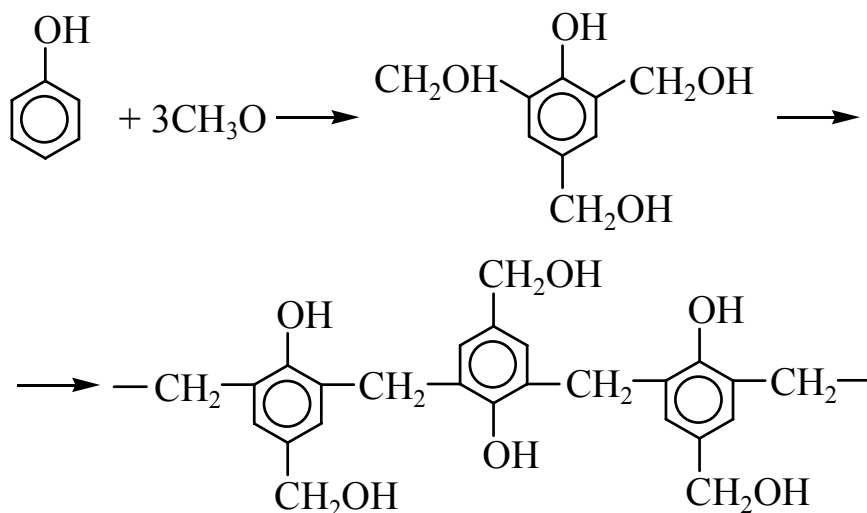
В сшитом полимере понятием «молекулярная масса» обозначают величину молекулярной массы отрезка макромолекулы между сшитыми звеньями, или узлами сетки. Если сшивание макромолекул протекает статистически (в результате, например, действия на полимер ионизирующих излучений или растворимых низкомолекулярных соединений, реагирующих по случайному закону с химически активными группами макромолекулы), то принимают, что средняя

молекулярная масса отрезка является величиной постоянной для данной степени сшивания либо для данной густоты сетки. Зная исходную среднюю молекулярную массу полимера (M_0) и молекулярную массу отрезка цепи после сшивания (M_c), можно рассчитать индекс сшивания (γ), который является характеристикой степени сшивания полимера: $\gamma = M_0 / M_c$, так как определяет число сшитых звеньев на одной исходной макромолекуле полимера. Число отрезков цепей в единице объема сшитого полимера (N_c) равно удвоенному числу сшивок (2ν) или числу поперечных связей (ν) в единице объема за вычетом числа исходных макромолекул в единице объема полимера (b):

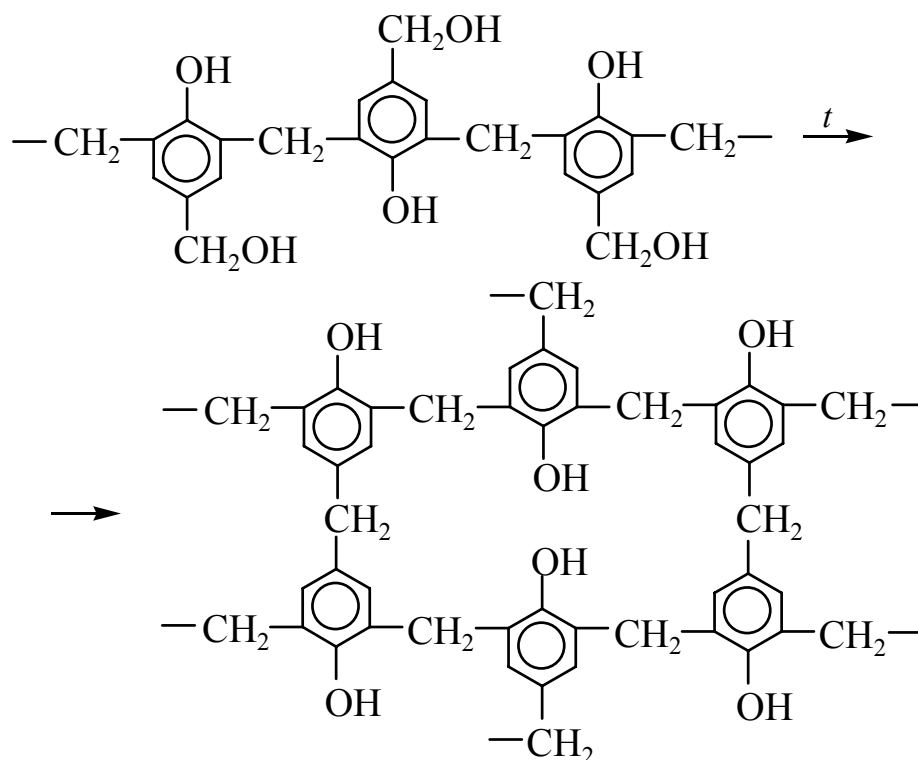
$$N_c = 2\nu - b.$$

Но каждая макромолекула после сшивания вносит в структуру сетки два свободных конца (b_i), т. е. $b_1 = 2b$. Следовательно, $N_c = 2\nu - (b_1 / 2)$. Для оптимально сшитых структур число поперечных связей велико по сравнению с числом исходных макромолекул, т. е. каждая макромолекула содержит большое количество сшитых звеньев и $N_c \geq (b_1 / 2)$. Тогда $N_c = 2\nu$, т. е. число цепей равно числу узлов сетки. Чем больше число цепей сетки, тем более твердым и жестким становится полимер, тем более он термостоек и, как правило, прочен.

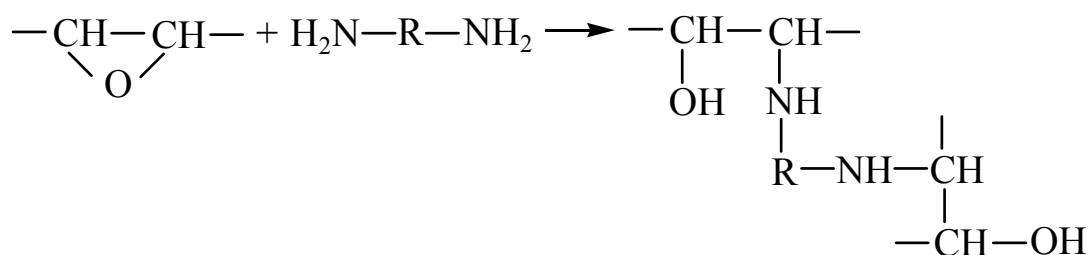
Рассмотрим теперь примеры химических реакций, приводящих к сшиванию полимеров. Одним из хорошо известных процессов образования сшитых структур является трехмерная конденсация фенола с формальдегидом. Это пример реакции, в которой сшитый полимер образуется в процессе получения самого полимера по реакции поликонденсации. При избытке формальдегида в смеси его с фенолом (щелочной катализатор) вначале получают линейные молекулы резолы:



При дальнейшем нагревании эти молекулы реагируют друг с другом за счет метилольных групп в параположении бензольного ядра с образованием сшитого пространственного полимера:



Такой процесс «отверждения» термореактивных смол приводит к образованию жестких, прочных, химически стойких полимеров, которые применяются в виде лаковых покрытий, клеев для образования единой структуры с различными наполнителями и др. Аналогичным образом протекает отверждение эпоксидных смол:



Эпоксидные смолы широко используются в качестве клеев, связующего для стеклопластиков и др.

В первом примере реакция сшивания протекала за счет взаимодействия функциональных групп линейных молекул полимера, во втором для сшивания применено низкомолекулярное вещество с двумя функциональными группами, реагирующими с функциональными группами линейных макромолекул полимера. Таких примеров

можно привести много, но суть их будет сводиться к протеканию реакций между молекулами полимера и образованию единой сетчатой структуры, где всю массу сшитого полимера можно рассматривать как одну гигантскую макромолекулу.

Сшивание макромолекул можно осуществлять также путем физических воздействий, приводящих к образованию активных центров (радикалов или ионов) на макромолекулах. Например, при облучении ультрафиолетовым светом или при действии γ -лучей на насыщенные и ненасыщенные полимеры образуются свободные радикалы внутри макромолекул. Эти радикалы реагируют друг с другом или с двойными связями других макромолекул, что приводит к возникновению поперечных связей и образованию сетчатой структуры.

Химическая природа, концентрация и распределение поперечных химических связей в структуре сшитых полимеров оказывают большое влияние на их механические и химические свойства, а следовательно, и на долговечность и надежность в эксплуатации соответствующих изделий из таких полимеров. На примере эластомеров в работах школы советского ученого Б. А. Догадкина изучены закономерности вулканизации и структуры сшитых каучуков в связи с их свойствами. Детальное рассмотрение влияния состава и структуры сетчатых полимеров на их свойства представляет собой сравнительно новую и быстро развивающуюся область химии и физики полимеров и выходит за рамки настоящего пособия. Здесь следует только указать, что практически все виды полимеров могут быть подвергнуты сшиванию (радиационное сшивание полиэтилена и каучуков, образование сеток в полиуретанах, дубление кожи и др.), но свойства сшитых полимеров изучены еще недостаточно, особенно волокон и пленкообразующих полимеров.

1.4. Физические состояния полимеров

1.4.1. Агрегатные и фазовые состояния полимеров

В отличие от низкомолекулярных соединений полимеры существуют только в конденсированных агрегатных состояниях: жидком и твердом. Однако фундаментальное свойство высокомолекулярных соединений – гибкость макромолекул – позволяет реализовать раз-

личные способы взаимной упаковки полимерных цепей, что обуславливает разнообразие фазовых состояний полимера.

Физические характеристики полимерных материалов, свойства растворов и расплавов полимеров определяются молекулярной массой, полидисперсностью, химическим и пространственным (стерическим) строением полимерной цепи, ее гибкостью, а также способами взаимодействия с соседними макромолекулами.

Различают ряд *структурных уровней* высокомолекулярных соединений:

- первичный, обусловленный химическим строением, стерическими особенностями и последовательностью чередования звеньев в макромолекуле;

- вторичный, который определяется конформацией полимерной цепи;

- третичный, характеризующийся различными вариантами ассоциаций макромолекул в агрегаты;

- четвертичный, который характеризуется возникновением фибриллярных, сферолитных, ламелярных и других морфологических образований в полимерном субстрате.

Первичный и вторичный уровни определяют гибкость макромолекул, третичный и четвертичный – особенности надмолекулярной организации (морфологию).

Как известно, каждая частица вещества в отсутствие внешних силовых полей находится под воздействием двух конкурирующих энергетических факторов: теплового движения и межмолекулярного взаимодействия. При нагревании вещества тепловое движение молекул и их ассоциатов интенсифицируется, в результате возрастают среднестатистические расстояния между частицами, что приводит к уменьшению межмолекулярного взаимодействия и повышению подвижности макромолекул, поскольку все виды межмолекулярного взаимодействия (диполь-дипольное, индукционное, дисперсионное взаимодействия, водородная связь и т. п.) ослабевают обратно пропорционально шестой степени расстояния между взаимодействующими частицами.

Физические состояния полимеров определяются как кинетической энергией частиц (агрегатным состоянием), так и их взаимным расположением в пространстве (фазовыми состояниями).

Изменение интенсивности теплового движения частиц и энергии межмолекулярного взаимодействия при повышении или понижении температуры вызывает изменение агрегатного состояния вещества.

Изменение взаимного расположения частиц при повышении или понижении температуры приводит к изменению фазового (кристаллическое, жидкое (аморфное), газообразное) состояния вещества (порядка). Порядок во взаимном расположении частиц – максимальная вероятность нахождения центра тяжести данной частицы на расстояниях, равных или кратных диаметру частицы, от центра тяжести которой ведется отсчет.

Для газообразного фазового состояния (не характерного для высокомолекулярных соединений) полностью отсутствует упорядоченность во взаимном расположении частиц.

Жидкое (аморфное) состояние характеризуется ближним порядком, а кристаллическое – как ближним, так и дальним порядком во взаимном расположении частиц.

Изменение взаимного расположения частиц в пространстве под влиянием температуры называется *фазовым переходом*. Такая перестройка структуры полимера обуславливает скачкообразное изменение термодинамических параметров: объема, внутренней энергии, энтальпии – и сопровождается поглощением или выделением тепла («текучесть – сверхтекучесть», «проводник – сверхпроводник»). Фазовые переходы, при которых происходит скачкообразное изменение теплоемкости, изотермической сжимаемости, изобарного коэффициента теплового расширения, называются *фазовыми переходами второго рода*. При этом нарушается симметрия во взаимном расположении частиц при непрерывном изменении объема, внутренней энергии и других термодинамических параметров.

1.4.2. Аморфное состояние

Все пленкообразующие полимеры могут находиться в аморфном состоянии, которое описывается исходя из допущения о преобладающей роли вторичного и третичного уровней структурной организации вещества. Характеристика полимерных тел в аморфном состоянии может быть дана с помощью оценки их механических свойств при различных температурах.

Уравнения, устанавливающие связь между напряженностью внешних силовых полей, деформируемостью полимерного тела и скоростями деформации, называются *реологическими уравнениями состояния системы*, которые с определенным приближением могут описывать реальные свойства полимерных материалов так же, как известные газовые законы отражают свойства реальных газов.

Если при воздействии внешних сил на полимерное тело в нем накапливается внутренняя энергия (ее рассеивания не происходит), то тело – упругое.

При полном рассеивании работы внешних сил тело характеризуется как вязкое. При частичном накоплении и рассеивании внутренней энергии – тело вязкоупругое.

После снятия воздействия внешних сил упругое тело под влиянием запасенной энергии претерпевает обратимое изменение формы, вязкая среда остается в прежнем состоянии. Под воздействием нагревания или пластифицирующих веществ один и тот же полимер может приобретать свойства, характерные для каждой реологической группы. Изменения формы и размеров полимерного материала под влиянием внешних сил называются *деформацией*. Способность полимерных материалов к деформации под действием внешних силовых полей определяется особенностями их структурной организации, а также температурой и средой, в которой эта деформация происходит.

1.4.3. Кристаллическое состояние

Кристаллическое состояние вещества наступает тогда, когда реализуется как ближний, так и дальний порядок во взаимном расположении частиц. Звенья, сегменты макромолекул могут взаимодействовать как внутри-, так и межмолекулярно. Если интенсивность внутримолекулярного взаимодействия выше, чем межмолекулярного, то макромолекулы могут свернуться в более или менее плотную глобулу. Если преобладает межмолекулярное взаимодействие, то макромолекулы стремятся ассоциироваться в пучки, пачки полимерных цепей. Определенный порядок во взаимном расположении соседних частиц, молекул реализуется на расстояниях, соизмеримых с размерами этих частиц. Ближний порядок возникает в результате флуктуаций молекул вещества. В случае глобулизирующихся полимеров ближний порядок обуславливается особенностями статистического распределения звеньев макромолекул.

Способность к кристаллизации связана с регулярностью строения полимерных цепей. В макромолекуле элементарные звенья и заместители могут располагаться в определенной последовательности и быть определенным образом ориентированы в пространстве (изотактические, синдиотактические и др.).

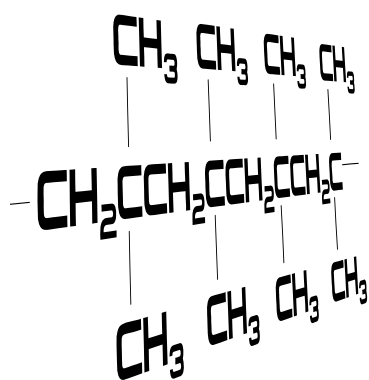
Если же присоединение носит статистический характер («голова к хвосту», «голова к голове», «хвост к хвосту»), а заместители не

имеют преимущественной ориентации в пространстве, то такие полимеры имеют нерегулярное строение и относятся к группе атактических. Они могут находиться только в аморфном состоянии. Если при ассоциации регулярно построенных макромолекул в пачки создаются условия для правильной укладки не только полимерных цепей, но и боковых заместителей, то возникает трехмерный порядок во взаимном расположении частиц.

Таким образом, необходимое и достаточное условие для кристаллизации полимера – правильная взаимная укладка как цепей макромолекул, так и боковых заместителей.

Дальний порядок во взаимном расположении макромолекул обусловлен как определенным координационным порядком, так и ориентационным (т. е. одинаковой ориентацией цепей в кристалле). При плавлении кристаллических полимеров наблюдается последовательное изменение координационного и ориентационного порядков. Структура полимеров в твердом состоянии, характеризующаяся лишь дальним ориентационным порядком, относится к так называемой паракристаллической модификации. В пространственно упорядоченные области может входить не вся макромолекула целиком, а некоторая ее часть.

Полимерная цепь последовательно проходит участки высокой упорядоченности (кристаллиты) и аморфные области. В отличие от низкомолекулярных веществ, в которых кристаллическая и аморфная фазы разделены четкой поверхностью раздела, в полимерах она отсутствует. Кристаллические области статистически распределены в аморфной массе. С увеличением гибкости регулярно построенных макромолекул облегчается кристаллизация полимера. Доля кристаллической фазы в полимерном субстрате называется степенью кристалличности ($\alpha_{кр}$). Значения степени кристалличности могут изменяться от 0 (в аморфных изотропных полимерах) до 1. Для регулярных полимеров кристаллическое состояние является термодинамически равновесным. Поэтому повышение подвижности макромолекул (например, нагреванием) ускоряет кристаллизацию.



Глава 2

ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА, СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИОЛЕФИНОВ

2.1. Полиэтилен

Полиолефины – наиболее распространенный тип полимеров, которые получают полимеризацией и сополимеризацией этилена и α -олефинов (пропилена, бутилена, 4-метилпентена). Самыми широко применяемыми среди полиолефинов являются полиэтилен (ПЭ) и полипропилен (ПП).

Полиэтилен – один из самых дешевых полимеров, сочетающий ценные свойства со способностью перерабатываться всеми известными для термопластов высокопроизводительными методами. Поэтому в мировом производстве полимеризационных пластиков полиэтилен занимает первое место. Именно из этого полимера сделаны пакеты для пищевых продуктов, флаконы для шампуня, детские игрушки и даже пуленепробиваемые жилеты. Причем для столь разностороннего материала он обладает очень простой структурой, наиболее простой среди всех полимеров. Молекула полиэтилена представляет из себя не что иное, как длинную цепь из атомов углерода, к каждому из которых присоединено по два атома водорода.

В зависимости от способа получения различают полиэтилен высокого давления (ПЭВД), получаемый полимеризацией этилена при высокой температуре (до 300°C) и давлении до 250 МПа в присутствии инициаторов радикального типа, полиэтилен низкого давления (ПЭНД), синтезируемый при давлении до (0,3–0,5)–(2,0–2,5) МПа и температуре (70–80)–(90–105)°С в присутствии комплексных металлоорганических катализаторов, полиэтилен среднего давления, получаемый при давлении 3,5–4,0 МПа и температуре 130–150°С в присутствии оксидов металлов переменной валентности.

Получаемые полимеры различаются по плотности. ПЭВД имеет плотность 920–930 кг/м³, характеризуется широким молекулярно-массовым распределением, наличием коротко- и длинноцепных разветвлений макромолекул. Макромолекулы ПЭВД отличаются линейной структурой и отсутствием длинноцепных ответвлений. ПЭВД имеет плотность 950–960 кг/м³. С учетом этого обстоятельства в мировой практике ПЭВД называют полиэтиленом низкой плотности (ПЭНП), а вторую разновидность (ПЭВД) – полиэтиленом высокой плотности (ПЭВП).

В 2004 г. мировое производство полиэтилена составило более 70 млн. т. Ожидается, что в ближайшие годы темпы роста производства и потребления полиэтилена в мире достигнут 4–5%. Наибольшие темпы роста спроса будут по линейному полиэтилену низкой плотности ЛПЭНП (7–8%), средние – по ПЭВП (4–5%), наименьшие – по ПЭНП (1,5–2,0%).

С 2001 по 2004 г. потребление ПЭВП в Западной Европе выросло с 3,3 до 5,2 млн. т. Из него изготавливают широкий ассортимент труб, различных погонажных изделий, пленок, упаковку, полые изделия.

В последние годы значительные объемы ПЭНП и ЛПЭНП идут на производство пленки (соответственно 72,2 и 80,6%), экструзионных изделий, а также в литье под давлением.

В России и странах СНГ полиэтилен является лидером на рынке крупнотоннажных полимерных материалов. Из общего объема производства пластмасс и синтетических смол в России в 2005 г. (3283,5 тыс. т) на долю полиэтилена приходилось около 32% (1046,8 тыс. т). Суммарная мощность всех производств полиэтилена в России и странах СНГ в 2005 г. составила 1801,6 тыс. т/год. Россия контролирует около 60% мощностей ПЭ в странах СНГ.

Производство полипропилена во всем мире в 2005 г. достигло 40 млн. т. По сравнению с ПЭ это более прочный полимер. Из него можно изготавливать волокна и прочные пленки.

Потребление ПП в Западной Европе в 2003 г. составило 7,8 млн. т (всех полиолефинов – 19 млн. т). Прирост потребления ПП по сравнению с 2000 г. (12%) значительно превысил прирост потребления других термопластов.

На рынках Европы, Северной Америки и Японии 50% ПП используется для изготовления изделий литьем под давлением, 23% – для получения волокон, 15% – пленок, 8% – для переработки экструзией, 2% – для получения изделий выдувным формованием.

В России и странах СНГ в последние годы по темпам роста ПП занимает первое место. В 2005 г. объем производства ПП в России составил 301,4 тыс. т (9,2% от общего объема производства пластмасс).

Широкое распространение получают сополимеры этилена с винилацетатом, пропиленом и бутиленом, обладающие повышенной эластичностью и трещиностойкостью, хлорированный и вспененный ПЭ.

В Республике Беларусь успешно работает производство ПЭВД низкой плотности на ОАО «Нафтан» (Новополоцк).

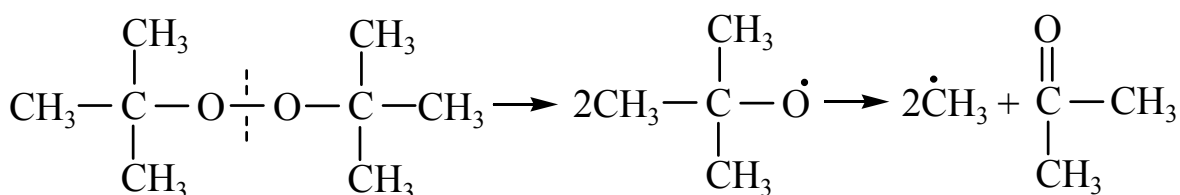
2.1.1. Технология производства полиэтилена низкой плотности

Производство полиэтилена низкой плотности. В промышленности полиэтилен низкой плотности (НП) при высоком давлении (ВД) получают радикально-цепной полимеризацией этилена (99,99% степени очистки) в конденсированной газовой фазе при давлении 150–300 МПа и температуре 200–280°C. Плотность получаемого полиэтилена – 920–930 кг/м³, среднemasсовая молекулярная масса – 80 000–500 000, степень кристалличности – 50–65%.

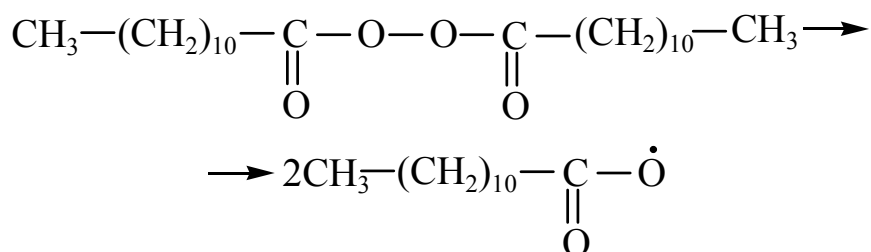
Плотность полиэтилена и длина цепи его макромолекул регулируются варьированием технологических параметров процесса (давления, температуры) и введением добавок водорода, пропана, изобутана, спиртов, альдегидов, кетонов.

Реакция полимеризации этилена протекает с выделением большого количества тепла (96,4 кДж/моль, или 3,7 МДж/кг). В связи с тем, что молекулярный полиэтилен образуется только при высокой концентрации этилена, полимеризацию проводят в присутствии кислорода или инициаторов радикальной полимеризации при высоких давлениях, при этом концентрация этилена повышается в 450–500 раз по сравнению с атмосферным давлением.

При использовании в качестве инициаторов органических пероксидов при соответствующих температурах они разлагаются с образованием радикалов. Так, дитретбутил пероксид распадается по схеме:



Аналогично образуются радикалы при распаде пероксида лаурила:



Количество инициатора, вводимого в полимеризующуюся систему, составляет тысячные доли процента от массы мономера.

Эффективность полимеризации этилена главным образом зависит от температуры, давления, концентрации инициатора, времени пребывания мономера в реакторе.

С повышением температуры возрастают скорость полимеризации и степень конверсии мономера, но снижается молекулярная масса полимера, увеличивается количество двойных связей в макромолекулах и степень их разветвленности.

При повышении давления также возрастает скорость полимеризации, увеличивается степень конверсии мономера, молекулярная масса и плотность полимера.

С целью повышения конверсии этилена в зону реакции можно вводить дополнительную порцию инициатора. Это позволяет увеличить выход продукта с единицы объема реакционного пространства.

Для промышленного получения полиэтилена ВД применяются два типа установок. Они различаются конструкцией реакторов для полимеризации мономера. Это либо трубчатые аппараты, либо вертикальные цилиндрические аппараты с перемешивающим устройством, работающие по принципу идеального вытеснения или идеального смешения соответственно.

Использование высоких давлений в процессе полимеризации диктует необходимость применения толстостенных металлических труб и аппаратов с ограниченной поверхностью теплообмена. Для обеспечения высоких скоростей процесса полимеризацию проводят при максимально допустимых температурах (200–300°C). Верхний температурный предел зависит от рабочего давления в реакторе и ограничен условиями взрывобезопасности (возможность разложения этилена при критических температурах), заданной

молекулярной массой и молекулярно-массовым распределением полимера.

Температурные режимы и продолжительность полимеризации в трубчатом реакторе и автоклаве различаются. Полиэтилен ВД, получаемый в аппаратах разного типа, также несколько отличается по свойствам.

Производство полиэтилена высокого давления в трубчатом реакторе. Трубчатые реакторы-полимеризаторы, используемые в промышленном производстве полиэтилена, представляют собой последовательно соединенные теплообменники типа «труба в трубе». Причем трубки реактора по длине имеют переменный диаметр (50–75 мм). Отдельные звенья «трубчатки» соединяют массивными полами плитами (ретурбентами). Трубы и ретурбенты снабжены рубашками, последовательно соединенными между собой. В качестве теплоносителя для подогрева этилена и отвода избыточного тепла реакции полимеризации применяют перегретую воду с температурой 190–230°C, поступающую в рубашку трубчатого реактора противотоком к этилену и к потоку реакционной массы. Для поддержания постоянного температурного режима в реакторе и обеспечения эффективного теплосъема осуществляют дополнительный ввод этилена и инициатора в различные зоны по длине реактора. Следует отметить, что многозонный реактор более производительен, чем однозонный. Однозонный реактор при максимальной температуре реакции (300°C) обеспечивает 15–17% превращения этилена за один проход. Двухзонный реактор достигает при этой же температуре 21–24% превращения. В трехзонном реакторе при двух боковых вводах (в первую зону подается 50% газа, а во вторую и третью – по 25%) степень превращения увеличивается до 26–30%. Что касается четырехзонного аппарата по сравнению с трехзонным, то его производительность возрастает незначительно.

Для получения постоянных характеристик и эксплуатационных свойств полимера необходимо поддерживать температуру в реакторе по зонам на одном уровне.

Важно отметить, что производительность реактора зависит от его размеров. До настоящего времени применяются трубчатые реакторы с различными длиной труб и диаметром. Для реакторов большой единичной мощности длина труб достигает 1000 м и более, а единичная мощность таких полимеризационных установок составляет 75 тыс. т/год.

Технологический процесс производства полиэтилена ВД в трубчатом реакторе включает *стадии*:

- 1) смешения свежего этилена с возвратным газом и кислородом;
- 2) двухкаскадного сжатия газа;
- 3) полимеризации этилена в конденсированной фазе (плотность этилена 400–500 кг/м²);
- 4) разделения полиэтилена ВД и непрореагировавшего этилена, поступающего в рецикл;
- 5) грануляции продукта.

Для окрашивания, стабилизации и наполнения в полиэтилен ВД вводят соответствующие добавки, после чего его расплавляют и гранулируют.

На рис. 2.1 приведена принципиальная схема получения полиэтилена ВД в трубчатом реакторе непрерывным способом.

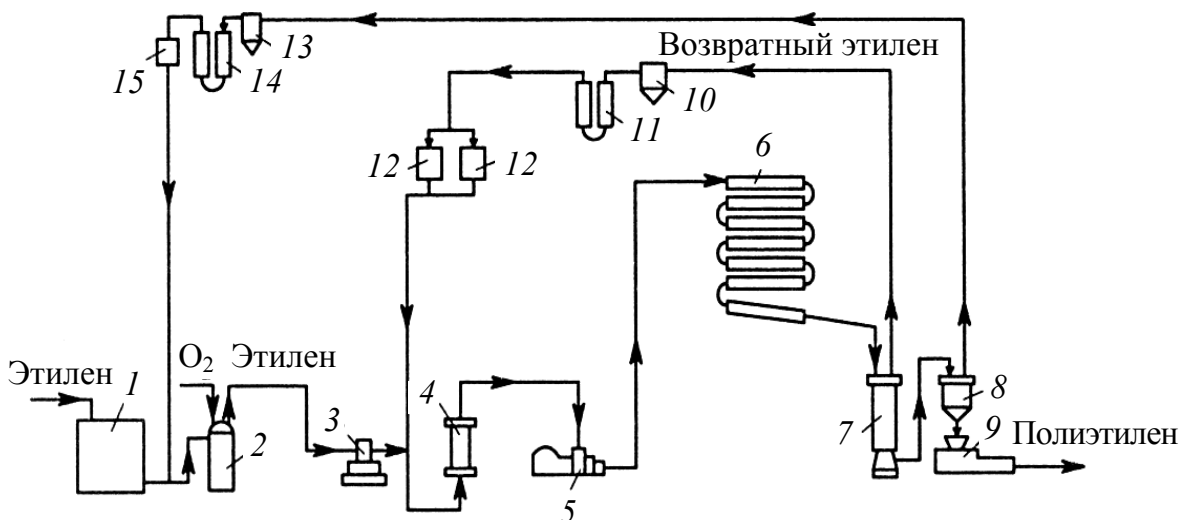


Рис. 2.1. Схема производства полиэтилена низкой плотности при высоком давлении в присутствии инициатора кислорода:

- 1 – хранилище этилена; 2 – смеситель этилена низкого давления;
 3 – компрессор первого каскада; 4 – смеситель этилена высокого давления;
 5 – компрессор второго каскада; 6 – трубчатый реактор; 7 – отделитель высокого давления; 8 – отделитель низкого давления; 9 – экструдер-гранулятор;
 10, 13 – циклоны; 11, 14 – холодильники; 12, 15 – фильтры

Свежий этилен (чистоты не менее 99,9%) из хранилища 1 под давлением 0,8–1,2 МПа и возвратный этилен из отделителя низкого давления 8 поступают в смеситель 2, в котором смешиваются с инициатором – кислородом (до 0,002–0,006 об. %), а затем направляются в многоступенчатый компрессор первого каскада 3. Этилен, сжатый

до 25–30 МПа, смешивается в смесителе 4 с возвратным этиленом, поступающим из отделителя высокого давления 7, и при температуре 40–45°C направляется в компрессор второго каскада 5.

В поршневых компрессорах происходит многоступенчатое последовательное сжатие этилена. Между ступенями сжатия этилен пропускают через холодильники для охлаждения и сепараторы для отделения смазки, просачивающейся через уплотнительные узлы компрессора (вазелиновое и индустриальное масло, глицерин).

Этилен, сжатый до 150–300 МПа, при температуре 70–75°C поступает в трубчатый реактор 6. Он может быть введен как в первую, так и в последующие зоны реактора. В реакторе происходит лишь частичная полимеризация этилена (10–12%) при 180–280°C. Смесь расплавленного ПЭ и этилена при температуре 260–280°C направляется в отделитель высокого давления 7, в котором давление снижают до 25 МПа. При этом непрореагировавший этилен отделяется от ПЭ и рециклируется через циклон 10, холодильник 11 и фильтр 12 на смешение со свежим мономером.

ПЭ в виде расплава из нижней части отделителя 7 поступает в отделитель низкого давления 8, в котором уменьшают давление до 0,13–0,18 МПа. Непрореагировавший этилен возвращается в цикл после последовательного прохождения циклона 13, холодильника 14, фильтра 15 и компрессора для сжатия до 0,8–1,2 МПа. Расплавленный ПЭ поступает в экструдер с высокопроизводительным коротким червяком 9, продавливается через фильтры в виде стренгов, которые режутся вращающимся ротационным ножом на гранулы. В расплав до его грануляции могут вводиться специальные добавки: термостабилизаторы, антиоксиданты, красители, пигменты, что определяет марочный ассортимент ПЭ.

Сильно экзотермический характер реакции полимеризации приводит к тому, что температура массы по длине реактора повышается (неизотермический процесс), достигая к концу реакции 240–250°C. Максимальные температура и конверсия зависят от концентрации инициатора и давления (переменные параметры).

В трубчатом реакторе конверсия составляет 26–30%.

Для повышения степени конверсии этилена в трубчатых реакторах необходим дополнительный ввод свежего этилена, содержащего инициатор. При определенном соотношении потоков температуру реакционной смеси можно понизить до 200°C и за счет свежего инициатора вновь начать реакцию. Варьируя параметры процесса,

получают широкую гамму продуктов с плотностью 916–935 кг/м³ и показателем текучести расплава от 0,2 до 200 г/10 мин.

Автоклавный способ получения ПЭВД осуществляется по схеме, близкой к схеме производства ПЭ в трубчатом реакторе.

2.1.2. Полиэтилен высокой плотности

Полиэтилен высокой плотности (ПЭВП) – ПЭ с линейной макромолекулой и относительно высокой плотностью (0,960 г/см³). Это полиэтилен, называемый также полиэтиленом низкого давления (ПЭНД); его получают полимеризацией со специальными катализаторными системами.

На рис. 2.2 представлена технологическая схема процесса производства полиэтилена высокой плотности при низком давлении в присутствии катализатора Циглера – Натта.

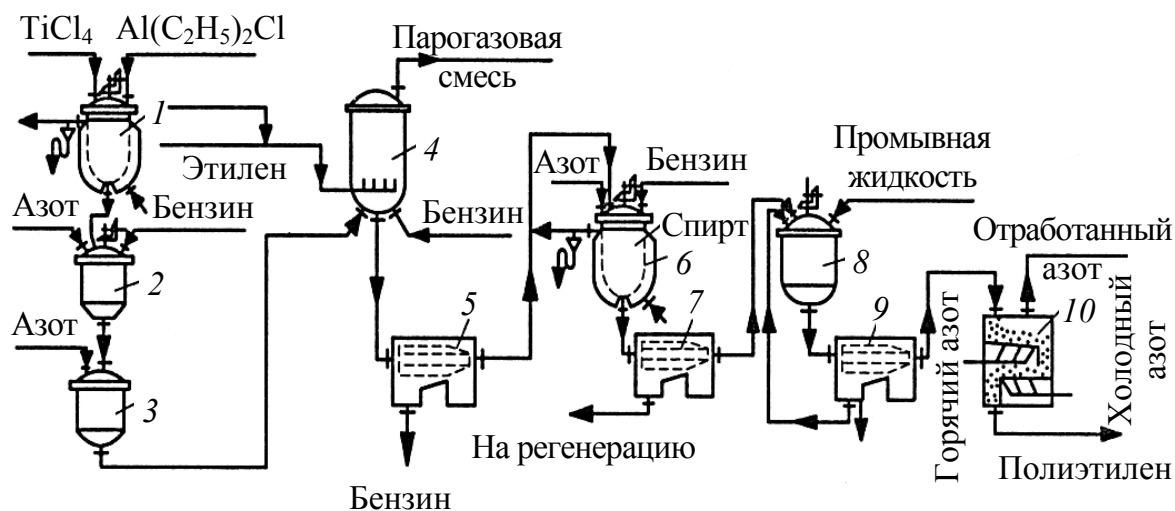


Рис. 2.2. Схема производства полиэтилена высокой плотности при низком давлении в присутствии четыреххлористого титана и диэтилалюминийхлорида:

- 1 – смеситель; 2 – разбавитель; 3 – промежуточная емкость;
4 – реактор; 5, 7, 9 – центрифуги непрерывного действия;
6, 8 – аппараты для промывки; 10 – сушилка

Катализаторный комплекс $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl} \cdot \text{TiCl}_4$ приготавливают смешением растворов диэтилалюминийхлорида и тетрахлорида титана в бензине, подаваемых в смеситель 1 при 20–25°С. Его выдерживают в течение 15 мин, а затем разбавляют бензином до концентрации 1 г/л в разбавителе 2. Готовая суспензия катализатора поступает в промежуточную емкость 3, откуда дозирующими насосами

непрерывно подается в реактор 4. Туда же непрерывно вводится смесь этилена с водородом (регулятором молекулярной массы). Полимеризацию проводят при 70–80°C и давлении 0,15–0,20 МПа. Конверсия этилена достигает 98%. Концентрация полиэтилена в суспензии в бензине составляет примерно 100 г/л. Производительность реактора 55–60 кг/(м³ · ч).

Теплота реакции полимеризации этилена отводится из верхней части реактора путем испарения бензина и уноса части этилена. Пары бензина, охлажденные и сконденсированные в скруббере с помощью холодного бензина, возвращаются снизу в реактор 4, а охлажденный этилен подается вместе со свежим этиленом. Количество поступаемого свежего этилена определяется давлением в реакторе, которое поддерживают в пределах 0,15–0,20 МПа.

Суспензия ПЭ в бензине из реактора 4 подается в центрифугу непрерывного действия 5. Отжатый полимер переводят в аппарат 6, в котором при 50–70°C и перемешивании мешалкой со скоростью вращения 1,5 об/с обрабатывают смесью изопропилового спирта с бензином в целях разложения остатка катализатора.

Суспензию ПЭ вновь центрифугируют в центрифуге 7. Спирто-бензиновую смесь после нейтрализации направляют на регенерацию, а пасту ПЭ промывают в аппарате 8 свежей порцией спирто-бензиновой смеси. Окончательную промывку проводят в центрифуге 9. Отмытый порошок ПЭ сушат горячим азотом в «кипящем» слое в сушилке 10 до содержания летучих не более 0,2% и затем подают на «усреднение» и гранулирование.

Полиэтилен высокой плотности при среднем давлении получают полимеризацией этилена в органическом растворителе (бензин, циклогексан, ксилол и др.) непрерывным методом при давлении 3,5–4,0 МПа и температуре 130–150°C в присутствии оксиднохромового катализатора по технологической схеме, приведенной на рис. 2.3.

В реактор 1, снабженный турбинной мешалкой (или каскад из трех реакторов), подают очищенные от примесей и нагретые до 120°C растворитель, этилен и активированный катализатор в виде суспензии в растворителе. По одному из вариантов процесс проводят в циклогексаноне при 130–150°C и давлении 3,5 МПа. В растворителе содержится около 0,5% катализатора и до 5% этилена. При указанной температуре образующийся полимер находится в растворе; его концентрация достигает 18–20% (при оформлении технологического процесса производства в виде каскада реакторов).

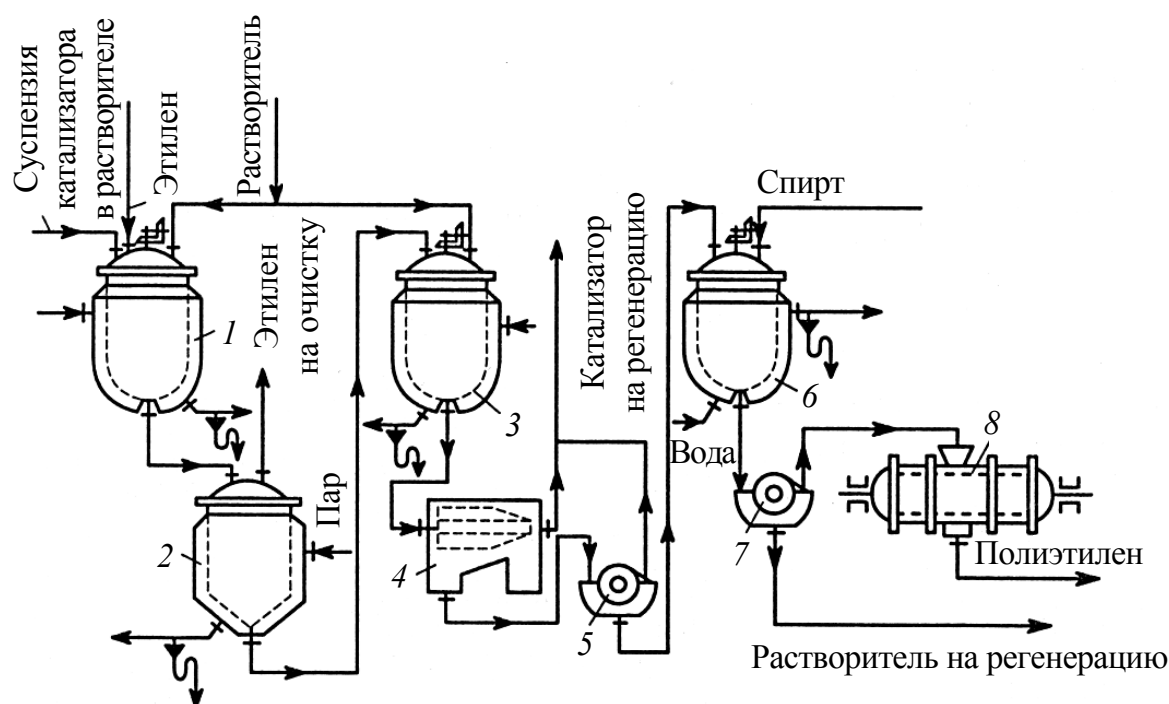


Рис. 2.3. Схема производства полиэтилена высокой плотности при среднем давлении в присутствии оксиднохромового катализатора:
 1 – реактор с мешалкой; 2 – газоотделитель; 3 – аппарат для разбавления;
 4 – центрифуга; 5, 7 – барабанные фильтры; 6 – осадитель; 8 – сушилка

Теплота реакции полимеризации этилена снимается парами растворителя, испаряющегося из реактора, и удаляемым непрореагировавшим этиленом. Парогазовая смесь охлаждается до 60°C в холодильнике и после очистки возвращается вновь в реактор (на схеме не показано).

Горячий раствор, содержащий полимер, непрореагировавший этилен и катализатор в виде мелких частиц, попадает в газоотделитель 2, в котором производится снижение давления; выделяющийся этилен поступает на очистку и возвращается в цикл.

Вязкий раствор ПЭ с суспензированным катализатором затем разбавляется в аппарате 3 горячим растворителем (для снижения вязкости и облегчения его фильтрования) и подается в центрифугу 4 и барабанный фильтр 5. На этих стадиях из раствора полимера отделяется катализатор, который направляется на регенерацию (удаление органических примесей и растворителя, активация).

Разбавленный раствор ПЭ затем охлаждается в аппарате 6, и уже при $30\text{--}35^{\circ}\text{C}$ полностью выпадает ПЭ в виде мелкого порошка (полимер растворяется в растворителе лишь при температурах выше 100°C). Выделению полимера также способствует добавление в раствор осадителя – спирта.

Образовавшаяся суспензия ПЭ в холодном растворителе проходит фильтр 7, на котором отделяется порошок полимера, подаваемый затем в сушилку 8, а растворитель, содержащий некоторое количество тонкого порошка ПЭ и катализатора, направляется на очистку и регенерацию.

Высушенный порошок ПЭ гранулируют, предварительно вводя в него стабилизаторы, красители, пигменты.

Применяемый в последние годы во все более широком объеме так называемый линейный полиэтилен низкой плотности (ЛПЭНП) получают полимеризацией этилена с незначительными количествами второго мономера (например, бутена, гексена, октенов). В зависимости от типа и количества этого второго мономера получают ЛПЭНП с линейной макромолекулой средней плотности (0,92–0,94 г/см³).

Обычно линейный полиэтилен производится с молекулярной массой в диапазоне от 200 000 до 500 000, но и это еще не предел. Полиэтилен с молекулярной массой от 3 000 000 до 6 000 000 обычно называют полиэтиленом со сверхвысокой молекулярной массой (ПЭСММ).

Сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ), изготавливаемый в настоящее время промышленностью в виде порошка, находит все возрастающее применение в народном хозяйстве. В отличие от обычных марок полиэтилена СВМПЭ при нагреве до температуры плавления кристаллической фазы переходит не в вязкотекучее состояние, а в высокоэластическое. Поэтому он перерабатывается не традиционными способами – экструзией или литьем под давлением, а спеканием.

Сверхвысокомолекулярный полиэтилен используется для изготовления пакетов и мешков для упаковки промышленных и бакалейных товаров, а также волокон, которые настолько прочны, что заменили кевлар, применяемый в качестве материала для пуленепробиваемых жилетов. Большие листы этого материала могут быть использованы вместо льда на катках. Для изготовления упаковок, требующих высоких барьерных свойств по отношению к водяным парам, пленки из ПЭСММ применяются сравнительно мало. Кроме того, упаковка из этого материала имеет низкую стойкость к раздиру и плохие оптические характеристики.

2.1.3. Структура и свойства полиэтилена

Полиэтилен – термопластичный полимер с относительно невысокой твердостью, не имеющий запаха и вкуса. Различные методы

исследования (микроскопический, рентгено- и электронографический и др.) показывают, что полиэтилен обладает кристаллической структурой, аналогичной структуре нормальных парафинов (например, $C_{60}H_{122}$ и др.).

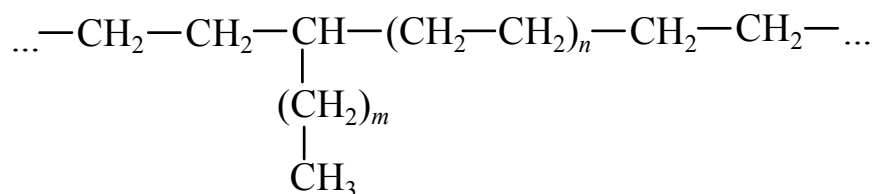
Идеальная кристаллическая структура твердых веществ, как отмечалось в главе 1, обычно обусловлена регулярным согласованным расположением в пространстве молекул, атомов или ионов. Такую структуру представляют в виде кристаллической решетки, собранной из обыкновенных шаров и стержней. Но «реальная» кристаллическая структура твердых полимерных веществ не соответствует в точности такой модели. Даже при абсолютном нуле сохраняется колебательное движение, которое нарушает расположение узлов кристаллической решетки. При повышении температуры тепловое движение возрастает и ошибки в расположении узлов решетки, а также включения в решетку посторонних молекул, атомов или ионов вызывают появление дефектов, нарушающих регулярность строения твердого вещества и способствующих потере согласованного расположения молекул, атомов или ионов. Во многих случаях это приводит к появлению частично кристаллизующихся и некристаллизующихся областей.

Степень кристалличности полиэтилена не достигает 100%; наряду с кристаллической фазой всегда содержится аморфная. Соотношение этих фаз зависит от способа получения полимера и условий его кристаллизации. Даже в идеально закристаллизованном полиэтилене все еще содержится 5–10% неупорядоченного материала.

Подобно высокоплавким воскам и парафинам полиэтилен медленно загорается и горит слабым пламенем без копоти. В отсутствие кислорода полиэтилен устойчив до $290^{\circ}C$. В пределах 290 – $350^{\circ}C$ он разлагается на низкомолекулярные полимеры типа восков, а выше $350^{\circ}C$ продуктами разложения являются низкомолекулярные жидкие вещества и газообразные соединения – бутулен, водород, оксид углерода, диоксид углерода, этилен, этан и др.

Молекулярная структура полиэтилена. Молекула полиэтилена представляет собой длинную цепь метиленовых групп, содержащую некоторое количество боковых ответвлений. Чем больше боковых групп в цепочке полимера и чем они длиннее (полимер имеет разветвленную структуру), тем ниже степень кристалличности. Обычно в полиэтилене низкой плотности одна метильная группа приходится на 30 атомов углерода, однако можно получить полимеры,

содержащее одну метильную группу как на 10 атомов углерода, так и на 1000 и более атомов углерода. Исследования показывают, что метильные группы чаще всего находятся на концах боковых цепей, состоящих по крайней мере из четырех атомов углерода:



Недостаточно упорядоченные участки полимерных молекул составляют аморфные области. Тот факт, что величина аморфных областей возрастает пропорционально степени разветвленности молекулы, позволяет заключить, что в аморфные области входят фрагменты разветвленных молекул.

В расплавленном состоянии полиэтилен находится в аморфном состоянии. Независимо от скорости охлаждения расплава полиэтилен не получен полностью в аморфном состоянии даже при моментальном охлаждении тонких пленок жидким воздухом. Быструю кристаллизацию полиэтилена можно объяснить небольшой длиной элементарных звеньев ($2,53 \text{ \AA}$), соответствующей одному зигзагу углеродной цепи, высокой симметрией молекул и их расположением в виде пачки. Пачки намного длиннее макромолекул и состоят из многих рядов цепей. Кристаллизация начинается в пачках и проходит последовательно либо через образование «лент», «лепестков» и правильных кристаллов, либо через возникновение «лент», «лепестков» и сферолитных структур. Структура молекулы полиэтилена показана на рис. 2.4.

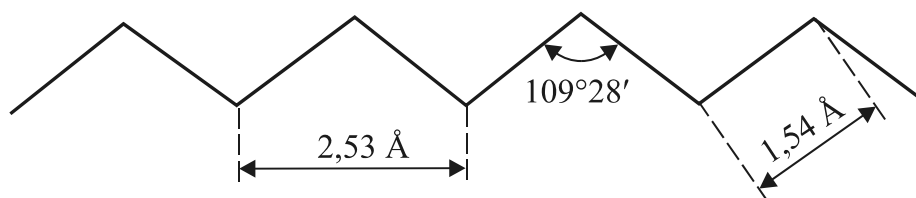


Рис. 2.4. Структура молекулы полиэтилена

Скорость охлаждения расплава полиэтилена определяет размеры кристаллических участков и степень кристалличности. Быстрое охлаждение (закалка) приводит к снижению процента кристаллической фазы и увеличению размеров кристаллических участков.

Между кристалличностью и содержанием метильных групп наблюдается четко выраженная связь. Ниже показана зависимость содержания аморфной фазы от концентрации метильных групп в полиэтилене:

<i>Число CH_3-групп на 100 углеродных атомов</i>	<i>Содержание аморфной фазы, %</i>
0	10
1	~20
2	~33
3	~40
4	~46

Различие в степени кристалличности обуславливает плотность полимера. Так, полиэтилен низкой плотности содержит 55–65% кристаллической фазы, средней – 66–73%, а высокой – 74–95%.

В образцах полиэтилена с высокой степенью разветвленности массовая доля кристаллической фазы может достигать 40%.

С повышением температуры уменьшается степень кристалличности полимера: снижение становится все более резким по мере приближения к температуре размягчения (рис. 2.5).

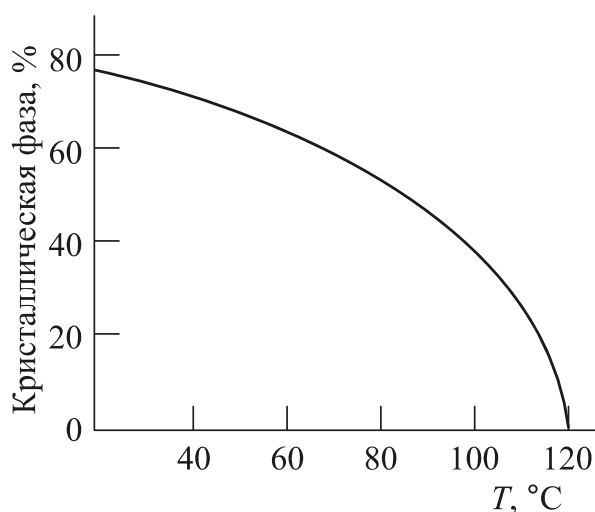


Рис. 2.5. Изменение доли кристаллической фазы в полиэтилене с повышением температуры

Кристаллические участки в полиэтилене имеют длину до нескольких сот ангстрем и соответствуют не целой молекуле, а небольшой части ее, так что одна полимерная молекула (длина ее

достигает 1000 Å) может проходить через несколько кристаллических областей.

Конфигурация и упаковка линейных молекул полиэтилена в кристаллитах такие же, как у молекул нормальных парафинов. Об этом свидетельствуют размеры прямоугольной элементарной кристаллической ячейки: $a = 7,40 \text{ Å}$, $b = 4,93 \text{ Å}$, $c = 2,534 \text{ Å}$.

Период идентичности в $2,534 \text{ Å}$ соответствует повторяющемуся расстоянию в зигзагообразной углеродной цепи между атомами углерода C–C $1,54 \text{ Å}$ и углу между углеродными связями $109^{\circ}28'$ (см. рис. 2.4 на с. 87).

Соседние молекулы находятся на расстоянии $4,3 \text{ Å}$ друг от друга; атомы же водорода соседних молекул так расположены по отношению друг к другу, что расстояние между их центрами становится почти постоянной величиной $2,5 \text{ Å}$, т. е. равно удвоенной величине эффективного ван-дер-ваальсового радиуса $1,25 \text{ Å}$.

Кристалличность полимера при обычных температурах влияет непосредственно на многие его свойства: плотность, поверхностную твердость, модуль упругости при изгибе, пределы прочности и текучести, растворимость и набухание в органических растворителях, паро- и газопроницаемость. В табл. 2.1 представлены некоторые данные, характеризующие структуру различных полиэтиленов.

Таблица 2.1

Некоторые данные, характеризующие структуру различных полиэтиленов

Свойства	А	Б	В
Число СН ₃ -групп на 1000 углеродных атомов	21,5	3	<1,5
Число двойных связей на 1000 углеродных атомов	0,6	0,7	1,5
Степень кристалличности, %	64	87	93
Размер кристаллитов, Å	190	360	390

Примечание. А – полиэтилен низкой плотности, полученный полимеризацией этилена в газовой фазе; Б и В – полиэтилены высокой плотности, полученные полимеризацией этилена в присутствии катализаторов Циглера и Филлипса.

В присутствии катализаторов Циглера и Филлипса можно провести сополимеризацию этилена и α -олефинов и тем самым контролировать число ответвлений. Так, например, сополимер этилена и пропилена (6,25% по массе пропилена) содержит 21 метильную группу на 1000 углеродных атомов и имеет кристалличность на 20%

меньше кристалличности полиэтилена. Сополимер этилена и 1-бутена (5,6% по массе 1-бутена) при наличии 14 этильных ответвлений на 1000 углеродных атомов снижает кристалличность на 20%, т. е. 1 этильная группа эквивалентна 1,5 метильным группам по влиянию на снижение степени кристалличности сополимеров.

Растворимость и молекулярная масса. Полиэтилен является материалом с низкой поверхностной энергией, поэтому не смачивается водой и другими полярными жидкостями, имеет низкую адгезионную и адсорбционную способности, что вызывает большие трудности при склеивании полиэтилена полярными клеями.

При комнатной температуре полиэтилен нерастворим ни в одном из известных растворителей, но при длительном контакте с алифатическими и хлорированными углеводородами он набухает.

При температурах выше 70°C полиэтилен слабо растворяется в толуоле, ксилоле, амилацетате, трихлорэтилене, скипидаре, хлорированных углеводородах, тетралине, декалине, петролейном эфире, минеральных маслах и парафине. При повышенных температурах он остается нерастворимым в воде, алифатических спиртах, уксусной кислоте, ацетоне, этиловом спирте, глицерине, льняном и некоторых других растительных маслах.

Ниже приведены данные о растворимости полиэтилена низкой плотности в ксилоле при различных температурах:

<i>T, °C</i>	<i>Растворимость, %</i>
20	0,008
58,5	0,25
69	0,98
78	10,2

При охлаждении разбавленного раствора полиэтилена в ксилоле вначале образуются маленькие капельки полимера, набухшие в растворителе; при дальнейшем охлаждении они выделяют растворитель и могут быть отфильтрованы.

Растворимость полиэтилена в сильной степени зависит не только от степени кристалличности полимера (растворимость уменьшается с увеличением кристаллической фазы в полимере), но и от величины молекулярной массы. Ниже представлены данные о растворимости полиэтилена различной молекулярной массы в ксилоле при 70°C:

<i>Молекулярная масса</i>	<i>Растворимость, мас. %</i>
9400	12,0
11 000	10,0
13 000	2,0
16 000	0,3
31 000	0,05
40 000	0,01

Лучшими растворителями полиэтилена низкой плотности считаются ксилол, тетралин, декалин и 1,1,2-трихлорэтан.

Важнейшей характеристикой полиэтилена является его средняя молекулярная масса. Определение молекулярной массы затруднено из-за необходимости исследований при температурах выше 70°C (температурах растворения полимера). По характеристической вязкости $[\eta]$ раствора можно найти среднемассовую молекулярную массу полиэтилена низкой плотности:

$$[\eta] = 1,35 \cdot 10^{-3} \overline{M}_w^{0,63}$$

(где $[\eta]$ раствора в ксилоле определяется при 75°C) и

$$[\eta] = 1,10 \cdot 10^{-3} \overline{M}_w^{0,64}$$

(где $[\eta]$ раствора в тетралине устанавливается при 75°C).

Для полиэтилена высокой плотности пользуются значениями среднемассовой молекулярной массы, определяемыми по уравнению

$$\lg[\eta] = 0,63 \lg \overline{M}_w - 3,07$$

(где $[\eta]$ раствора в декалине находится при 135°C).

Химическая стойкость. При комнатной температуре полиэтилен устойчив к разбавленным серной и азотной кислотам и к концентрированным соляной, фосфорной, муравьиной и уксусной кислотам, аммиаку и аминам, пероксиду водорода, едким натру и кали и растворам различных солей, но дымящая серная и концентрированная азотная кислоты, нитрующие смеси и хромовая кислота заметно действуют на него. До 60°C полиэтилен устойчив к действию разбавленных и концентрированных растворов солей и щелочей, 50%-ной серной и 40%-ной азотной и концентрированной соляной

кислот, но при 90–100°C серная и азотная кислоты быстро разрушают полимер. Уже через 10 сут воздействия 98%-ной азотной кислоты наблюдается значительное увеличение массы образца, причем снижается предел прочности при растяжении и относительное удлинение. Полиэтилен неустойчив к 98%-ной азотной кислоте так же, как и к бензину.

Кратковременная обработка полиэтилена окислителем, в частности хромовой смесью (100 мас. ч. $K_2Cr_2O_7$, 250 мас. ч. H_2O , 4600 мас. ч. H_2SO_4 плотностью 1,84 г/см³), при 75°C в течение 5 мин резко изменяет полярность его поверхности и приводит к смачиванию водой и полярными жидкостями. Увеличение полярности сопровождается значительным повышением адгезионной способности полимера.

Атмосферостойкость. При воздействии кислорода воздуха, ультрафиолетовых лучей и тепла физико-механические и диэлектрические свойства полиэтилена ухудшаются. Такой процесс носит название старения. Он проявляется в том, что снижается относительное удлинение и морозостойкость, появляется хрупкость и возникают трещины. Нестабилизованный полиэтилен на воздухе при 120°C начинает изменяться спустя 8 ч.

Влияние кислорода. Кислород воздуха очень медленно на холоду и сравнительно быстро при повышенных температурах окисляет полиэтилен. Вначале образуются пероксиды, гидропероксиды и кислоты, а затем в результате дальнейшей реакции с кислородом возникают низшие гомологи полиэтилена (воски и масла). Процесс окисления является автокаталитическим, причем скорость окисления возрастает с увеличением количества адсорбированного кислорода, с ростом разветвлений и зависит от начального содержания кислорода в полимере (в виде карбонильных групп).

Влияние температуры на скорость окисления листов полиэтилена толщиной 1 мм, положенных на стеклянную пластинку и выдерживаемых на воздухе, видно из следующих данных:

$T, ^\circ C$	Время достижения 0,2%-ного содержания O_2 в полимере, ч
35	25 000
50	3000
75	300
100	60
150	1,5

Более глубокое и продолжительное окисление, особенно при высоких температурах, приводит к деструкции цепей, выделению летучих веществ, таких как CO , CO_2 , H_2 , H_2O , образованию жирных кислот и хрупких воскоподобных продуктов.

Очень важно предотвратить или замедлить окисление полиэтилена в условиях переработки его в изделия. В качестве антиоксидантов применяют фенил- α -нафтиламин, $\text{N,N}'$ -дифенил- n -фенилендиамин, их смеси, ди- o -крезилпропан и другие вещества, добавляемые в количестве 0,05–0,20%. На рис. 2.6 и 2.7 показан стабилизирующий эффект антиоксиданта на поглощение полиэтиленом кислорода и на изменение тангенса угла диэлектрических потерь.

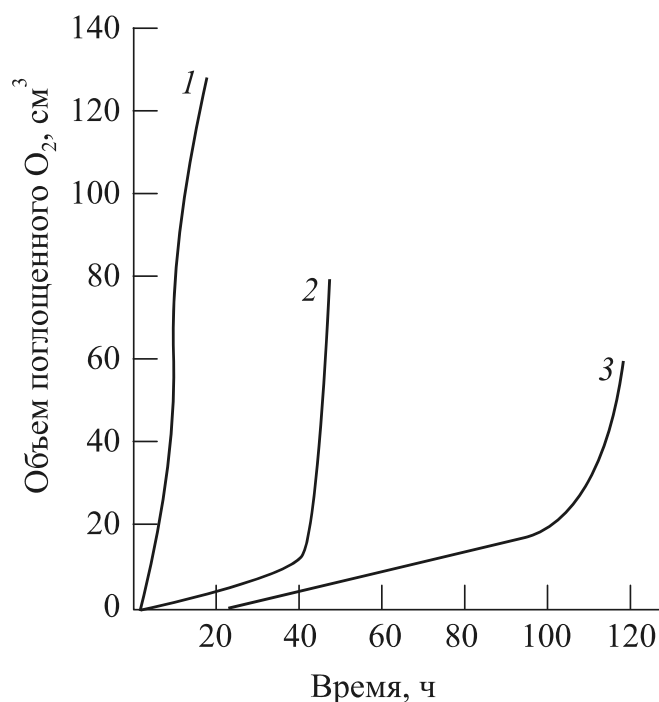


Рис. 2.6. Влияние антиоксиданта на поглощение полиэтиленом кислорода при 150°C :

- 1 – полиэтилен без антиоксиданта;
- 2 – полиэтилен с 0,05% антиоксиданта;
- 3 – полиэтилен с 0,2% антиоксиданта

Введение в полиэтилен антиоксиданта приводит к резкому замедлению поглощения кислорода даже при повышенных температурах и, кроме того, снижает в заметной степени окисление, сопровождающееся ухудшением диэлектрических свойств материала, в частности тангенса угла диэлектрических потерь (рис. 2.7).

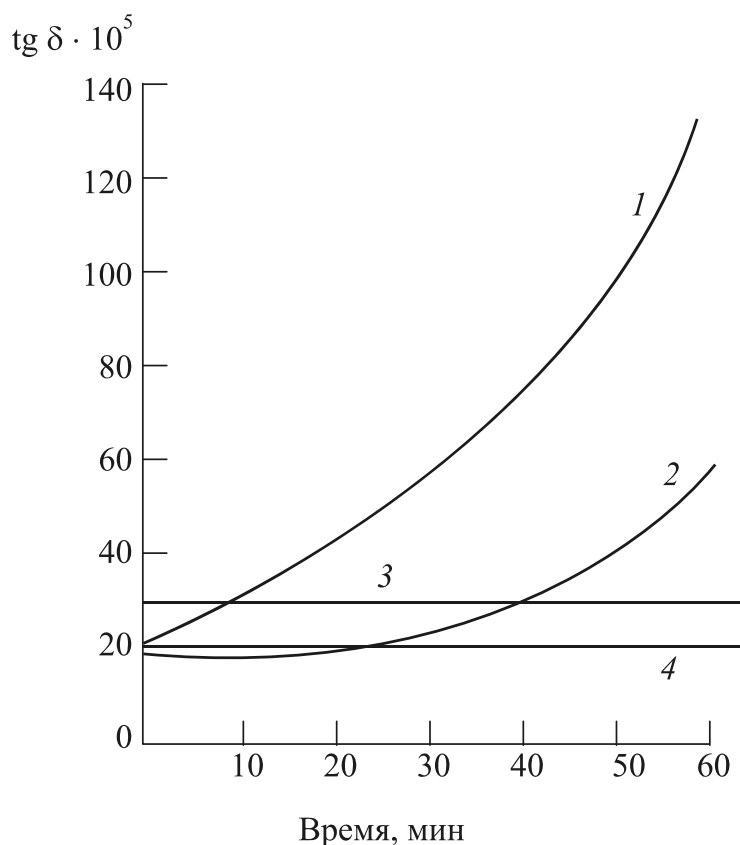


Рис. 2.7. Влияние антиоксиданта на тангенс угла диэлектрических потерь (определяемый при 25°C и частоте $5 \cdot 10^6$ Гц) образцов полиэтилена, выдержанных разное время при 150°C:
 1 – без антиоксиданта; 2 – 0,01% антиоксиданта;
 3 – 0,02% антиоксиданта; 4 – 0,05% антиоксиданта

Влияние солнечного света. Кроме термического окисления полиэтилен подвергается фотоокислению, имеющему место при воздействии солнечного света (ультрафиолетовое облучение). Защита полиэтилена от фотоокисления под влиянием солнечного света – трудная задача, поскольку этот процесс проходит очень быстро, гораздо быстрее, чем фотоокисление насыщенных низкомолекулярных алифатических углеводов.

В качестве ингибиторов, препятствующих поглощению кислорода при фотоокислении, могут быть применены некоторые непрозрачные пигменты, такие как сажа и оксид цинка (рис. 2.8). Как видно из рисунка, добавка 2% сажи на длительное время задерживает фотоокисление полиэтилена.

Фотоокисление приводит к появлению в полимере гидроксильных, карбонильных и карбоксильных групп. Окислительный

процесс сопровождается увеличением хрупкости, появлением трещин на поверхности и значительным повышением тангенса угла диэлектрических потерь.

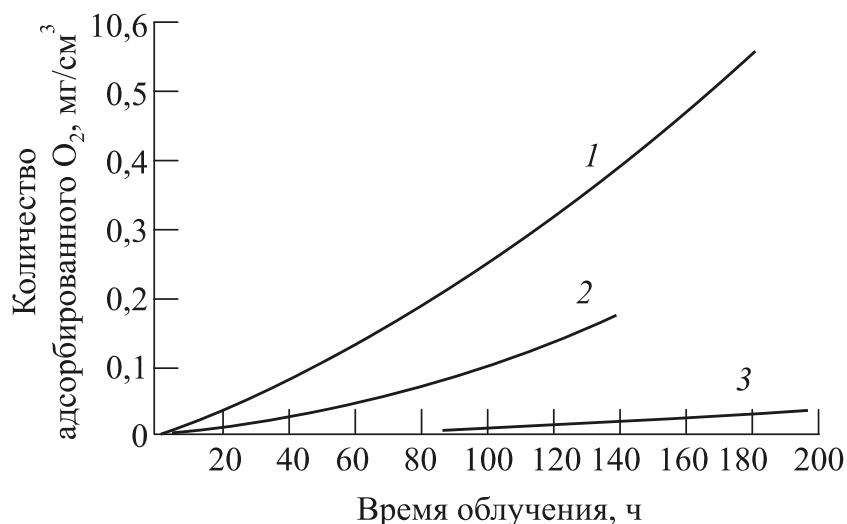


Рис. 2.8. Стабилизация полиэтилена пигментами при фотоокислении (облучении ртутной лампой):

1 – непигментированный полиэтилен;
2 – с 2% оксида цинка; 3 – с 2% сажи

Испытания различных образцов полиэтилена в тропических условиях показали, что при добавлении сажи полимер становится более стойким к окислению и деструкции под влиянием солнечного света. Ниже показана зависимость времени ускоренного старения полиэтилена до появления хрупкости при -40°C от количества сажи:

Количество сажи, %	Время ускоренного старения, ч
0	67
0,1	83
0,2	400
0,5	667
1,0	1334
2,0	2400
5,0	2400

При фотостабилизации полиэтилена сажей различных марок эффективнее всего сажа, имеющая небольшие размеры частиц (до 50 мкм). Следует отметить, что низкомолекулярные полимеры,

стабилизированные сажей, стареют быстрее, чем высокомолекулярные. Более эффективными антиоксидантами являются некоторые тиоэфиры, получаемые конденсацией ароматических аминов и фенолов с двуххлористой серой. Примером такого стабилизатора служит 2,2'-тио-бис-(4-метил-6-*трет*-бутилфенол). Противоокислительная активность ряда тиоэфиров резко возрастает также в присутствии сажи. Смесь, состоящая из 0,1% тиосоединения и 3% сажи, обеспечивает эффективную защиту полиэтилена в течение 2000 ч при 140°C (по отношению к ПЭ).

Важно подчеркнуть, что очень хорошими фотостабилизаторами являются замещенные бензофеноны, например 2-окси-метоксибензофен и 2,2'-диокси-4-метоксибензофенон. Они почти не поглощают видимого света, но полностью поглощают ультрафиолетовые лучи.

Стабилизаторами полиэтилена, применяемого в пищевой промышленности, являются 2,6-диизоборнил-4-метилфенол, 2,2'-метилден-бис-(4-метил-6-*трет*-бутилфенол), 2,2'-тио-бис-(4-метил-6-*трет*-бутилфенол), 2,2'-диокси-4-октоксибензофенон и 2-окси-4-алкокси-(С₇–С₉)бензофенон. Например, последний стабилизатор абсорбирует световые волны длиной от 300 до 400 мкм.

Окислительные реакции, протекающие в полиэтилене и приводящие к возникновению запаха при высоких температурах переработки и при использовании, могут быть предотвращены введением веществ, применяемых для стабилизации пищевых эфиров (бутилоксибензол, бутилокситолуол, пропилгаллат, лаурилтиодипропионат и др.). Бутилокситолуол прекращает цепные реакции, а лаурилтиодипропионат разрушает гидропероксиды, превращая их в неактивные соединения.

Водостойкость. Полиэтилен отличается высокой стойкостью к действию воды.

Приведенные ниже данные свидетельствуют об очень низком водопоглощении, определяемом по увеличению массы полиэтиленовых листов (мг/см² поверхности), погруженных в воду при различной температуре:

Время пребывания в воде, мес.	20 °С	70 °С
1	0,0046	0,031
3	0,0093	0,124
12	0,031	0,186
24	0,046	0,248

При длительном хранении полиэтилена в дистиллированной воде (более двух лет) диэлектрические характеристики материала сохраняются.

Паро- и газопроницаемость. Паро- и газопроницаемость пленочных материалов обусловлены двумя процессами: растворением и диффузией. Пары или газы сначала растворяются в полимере, а затем диффундируют к другой стороне материала с более низкой концентрацией веществ и испаряются.

Проницаемость полиэтилена, являющегося неполярным полимером, для паров полярных жидкостей очень невелика, но пары неполярных веществ проходят через него гораздо быстрее. Отличительной особенностью полиэтилена является его низкая проницаемость для паров воды.

Сочетание последнего свойства и высокой проницаемости для кислорода и диоксида углерода делает полиэтилен очень ценным материалом для изготовления упаковочных пленок. Но высокая проницаемость для паров многих органических соединений ограничивает применение полиэтиленовых бутылей для хранения ряда органических и душистых веществ.

Проницаемость пленок из полиэтилена высокой плотности для паров органических жидкостей в 5–10 раз ниже, чем из полиэтилена низкой плотности.

Ниже приводятся данные о газопроницаемости полиэтилена низкой (А) и высокой (Б) плотности для различных газов [$10^9 \cdot \text{мл} \cdot \text{см}/(\text{см}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{см рт. ст.})$]:

	А	Б
Диоксид углерода	1,22	0,214
Водород	0,797	0,199
Кислород	0,276	0,069
Гелий	0,540	0,153
Этан	1,23	0,146
Природный газ	0,343	0,070
Фреон-12	0,866	0,059

Механические свойства. Механические свойства полиэтилена повышаются с увеличением степени кристалличности и молекулярной массы (табл. 2.2).

Таблица 2.2

Физико-механические свойства полиэтилена различной плотности

Свойства	А	Б	В	Г
Плотность, г/см ³	0,92–0,93	0,935–0,95	0,96	0,94–0,955
Предел прочности, МПа/см ² :				
– при растяжении	84–175	195–385	280–350	180–285
– сжатию	125–210	–	–	–
– изгибе	120–170	–	–	–
Относительное удлинение, %	150–600	100–800	200–400	200–380
Модуль упругости при растяжении, кгс/см ²	980–2 450	3 500–7 000	–	–
Твердость по Шору	45–55	63–74	68–70	–
Степень кристалличности, %	40–65	65–85	93	75
Молекулярная масса	15 000– 35 000	25 000– 100 000	30 000– 140 000	–

Примечание. А – полиэтилен, полученный полимеризацией этилена в газовой фазе; Б – то же, в присутствии катализатора Циглера; В – то же, в присутствии катализатора Филлипса; Г – то же, под давлением 7000 атм.

В тонких пленках полиэтилен (особенно полиэтилен низкой плотности) обладает большой гибкостью и эластичностью, а в толстых листах приобретает жесткость. Диаграмма напряжение – относительное удлинение имеет характерную форму (рис. 2.9).

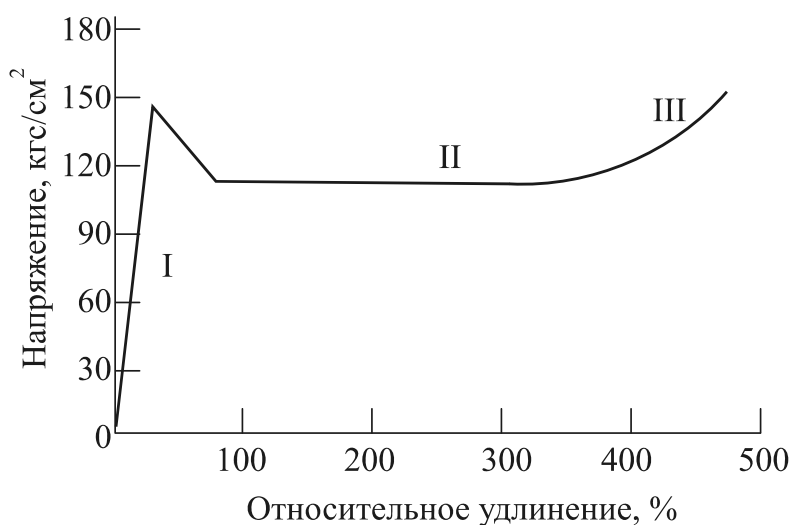


Рис. 2.9. Диаграмма напряжение – относительное удлинение для полиэтилена низкой плотности

Как видно, кривая зависимости состоит из трех участков, причем один из них является горизонтальным. Участок I определяет кристаллическое состояние полимера; участок II показывает ориентацию хаотически расположенных кристаллов; участок III свидетельствует о дополнительном растяжении уже ориентированного кристаллического полимера.

Диаграмма напряжение – относительное удлинение для полиэтилена высокой плотности имеет вид, аналогичный показанному на рис. 2.9. Но полиэтилен высокой плотности превосходит полиэтилен низкой плотности не только пределом текучести, достигающим 185–290 кгс/см², но и пределом прочности при растяжении образцов полиэтилена, возрастает и их твердость.

Механические свойства полиэтилена сильно зависят от температуры, в частности, пределы прочности при растяжении, срезе и изгибе заметно возрастают при снижении температуры и падают при ее повышении. На рис. 2.10 показана температурная зависимость предела прочности при растяжении для полиэтилена. При температурах ниже 10°C участок III диаграммы напряжение – относительное удлинение (см. рис. 2.9) исчезает, а при температурах ниже –60°C наблюдается только участок I, что свидетельствует о снижении гибкости и появлении жесткости, характерной для хрупких материалов. Температурный интервал эксплуатации изделий, несущих нагрузку, находится в пределах от 60 до –80°C.

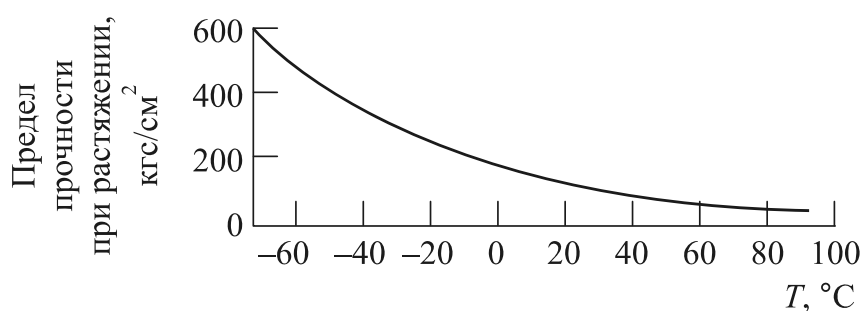


Рис. 2.10. Температурная зависимость предела прочности при растяжении для полиэтилена высокой плотности

Важной характеристикой материала является его ползучесть (крип), определенная при длительных испытаниях в широком интервале температур и при различных условиях. Испытания полиэтилена высокой плотности показывают, что, несмотря на большую жесткость, он уже при комнатной температуре начинает течь при

продолжительном действии нагрузки даже в том случае, когда величина этой нагрузки составляет 25% от предела прочности при растяжении, полученного при кратковременном испытании.

Нередко для определения возможности применения пластика необходимо знать прочность на удар. Данные испытания удельной ударной вязкости для образцов без надреза полиэтилена различной плотности почти совпадают в пределах от 4 до -60°C и несколько различаются при других режимах.

Полиэтилен, как и другие пластмассы, может растрескиваться под влиянием среды (воздух, растворители, масла) и приложенного напряжения. Исследования показали, что при постоянном напряжении время до начала образования трещин и последующего разрушения зависит от величины напряжения. Если оно не вызывает развития деформации более 3,5% при 20°C (критического растяжения), то растрескивания не наблюдается. При более высокой деформации происходит растрескивание полиэтилена, сопровождающееся образованием, развитием и соединением друг с другом отдельных микротрещин. Механизм возникновения трещин неясен, но растрескивание обусловлено теми дефектами, которые создаются при переработке материала в изделия. По-видимому, образование трещин проходит через два этапа. Первый этап – переход материала в состояние, при котором медленно, в зависимости от температуры, напряжения, плотности полиэтилена и формы образца, образуются трещины; второй – быстрое разрастание трещин, вызываемое действием среды.

С увеличением плотности полиэтилена от 0,92 до $0,96 \text{ г/см}^3$ время до начала возникновения трещин несколько возрастает (видимо, из-за уменьшения скорости крипа), но в полиэтилене с повышенной плотностью резко увеличивается скорость разрастания трещин, приводящая к мгновенному разрушению образцов.

Механические свойства полиэтилена можно значительно улучшить, добавляя в него волокнистые наполнители (синтетическое, стекланное или асбестовое волокна).

Термические свойства. Изменение температуры приводит к изменению ряда физических свойств полиэтилена, в частности изменяются размеры изделий, появляются хрупкость (в зоне низких температур) и размягчение (в зоне высоких температур). Некоторые термические характеристики полиэтилена различной плотности представлены в табл. 2.3.

Таблица 2.3

Термические характеристики полиэтилена различной плотности

Свойства	А	Б	В
Температура размягчения, °С	105–120	126–135	126–135
Коэффициент теплопроводности, ккал/(м · ч · град)	0,22–0,28	0,26	–
Удельная теплоемкость, кал/(г · град)	0,50–0,55	0,55	–
Коэффициент линейного расширения	0,00018	0,0001	–

Примечание. О полиэтиленах А, Б и В можно прочесть в примечании к табл. 2.1 (см. на с. 89).

Коэффициент линейного расширения полиэтилена является высоким ($1,8 \cdot 10^{-4}$) в пределах температур 20–120°С. На рис. 2.11 показано изменение коэффициента линейного расширения полиэтилена в зависимости от температуры.

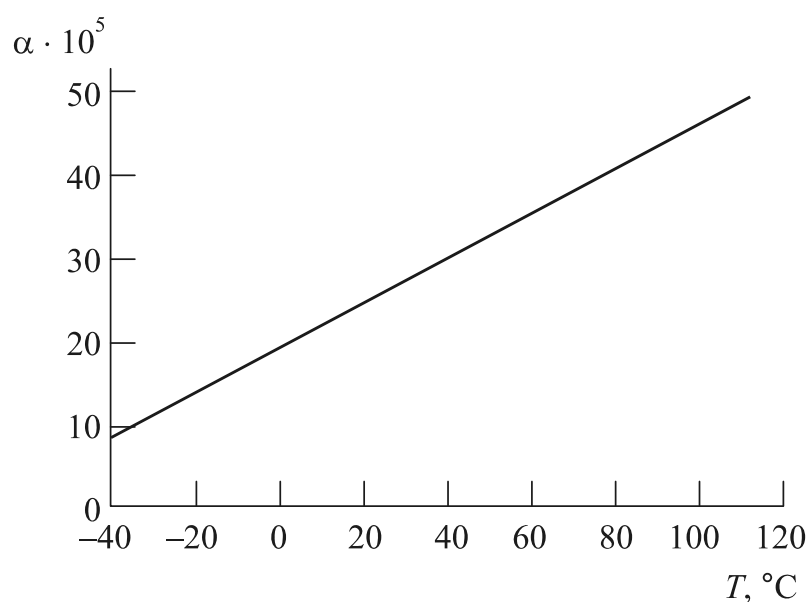


Рис. 2.11. Влияние температуры на изменение коэффициента линейного термического расширения полиэтилена

Как и все кристаллические полимеры, полиэтилен плавится в узком интервале температур (3–5°С). Ниже этой температуры на 15–20°С его можно подвергать вытяжке и формовке. При температуре же, превышающей температуру плавления, полиэтилен переходит в пластическое состояние, в котором он может перерабатываться экструзией, литьем под давлением и другими методами.

При плавлении полиэтилена не происходит разрушения ковалентных связей, соединяющих метиленовые группы в основной цепи (сила разрыва $4,0 \cdot 10^5$ дин), а наблюдается удаление друг от друга ближайших соседних групп CH_2 (сила удаления $0,16 \cdot 10^5$ дин).

Электроизоляционные свойства. Структура полиэтилена, представляющая длинную цепь из метиленовых групп, обуславливает его неполярность (табл. 2.4).

Таблица 2.4

Диэлектрические свойства различных полиэтиленов

Свойства	А	Б	В
Диэлектрическая проницаемость при $60\text{--}10^8$ Гц	2,20–2,33	2,2–2,3	2,20–2,36
Тангенс угла диэлектрических потерь: – при $60\text{--}10^3$ Гц	0,0002	–	0,0002
– 10^6 Гц	0,0003	0,0001–0,0003	0,0003
– 10^8 Гц	0,0005	–	–
Удельное объемное сопротивление, Ом · см	10^{17}	10^{17}	10^{17}
Пробивная напряженность, кВ/мм	45–60	45–60	45–60

Примечание. С особенностями полиэтиленов А, Б и В можно ознакомиться в примечании к табл. 2.1 (см. на с. 89).

2.1.4. Сополимеры этилена

Сополимеры этилена с винилацетатом. В зависимости от условий сополимеризации и исходного соотношения компонентов получают сополимеры различного состава и молекулярной массы (до 400 000 и более). По свойствам они конкурируют с пластифицированным поливинилхлоридом, каучуками и сополимерами этилена с эфирами акриловой и метакриловой кислот. Сополимеры этилена с винилацетатом пригодны для изготовления разнообразных изделий (труб, пленки, листов, медицинских и фармацевтических товаров), являются составными частями клеевых композиций, покрытий в авто- и самолетостроении (хорошо переносят резкую смену температур), применяются в полиграфии для улучшения адгезии красок и для других назначений.

По сравнению с полиэтиленом низкой плотности сополимеры имеют более высокую прочность и эластичность, особенно при низких температурах.

Плотность сополимера растет с увеличением содержания в нем винилацетата. Одновременно возрастают жесткость, модуль упругости и температура размягчения. Но при содержании в сополимере не менее 45% винилацетата образуются аморфные, мягкие каучуки, способные к вулканизации при нагревании с пероксидами *трет*-бутила и изопропилбензола; ускорителями этого процесса являются триаллилцианурат и триаллилфосфат. Сшивание полимерных цепей происходит за счет третичного атома углерода и ацетильной группы винилацетата. Резины характеризуются высокой стойкостью к действию озона, кислорода и к атмосферным воздействиям.

Сополимеры этилена с винилацетатом, содержащие 28–33% винилацетата, могут быть совмещены с парафинами и восками. Из смесей (60% парафина и 40% сополимера) получают гибкие прочные пленки и покрытия. Пленки не являются хрупкими при -30°C , растягиваются на 40% без разрушения, обладают пониженной паро- и водопроницаемостью и могут быть нанесены на бумагу с целью получения упаковочных пленок, на ткани, металлы и полимеры. Сополимеры хорошо растворяются в кетонах.

Сополимеры этилена с небольшим содержанием винилацетата (до 10%) также характеризуются большей, чем у полиэтилена, эластичностью при низких температурах (до -60°C). Они имеют предел текучести до 95 кгс/см^2 и относительное удлинение до 560%. Кроме самостоятельного применения эти сополимеры совмещают с полибутадиеновым каучуком (8–12%), а в ряде случаев дополнительно с полиэтиленом низкой плотности (0–30%). Они употребляются для получения прочных, эластичных и морозостойких пленок, пригодных для изготовления мешков и других видов упаковки. Такие композиции, полученные совмещением компонентов в смесителе, перерабатываются методом раздува в пленку шириной 500 мм, толщиной 0,20–0,25 мм при $150\text{--}170^{\circ}\text{C}$. Свойства пленки, в зависимости от типа композиции, изменяются по пределу прочности при растяжении от 19,5 до 25,0 МПа и по относительному удлинению от 570 до 650%.

Сополимеры этилена с эфирами акриловой кислоты. В зависимости от условий получения и состава сополимеры, представляющие собой прозрачные продукты, могут быть переработаны в изделия методами литья под давлением при $205\text{--}290^{\circ}\text{C}$, экструзии при $120\text{--}170^{\circ}\text{C}$ и выдувания при $105\text{--}165^{\circ}\text{C}$. В них можно вводить наполнители (асбест, карбонат кальция, метасиликат кальция) в количестве не более 30% без увеличения хрупкости.

Сополимеры этилена с акрилатами пригодны для изготовления игрушек, хозяйственно-бытовых изделий, упаковочных материалов, деталей приборов, щитов для реакторов, защищающих от проникновения нейтронов и т. п.

Сополимеры этилена с ненасыщенными карбоновыми кислотами получают сополимеризацией этилена с акриловой, метакриловой, итаконовой, малеиновой или фумаровой кислотами, а также с моноэфирами двухосновных органических кислот в реакторе с мешалкой при повышенном давлении (50–3000 атм) и температуре 150–300°C в присутствии инициаторов радикального типа. Выпускают сополимеры, содержащие до 50% второго компонента и обладающие рядом специфических свойств. Уже небольшое введение в полиэтилен метакриловой кислоты или другого карбоксилсодержащего мономера (5–10%) придает ему большую прозрачность, повышенную стойкость к растрескиванию и прочность при растяжении, а также более высокую проницаемость к парам воды и кислороду. Полной или частичной нейтрализацией таких сополимеров гидроксидами и солями одно-, двух- и трехвалентных металлов можно получить сополимеры (иономеры), имеющие улучшенные свойства в твердом состоянии и хорошую текучесть в расплаве под давлением (несмотря на малый индекс расплава).

Сополимеры применяют для получения покрытий по бумаге, металлам и тканям, а также для изготовления методами экструзии и литья под давлением труб и других изделий.

Сополимеры этилена с пропиленом. Введением различных количеств пропилена в полиэтилен удается его модифицировать в широких пределах. Сополимеры обладают каучукоподобными свойствами в случае введения более 20 мол. % пропилена. Сополимеры, содержащие менее 20 мол. % пропилена, получают кристаллическими: эластические свойства их могут быть близкими к полиэтилену низкой плотности, а прочность и теплостойкость соответствуют полиэтилену высокой плотности.

Сополимеры этилена с пропиленом (СЭП) получают по методу производства полиэтилена высокой плотности в присутствии катализаторов Циглера – Натта. Химические и диэлектрические свойства СЭП соответствуют полиэтилену низкой и высокой плотности. СЭП обладает стойкостью к растрескиванию в агрессивных средах, значительно превышающей стойкость полиэтилена.

Переработка СЭП в листы, трубы, пленки и различные изделия осуществляется теми же методами, что и переработка полиэтилена. Благодаря ряду преимуществ сополимеры с большим успехом можно применять вместо полиэтилена низкой плотности, особенно там, где изделия должны быть более прочными и не растрескивающимися (бутыли, флаконы, ампулы, тубики, покрытия по металлу, трубы, изоляция проводов и кабелей).

Слоистые пластики. Полимеризацией этилена непосредственно на целлюлозном или стеклянном волокне, шерсти, асбесте и металлических порошках получают материал, пригодный для изготовления слоистых пластиков.

Листы такого материала помещают между металлическими листами высокопрочной фольги и прессованием готовят слоистый пластик с хорошими звуко-, тепло-, электроизоляционными и механическими свойствами. Его можно применять в ракетостроении и самолетостроении, а также в деталях автомобильных моторов.

Композиционный материал. На Витебском ПО «Химпласт» разработали технологию использования бракованных или бывших в употреблении полиэтиленовых пленок, обрезков пластмассы, которые в соединении с песком станут основными компонентами небьющейся черепицы, которая внешне малоотличима от обычной глиняной, но значительно легче и прочнее ее. Новинка, по мнению химиков, должна постепенно вытеснить не только керамические покрытия жилищ, но и в первую очередь очень вредный для человека и природы шифер.

Хлорированный полиэтилен. Полиэтилен может быть модифицирован хлором, бромом или фтором. Лучше всего изучено хлорирование полиэтилена низкой плотности в суспензии или в растворе. В качестве реакционной среды пригодны вода, четыреххлористый углерод или ледяная уксусная кислота. Процесс осуществляется обработкой суспензии полиэтилена (или латекса) газообразным хлором при 50–75°C. При использовании воды в качестве реакционной среды вначале поддерживают температуру 50–65°C, а после того как содержание хлора в полимере составит 42%, температуру поднимают до 75°C с целью более полного завершения реакции.

В растворе четыреххлористого углерода хлорирование обычно производится при 45–55°C. Ускорение реакции происходит при освещении солнечным светом и светом, длина волны которого менее 4785 Å.

В зависимости от содержания хлора свойства полиэтилена значительно изменяются. По мере хлорирования уменьшается способность молекул полимера к кристаллизации, исчезает кристалличность и приобретаются каучукоподобные свойства. Уже при содержании 25–40% хлора получают мягкие, каучукоподобные продукты, по свойствам напоминающие пластифицированный поливинилхлорид. Минимальная прочность на растяжение наблюдается при содержании 35–38% хлора. С увеличением содержания хлора в полимере выше 40% постепенно исчезает эластичность и появляется твердость; при этом возрастает предел прочности при растяжении и повышается температура размягчения. Это объясняется возрастанием полярности молекул и увеличением физического взаимодействия между ними.

Инфракрасный анализ хлорированного полиэтилена показал, что при содержании хлора менее 35% в полимере содержатся группы $-\text{CH}_2-$ и $-\text{CHCl}-$, в пределах 35–65% – группы $-\text{CH}_2-$, $-\text{CHCl}-$ и $-\text{CCl}_2-$, а при большем содержании хлора метиленовых групп $-\text{CH}_2-$ в молекулах уже не наблюдается.

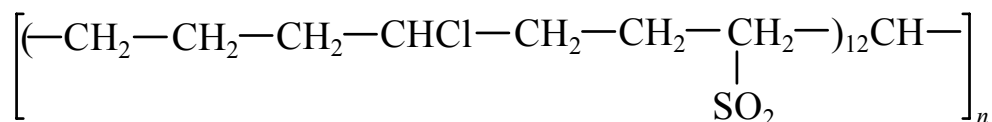
Свойства хлорированного полиэтилена зависят не только от содержания хлора, но и от метода хлорирования. Полиэтилен, хлорированный в суспензии, имеет более высокую температуру размягчения, большую твердость и меньшую растворимость по сравнению с полиэтиленом, хлорированным в растворе.

Нагревание хлорированного полиэтилена выше 190–200°C сопровождается отщеплением хлористого водорода и образованием в макромолекулах ненасыщенных звеньев. При длительном воздействии температуры происходит химическое соединение отдельных макромолекул друг с другом в результате раскрытия двойных связей, при этом теряются эластичность и растворимость полимера.

Частично хлорированный полиэтилен заменяет сильно пластифицированный поливинилхлорид в производстве электроизоляции, искусственной кожи, пленочных и листовых материалов.

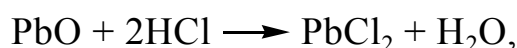
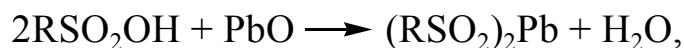
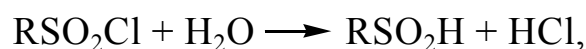
Сульфохлорированный полиэтилен. Сульфохлорированный полиэтилен получают обработкой полиэтилена либо газообразными сернистым ангидридом и хлором, либо хлористым сульфуром в присутствии катализатора. В зависимости от типа полиэтилена и глубины сульфохлорирования можно получать разнообразные продукты.

Промышленное применение в США нашел сульфохлорированный полиэтилен «гипалон» (или «хайпалон»), содержащий до 1,7% серы и до 29% хлора, следующего строения:



Процесс сульфохлорирования полиэтилена аналогичен процессу, используемому для сульфохлорирования низкомолекулярных веществ. Полученный полимер имеет плотность 1,1 г/см³ и является мягким каучукоподобным материалом, обладающим низкой прочностью, растворимостью в ароматических и хлорированных углеводородах и способностью вулканизоваться аминами, солями, оксидами ди- и поливалентных металлов и пероксидами. В качестве вулканизирующих агентов практическое применение нашли оксиды свинца и магния.

Процесс вулканизации гипалона оксидом свинца может быть представлен следующими уравнениями:



где R – полимерная молекула.

При вулканизации происходит связывание цепочек полимера свинцовыми мостиками по месту сульфоновых групп. Присутствие воды является обязательным, а скорость вулканизации возрастает, если этот процесс проводится при нагревании паром или горячим воздухом.

Обычно на 100 мас. ч. сульфохлорированного полиэтилена добавляется 10–50 мас. ч. оксида металла, 2–10 мас. ч. органической кислоты (например, стеариновой или абиетиновой) и 0,25–3,0 мас. ч. ускорителя реакции вулканизации. Хотя роль органической кислоты до настоящего времени точно не установлена, полагают, что при взаимодействии ее с оксидом металла образуется соль и выделяется вода, необходимая для гидролиза хлорсульфоновых групп:



Ускорителями реакции являются серосодержащие вещества: меркаптобензтиазол, бензтиазолдисульфид, дипентаметилендиурамтетрасульфид и др. Вулканизация производится при 125–160°C.

Отличительной чертой вулканизованного сульфохлорированного полиэтилена является высокая химическая стойкость. Так, он противостоит действию аммиака, брома, хлора, иода, 88%-ного пероксида водорода, 70%-ной азотной, 95%-ной серной, концентрированной соляной, хлорацетоуксусной и хромовой кислот, гипохлорита кальция и двуххромовокислого калия, хлористой меди и 40%-ного формалина. Для химически стойких покрытий применяют обычные смеси с неактивными наполнителями, такими как сажа и барит.

Теплостойкость гипалона при длительном нагревании не превышает 120°C, но несколько часов он может работать при 180–200°C. Гипалон является кислородо- и озоностойким эластомером, выдерживающим без разрушения воздействие воздуха, содержащего до 2% озона.

Смесь 50% гипалона с другими эластомерами показывает хорошую озоностойкость при обычных концентрациях озона в воздухе.

2.1.5. Некоторые аспекты применения полиэтилена

Комплекс физико-механических, химических и диэлектрических свойств полиэтилена позволяет широко применять этот материал во многих отраслях промышленности (кабельной, радиотехнической, химической, легкой, медицине и др.). Из полиэтилена изготавливают изоляцию электрических проводов, трубы, пленки, нити, защитные покрытия, формованные изделия различных типов, пенопласты.

Волокна. В настоящее время полиолефиновые волокна получают, главным образом, из полиэтилена высокой плотности и полипропилена.

Полиэтиленовое волокно непригодно для изготовления обычных тканей вследствие низкой температуры размягчения, тенденции к усадке, склонности к фотоокислению. Но низкая плотность, хорошие электроизоляционные свойства, водостойкость и сопротивление поражению молью, микроорганизмами и насекомыми привлекают интерес производителей к изготовлению технических тканей.

Пенопласты. Одной из интересных областей применения полиэтилена является приготовление пенопластов для электроизоляционных целей, а также листовых пенопластов. Электроизоляция

кабеля из пенополиэтилена имеет более низкую диэлектрическую проницаемость, чем монолитная.

Из полиэтилена высокой плотности удалось получить пенопласты, характеризующиеся малой плотностью и высокой механической прочностью. Это влагонепроницаемые, стойкие к химическим реагентам материалы. Звукоизоляционные плиты из них не подвергаются воздействию плесени и бактерий.

Диаметр ячеек пенополиэтилена может достигать 0,1–10,0 мм. Величина ячеек зависит от пенообразователя, а также от метода и условий получения.

Пенополиэтилен, содержащий до 50% газа (по объему), пригоден для изоляции кабелей связи.

Изоляция электрических проводов. Высокие диэлектрические свойства полиэтилена и его смесей с полиизобутиленом, малая проницаемость для паров воды позволяют широко использовать его для изоляции электропроводов и кабелей, применяемых в различных средствах связи (телефонной, телеграфной) и сигнальных устройствах, системах диспетчерского телеуправления, высокочастотных установках в технике высокого напряжения, для обмотки проводов двигателей, работающих в воде, а также для изоляции подводных и коаксиальных кабелей.

2.2. Технология производства, свойства и применение полипропилена

Полипропилен (ПП) получается полимеризацией пропилена в присутствии металлоорганических катализаторов. Он отличается более высокой температурой плавления, чем полиэтилен, химической стойкостью, водостойкостью.

Основные показатели: температура плавления ($T_{пл}$) – 165–170°C, температура хрупкости ($T_{хр}$) – от 0 до –15°C, твердость по Бринеллю – 59–64 МПа, усадка при литье – 1,0–2,5%, максимальная рабочая температура – 120–140°C.

Наибольший практический интерес представляет полипропилен с молекулярной массой 80 000–200 000 и содержанием изотактической части 80–95%.

Все изделия из полипропилена не только выдерживают кипячение, но могут подвергаться стерилизации паром без каких-либо изменений их формы или механических свойств. Полипропилен – химически стойкий материал. Заметное воздействие оказывают на него только сильные окислители – хлорсульфоновая кислота, дымящая азотная кислота, галоиды, олеум. Концентрированная 58%-ная серная кислота и 30%-ный пероксид водорода при комнатной температуре оказывают незначительное действие. Продолжительный контакт с этими реагентами при 60°C и выше приводит к деструкции полипропилена.

В органических растворителях полипропилен при комнатной температуре незначительно набухает. Выше 100°C он начинает растворяться в ароматических растворителях, таких как бензол, толуол.

Полипропилен более чувствителен к действию кислорода, особенно при повышенных температурах, поэтому он более склонен к старению по сравнению с полиэтиленом и его сополимерами.

Полипропилен перерабатывается всеми видами переработки термопластичных материалов. Базовые марки полипропилена следующие: 02П, 03П, 04П, 04П000, 05П, 05П000, 06П. Цифры перед буквой «П» обозначают порядковый номер, а после буквы «П» – номер рецептуры для окрашивания полипропилена, П – полипропилен.

Кроме того, выпускаются полипропилен и блок-сополимер пропилена с этиленом следующих марок: полипропилен: 21007, 21012, 21015, 21020, 21030, 21050, 21060, 21090, 21100, 21130, 21180, 21230; блок-сополимер пропилена с этиленом: 22007, 22015, 22030. Первая цифра указывает, что процесс полимеризации протекает на комплексных металлоорганических катализаторах. Вторая цифра относится к материалу (1 – полипропилен, 2 – блок-сополимер). Три следующие цифры – десятикратное значение показателя текучести расплава (ПТР). Полипропилен горит светящимся, а у основания синеватым пламенем с подтеканием полимера. Запах жженой резины или горящего сургуча.

2.2.1. Производство полипропилена

По одному из известных способов промышленного получения полипропилена процесс осуществляют по схеме (рис. 2.12).

Катализаторный комплекс $TiCl_3 \cdot Al(C_2H_5)_2Cl$ (соотношение 1 : 3) готовят в аппарате 1 путем смешения суспензии $TiCl_3$ и 5%-ного раствора $Al(C_2H_5)_2Cl$ в бензине и доведения его

до определенной концентрации добавлением бензина и непрерывно подают в реактор 2, куда поступает также жидкий пропилен, бензин и водород. В реакторе поддерживается температура 70–80°C и давление 1 МПа (рис. 2.12).

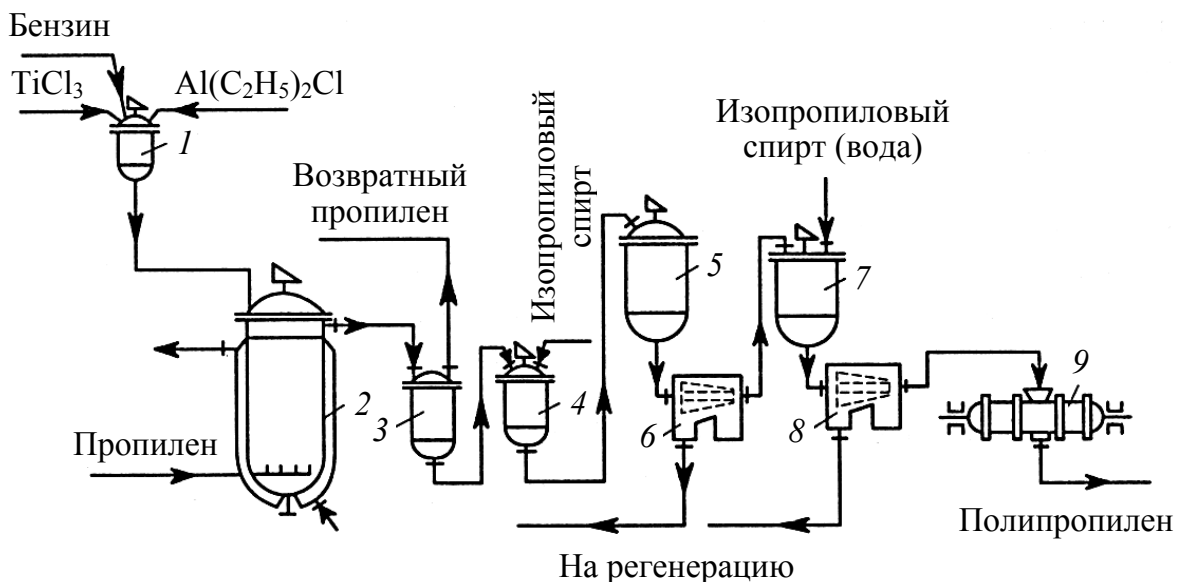


Рис. 2.12. Схема производства полипропилена при низком давлении в присутствии треххлористого титана и диэтилалюминийхлорида:
1 – смеситель; 2 – реактор; 3 – газоотделитель; 4 – аппарат для разложения катализатора; 5 – сборник суспензии; 6, 8 – центрифуги;
7 – аппарат для промывки; 9 – сушилка

При нахождении реакционной смеси в реакторе в течение 6 ч конверсия пропилена достигает 98%. Ниже приведены соотношения компонентов в смеси, мас. ч.:

Пропилен	100
Катализатор $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl} : \text{TiCl} = 3 : 1$	9
Бензин	225

Реактор снабжен мешалкой и рубашкой для нагревания и охлаждения. Снизу в реактор подается пропилен в виде смеси свежего и возвратного газа, а образующаяся суспензия ПП в бензине вместе с непрореагировавшим пропиленом непрерывно передается в газоотделитель 3. В газоотделителе при снижении давления пропилен выделяется из раствора в бензине и возвращается вновь в цикл, а суспензию разбавляют бензином до соотношения полимер : бензин = 1 : 10,

переводят в аппарат 4 для разложения катализатора при 50–60°C добавлением смеси изопропилового спирта с бензином (25 : 75) и собирают в сборнике суспензии 5. В центрифуге 6 проводится отделение растворителя, а в аппарате 7 – промывка пасты полимера изопропиловым спиртом и водой при 40–50°C. После фильтрования суспензии на центрифуге 8 паста полимера подается на сушку в вакуум-гребковую сушилку 9. Сушка происходит при температуре 95°C до влажности 0,1%. Сухой порошок ПП поступает в отделение окончательной обработки на стабилизацию и гранулирование.

Наиболее целесообразным является процесс получения ПП, содержащего наименьшее количество атактической части – менее 8% (с наибольшим содержанием изотактического полимера), которая должна быть отделена при промывке, так как заметно ухудшает физико-механические свойства ПП. Отмывка полимера от остатков катализатора в рассмотренном процессе производится смесями изопропилового спирта с бензином и изопропилового спирта с водой. Содержание золы в ПП должно быть менее 0,02 мас. %.

2.2.2. Некоторые аспекты применения полипропилена

Композиции полипропилена с повышенной морозостойкостью, получаемые на основе полипропилена, полиизобутилена, бутилкаучука, этиленпропиленового каучука и других добавок, применяются для изготовления различных технических деталей и изделий.

В зависимости от свойств базовых марок, вида и количества каучука выпускаются следующие марки композиции: МПП 03-01, МПП 03-04, МПП 03-06, МПП 03-08, МПП 04-01, МПП 04-04, МПП 04-06, МПП 04-08, МПП 05-01, МПП 05-04, МПП 05-06, МПП 05-08.

Обозначение композиции: МПП – морозостойкий полипропилен; первые две цифры – порядковый номер базовой марки полипропилена, третья и четвертая цифры, написанные после дефиса, – вид добавляемого каучука; T_{xp} – от 40 до –50°C.

На основе полипропилена выпускаются композиции с повышенной теплостойкостью, содержащие полипропилен, асбест и другие добавки. Применяются они для изготовления методом литья под давлением изделий технического назначения, к которым предъявляются требования повышенной теплостойкости.

Термостабилизированные морозостойкие композиции полипропилена получают смешением полипропилена с полиизобутиленом

или этиленпропиленовым каучуком, стабилизаторами и другими добавками. Композиции предназначены для изоляции жил проводов и кабелей.

Изопропилен светотехнический гранулированный получают на основе базовых марок полипропилена и других добавок. Используется он для изготовления экструзией и литьем под давлением рассеивателей светильников, отражателей и других изделий.

В полипропилен можно вводить наполнители. При наполнении полипропилена 20–92% летучей золы повышается механическая прочность, сопротивление истиранию и стойкость к действию кислот и щелочей. Из такого материала изготавливаются напольные покрытия, кровля, канализационные трубы, а также детали для автомобилестроения. Применяются такие материалы также для звукопоглощающих напольных и автомобильных покрытий. Для напольных покрытий используется также материал, содержащий 70–90% летучей золы и 30–10% акриловых смол. В производстве звукопоглощающих покрытий для легковых автомобилей пригодны композиции, состоящие из 40–80% летучей золы, 0–20% асфальта, 0,5–5,0% тяжелого масла и других добавок. Следует отметить, что кремниевая летучая зола служит также наполнителем фенольных и поливинилхлоридных пластиков, а также резин.

Применение микросфер в качестве наполнителей винильных полимеров, в том числе и ПП, дублируемых полиэфирными тканями, позволяет повысить их огнестойкость. Изоляционные ленты из такого материала используются для обмотки электрических кабелей высокого напряжения, которые работоспособны даже при непосредственном воздействии пламени (температура до 980°C). Это объясняется тем, что при высокой температуре из микросфер выделяется диоксид углерода, который тормозит процессы окисления. Из такого материала изготавливают также защитную одежду (для сталеваров, сварщиков и т. п.), термические экраны и другие изделия. Из винильных полимеров, которые содержат микросферы, получают застывшие и жидкие композиции для звукоизоляции машин и оборудования. Так, наполнение кожуха дробилки композицией из жидкой смолы и микросфер обеспечивает снижение шума работающей дробилки с 95–100 до 90 дБ. Микросферы используют также в производстве шпатлевок на основе винильных смол.

Из полипропилена могут быть изготовлены предметы домашнего обихода, предметы санитарии и ухода за больными, требующие

стерилизации, игрушки, каблуки дамских туфель, ручки ножей, вилок, щеток, сосуды с двойными стенками для горячих и холодных напитков, различная кухонная утварь – тазы, ведра, кувшины, корзины для белья и овощей и др. Полипропилен также применяется для изготовления уличной мебели, столов, стульев.

При ориентации заготовок из наполненных смесей полипропилена получают пленки с шероховатой поверхностью, используемые в качестве материала для чертежно-графических работ.

Из полипропилена можно изготавливать упаковочную тару для пищевой, парфюмерной и фармацевтической промышленности; бутылки, флаконы, тубики, контейнеры. Кроме того, для упаковки консервированной продукции широко применяются комбинированные материалы на основе полимеров и алюминиевой фольги. Это позволяет значительно увеличить выпуск продукции в прогрессивной упаковке, заменяющей тару из дефицитных материалов – жести и стекла.

Так же как и полиэтилен НД, полипропилен пригоден для изготовления труб, фитингов и другой арматуры. Сочетание красивого внешнего вида, прочности и легкости делает полипропилен весьма перспективным для изготовления мебели – секционных универсальных полок, книжных шкафов, цельноформованных стульев, кресел. Полипропилен находит применение в текстильном машиностроении (бобины, шпули, нитеразделители, веретена).

Из полипропилена могут быть изготовлены отдельные узлы вентиляционных систем, стиральных машин и различных электроприборов.

Применение полипропилена, наполненного алюминиевыми хлопьями, сажей и углеродными волокнами, обеспечивает конструкции гибкость элементов и их защиту от электромагнитного излучения при меньшей массе этих элементов по сравнению с металлическими. Расширяется использование электропроводящих и полупроводниковых композиций на основе ПП в кабельной, электротехнической и других отраслях промышленности. В автомобильной и мебельной промышленности применяют композиции на основе ПП с повышенной жесткостью и ударной прочностью.

В области потребления ПП важной проблемой является рациональное использование полимера. Благодаря своим уникальным физико-механическим свойствам, чистоте, высокой тепло- и химической стойкости, низкой влаго- и газопроницаемости полипропилен

очень востребован в медицинской промышленности, в качестве упаковочного материала в пищевой промышленности и торговле, в производстве изделий бытового назначения. Разработаны способы изготовления мягких контейнеров, транспортной тары для химической продукции. В то же время большое количество ПП ежегодно расходуется на изготовление сеновязального шпагата, тогда как для этой цели могут быть использованы более дешевые и доступные материалы.

В настоящее время практический интерес представляет применение наполненных многотоннажных полимеров отходами резинотехнической промышленности. Использование резинопластиков обеспечивает не только экономию ценного сырья, но и улучшение физико-механических свойств изделий из них. Оптимальное содержание наполнителя составляет 20–40%. Введение в ПП 20–40% резинового порошка существенно ускоряет процесс кристаллизации полимера благодаря зародышеобразующему действию высокодисперсных частиц наполнителя. Степень кристалличности полимера при этом заметно уменьшается, что способствует снижению хрупкости изделий.

Полипропилен широко используется для изготовления пленки и волокна. Ориентированная полипропиленовая пленка может применяться для упаковки хлебобулочных изделий, мясных полуфабрикатов, птицы, грампластинок, текстильных товаров, игрушек. Такая полипропиленовая пленка дает усадку при нагревании, в результате которой она плотно прилегает к упакованному продукту, точно повторяя его форму. Волокно из полипропилена так же прочно и стойко к действию агрессивных сред, как и волокно из полиэтилена, но рабочие температуры полипропиленового волокна выше почти на 30°C. По морозостойкости полипропиленовое волокно незначительно уступает полиэтиленовому.

Основным недостатком полипропиленового волокна и других изделий из него является недостаточная стойкость к воздействию солнечного света (ультрафиолетовых лучей). Для устранения этого недостатка полипропилен нуждается в особо эффективных стабилизаторах.

Из полипропиленового волокна изготавливают прочные, стойкие к истиранию ткани. Они удобны в эксплуатации, приятны на ощупь, стойки к выцветанию, отличаются хорошими теплоизоляционными свойствами. Широкое применение могут получить отделочные, декоративные ткани для обивки мебели, фильтровальные и

другие ткани. Канатно-веревочные изделия из полипропилена характеризуются высокой прочностью, легкостью, плавучестью и стойкостью к гниению.

Листовой стеклотермопласт повышенной формуемости. Листовые стеклотермопласты (ЛСТП) – это чаще всего жесткие и реже гибкие полуфабрикаты, способные при нагревании и приложении давления перерабатываться в крупногабаритные детали высокопроизводительным методом скоростного прессования, штамповки и механо пневмоформования.

При изготовлении ЛСТП в качестве армирующего наполнителя используют клеенные и иглопробивные стекломаты, а также рубленые стекложгуты, а в качестве связующего – известные термопласты общетехнического и конструкционного назначения. Полиолефины (полиэтилен, полипропилен и их смеси) нашли наибольшее применение в качестве термопластичной матрицы.

Американской фирмой разработан материал «аздель», представляющий собой полипропилен (ПП), армированный хаотически распределенным на плоскости стекловолокном. Материал изготавливается непрерывным способом в виде жестких листов шириной около 1,3 м с использованием нескольких слоев специальных иглопробивных стекломатов, которые совмещаются со слоями расплава ПП, экструдированными через многощелевые насадки экструдеров.

Композиционный материал (полиэтилен + полипропилен, модифицированный различными каучуками). Перспективным способом получения полимерных материалов с улучшенными свойствами является введение в полиолефиновые композиции небольших количеств эластомеров (бутадиенстирольный, бутадиеннитрильный и бутилкаучук).

При введении в полиэтилен высокого давления 5–10 мас. ч. полипропилена его прочность увеличивается примерно в 2 раза, а относительное удлинение при разрыве уменьшается на 20–30%. Добавление в композицию эластомеров способствует значительному повышению эластичности образцов. При этом наибольшей эластичностью обладает композиция, содержащая 5 мас. ч. каучуков.

При совместном введении в композиции полиэтилен + полипропилен эластомеров и селена значительно увеличиваются их прочностные и деформационные показатели, а также теплостойкость и стойкость к растрескиванию.

При введении в композиции полиэтилен + полипропилен смесей каучуков вместе с антиоксидантом (селеном) максимальная прочность достигается при содержании 0,1–0,3 мас. ч. селена.

Перспективным направлением модифицирования полимеров, в том числе полиолефинов, является их легирование – введение небольших, как правило, термодинамически несовместимых с полимером добавок (низкомолекулярных, олигомерных, полимерных), значительно влияющих на свойства полимеров. При этом легирующие добавки обеспечивают не только структурное, но и химическое модифицирование полимеров. Легирующие добавки вводят в полимеры как до, так и в процессе их переработки (композиционное легирование). Легирование полимеров непосредственно на стадии их синтеза (полимеризационное легирование) предусматривает использование в процессе синтеза полимеров небольших добавок другой химической природы, находящихся в несвязанном виде или входящих в состав полимера. Возможно также легирование полимеров в процессе синтеза методом поликонденсации.

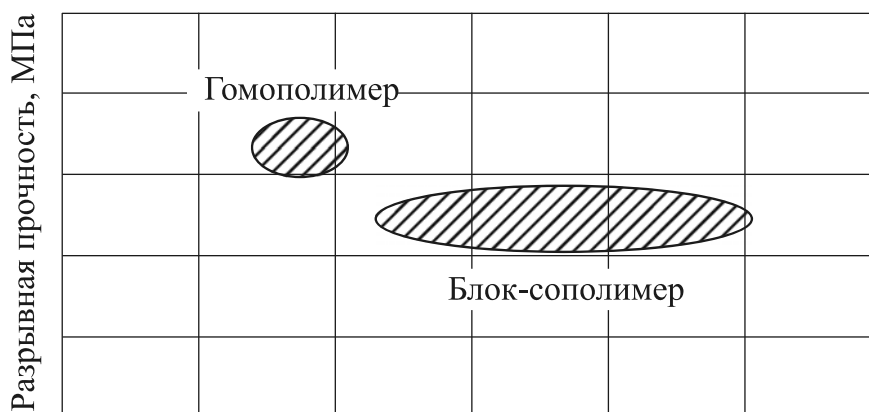
Полимеризационное легирование полимеров, главным образом полиэтилена (ПЭ) и ПВХ, осуществляется химически активными силанами и полисилоксанами, а также фосфор- и серосодержащими соединениями, выполняющими в процессе полимеризации функции сомономеров, агентов передачи (обрыва) и сшивания цепей. Высокая активность этих соединений по отношению к винилхлориду и этилену обуславливает химическое связывание даже малых добавок соединений и образование продуктов с сетчатой структурой и повышенной тепло- и термостойкостью.

Легирование полимеров путем введения небольшого количества несовместимых с ними порошкообразных и волокнистых материалов (металлов, оксидов металлов, стеклянных, углеродных, синтетических волокон, асбеста, сажи, талька и др.), помимо экономии полимерных материалов, позволяет получать изделия со специфическим комплексом свойств – прочностью, электропроводностью, негорючестью и др.

Композиционное наполнение полимеров имеет ряд недостатков, к которым, в частности, относится трудоемкость предварительной обработки наполнителя, например аппретирование, для улучшения его совместимости с полимером. Новый перспективный способ – полимеризационное наполнение предусматривает формирование наполненной композиции в процессе синтеза полимера. В случае полиолефинов процесс протекает в присутствии металлокомплексных

катализаторов, предварительно закрепленных на поверхности наполнителя, в результате чего его частицы оказываются покрытыми слоем полимера. Таким образом, при равномерном распределении наполнителя может быть достигнута высокая степень наполнения (больше 90%), т. е. практически осуществляется наполнение минерального компонента полимером.

Изотактический полипропилен с этиленом. Сополимеризация изотактического полипропилена, прежде всего с этиленом, проводится с давних пор и часто используется для получения пленок. В некоторых случаях на первой стадии осуществляется полимеризация изотактического полипропилена, а затем, используя те же катализаторы, выполняется полимеризация некристаллического каучукоподобного статистического этиленпропиленового сополимера. Можно также сначала проводить полимеризацию кристаллического сополимера изотактического полипропилена в присутствии небольших количеств этилена, а затем создать каучукоподобный блок-сополимер с более высоким содержанием этилена. В этом случае сополимер представляет собой двухфазную систему с частично кристаллической матрицей из изотактического полипропилена, свойства которого зависят от размера фракции этиленпропиленового каучука. Следует отметить значительное возрастание ударной прочности этого сополимера при увеличении этиленпропиленовой составляющей. На рис. 2.13 приведены данные, позволяющие провести сравнение разрывной и ударной прочности гомополимеров изотактического полипропилена и сополимеров ударопрочного полипропилена.



Ударная прочность по Изоду (испытание с надрезом), Дж/м

Рис. 2.13. Сравнение механических свойств гомополимеров изотактического полипропилена и этиленпропиленовых ударопрочных блок-сополимеров

В патентной литературе описан синтез и свойства привитых сополимеров, в которых изотактический полипропилен выращивался на скелете этиленпропиленового сополимера. Этот материал рекомендован для повышения совместимости смесей изотактического полипропилена и этиленпропиленового каучука.

Изотактический полипропилен с другими мономерами. В последние годы были синтезированы статистические сополимеры изотактического полипропилена с пентеном-1. Показано, что сополимеры с малым содержанием пентена-1 имеют более низкие плотности и значения модуля жесткости по сравнению с гомополимером изотактического полипропилена. Также было установлено уменьшение степени кристалличности, скорости кристаллизации и возрастание ударной прочности при увеличении содержания пентена-1.

Причем прозрачность сополимерной пленки оказалась существенно выше по сравнению с пленкой из изотактического полипропилена.

В последние годы получены также сополимеры изотактического полипропилена с бутеном-1 и октеном-1, содержащие от 1 до 10% этих веществ.

Так, синдиотактический пропилен с бутеном-1, синтезированный с помощью циркониевых металлоценовых катализаторов, имеет кристаллическую структуру в достаточно широком диапазоне сомономерного состава. В результате кристаллизации этих сополимеров образуются структуры, промежуточные между синдиотактическим полипропиленом и синдиотактическим полибутеном-1. Вполне очевидно, что в элементарные кристаллические ячейки обоих гомополимеров входят две мономерные единицы – пропилен и бутен-1.

Важно отметить, что смешиваемость полиолефиновых гомополимеров затруднена.

Некоторые физико-химические свойства ряда полиолефинов приведены в табл. 2.5.

Таблица 2.5

Физико-механические свойства полиолефинов

Свойства	ПЭВД	ПЭСД	ПЭНД	ПП	СЭП	ПБ	ПМП
Молекулярная масса $M \cdot 10^{-4}$	1,9–4,8	4–7	7–35	8–20	10–30	20–30	5,0–6,5
Разветвленность, число CH_3 -групп на 1000 атомов С	20–30	1,5–2,5	3–7	–	–	–	–

Окончание табл. 2.5

Свойства	ПЭВД	ПЭСД	ПЭНД	ПП	СЭП	ПБ	ПМП
Плотность, кг/м ³	918–935	960–970	945–955	890–910	930–945	910	830
Степень кристалличности, %	55–65	85–95	75–85	80–95	55–75	50–55	40–60
Показатель текучести расплава, г/10 мин	0,2–20,0	0,1–10,0	0,1–12,0	0,7–7,0	0,05–6,0	–	0,2–15,0
Разрушающее напряжение, МПа:							
– при растяжении	12–16	25–38	22–32	28–40	22–32	25–30	28–30
– изгибе	12–17	25–40	20–35	90–120	17–20	–	–
Относительное удлинение при разрыве, %	150–600	200–800	400–800	150–600	600–900	300–360	5–20
Ударная вязкость, кДж/м ²	Образец не ломается			80	Образец не ломается	8–12	
Твердость по Бринеллю, МПа	15–25	55–65	45–60	60–65	40–50	–	90–110
Водопоглощение, %	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Температура размягчения по Вика, °С	–	–	–	145–150	–	113–115	160–180
Температура плавления, °С	105–115	130–135	125–130	160–170	120–125	124–126	235–240
Морозостойкость, °С	–70	–70	–70	От –10 до –15	–70	–25	–
Удельная теплоемкость, кДж/(кг · К)	2,09–2,85	2,3–2,7	2,3–2,7	1,87–2,09	1,87–2,40	2,09	2,09–2,70
Коэффициент теплопроводности, Вт/(м · К)	0,20–0,33	0,22–0,35	0,22–0,35	0,13–0,22	0,20–0,25	0,18–0,22	0,20–0,22
Коэффициент термического расширения от 0 до 100°С, 1/°С:							
– линейный $\alpha \cdot 10^4$	2,2–5,5	–	2,5–4,0	0,7–1,1	–	–	1,2
– объемный $\beta \cdot 10^4$	6,7–16,5	–	6,5–17,0	4,8–6,0	–	–	–
Диэлектрическая проницаемость при 10 ⁶ Гц	2,2–2,3	2,2–2,3	2,2–2,4	2,1–2,3	2,2–2,3	2,2–2,5	2,1–2,2
Тангенс угла диэлектрических потерь при 10 ⁶ Гц	$2 \cdot 10^{-4}$ – $3 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$ – $3 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$ – $5 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$ – $5 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$ – $6 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$ – $7 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$ – $4 \cdot 10^{-4}$
Удельное электрическое сопротивление:							
– поверхностное, Ом	$4 \cdot 10^{14}$	$4 \cdot 10^{14}$	$4 \cdot 10^{14}$	–	–	–	–
– объемное, Ом · м	10^{15}	10^{15}	10^{15}	10^{14} – 10^{15}	10^{15}	10^{16} – 10^{15}	10^{16} – 10^{15}
Электрическая прочность, МВ/м	45–60	45–60	45–60	30–32	–	–	35

Перспективы. Изучение полиолефиновых сополимеров и их смесей – развивающаяся область знаний. Получено достаточно много интересных сведений о различных сополимерах, но общая картина остается не совсем ясной. То же самое можно сказать о полиолефиновых смесях, об их смешиваемости и свойствах. Разумеется, в недрах промышленных компаний об этих материалах известно больше, чем в открытой печати. Однако в будущем наши знания в этих областях, несомненно, станут полнее.

Мы знаем, что введение второго мономера или внедрение тактических неоднородностей в полиэтилен или изотактический полипропилен разрушает кристаллические области. В полиэтилене кристаллическая фаза стремится трансформироваться из орторомбической в гексагональную. Наблюдается тенденция к превращению кристаллической фазы изотактического полипропилена из моноклинной формы в мезоморфную. Олефиновые сополимеры в некоторых случаях приобретают свойства эластомеров.

Так, расплавы изотактического полипропилена не смешиваются с расплавами полиэтилена или синдиотактического полипропилена. Однако они частично смешиваемы с изотактическим полибутеном-1 и различными сополимерами этилена. Для целенаправленного регулирования свойств материалов на основе полиолефинов нужны научные основы, которые будут созданы в процессе дальнейших исследований этих полимеров.

2.3. Полибутилены

Относительно низкомолекулярные полибутилены получают полимеризацией *n*-бутиленов, выделяемых при крекинге нефтяных фракций или при дегидрировании бутана. Сырье, представляющее собой нефтезаводской газ, который содержит известное количество углеводородов C_3 и C_5 , подвергают предварительному охлаждению. После этого в него вводят суспензию безводного хлористого алюминия (содержащего небольшое количество хлористого водорода в качестве активатора), в результате быстро происходит экзотермическая полимеризация. Варьируя температуру, получают различные низкомолекулярные продукты. Вязкие жидкости насыщенного характера имеют молекулярную массу примерно 300–1500 и плотность 0,83–0,89 г/см³. Они используются в качестве компонентов

компаундов для заливок, теплоизоляционных и звукоизоляционных мастик, шпатлевок, замазок и клеев, клеящих при приложении давления, в производстве чертежной кальки, в качестве диэлектрика для конденсаторов, в виде смазки при волочении и прокатке алюминия.

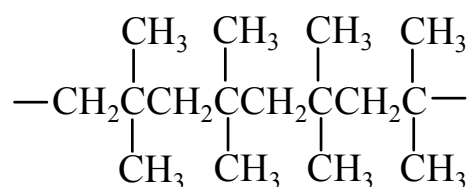
Большая часть ранних работ по низкотемпературной полимеризации олефинов с катализаторами Фриделя – Крафтса была выполнена без промоторов (сокатализаторов). Однако в настоящее время известно, что без промоторов при низких температурах в присутствии катализаторов Фриделя – Крафтса олефины не полимеризуются. Так называемая непромотированная реакция протекает только в присутствии следов влаги или других промоторов, которые не подвергались специальной сушке или очистке. В последние годы из α -олефинов впервые удалось получить высокомолекулярные твердые полимеры, применив новые гетерогенные катализаторы.

В настоящее время большое значение имеют полимеры и сополимеры изобутилена (2-метилпропилена). Полиизобутилены («вистанекс», «изолен», «поливис», «оппанол В») впервые были разработаны в Германии (1936 г.). Их начали выпускать в промышленном масштабе в Европе в виде продуктов с молекулярной массой 15 000–200 000 и выше. Эти гомополимеры, имеющие консистенцию от вязких жидкостей до каучукоподобных твердых веществ, вырабатываются в сравнительно небольших количествах в США.

Для получения высокоочищенного изобутилена, необходимого для низкотемпературной полимеризации и сополимеризации, в Германии в первое время применяли способ дегидратации чистого изобутилового спирта над глиноземом при температуре около 400°C. В США изобутилен получают вместе с другими алкенами и родственными углеводородами крекингом нефтяных фракций. Этот способ в основном состоит в селективной гидратации изобутилена с образованием *трет*-бутилового спирта и последующей дегидратации его с получением олефина. Хотя таким путем получается изобутилен высокой степени чистоты, этот способ все же обладает определенными недостатками, главным из которых нужно считать интенсивное коррозионное действие разбавленной серной кислоты, применяемой для гидратации. Весьма эффективным способом является каталитическая деполимеризация гомополимеров C_8 изобутилена или его сополимеров с *n*-бутиленом. Таким образом, можно получать изобутилен со степенью чистоты выше 99%. В случае необходимости изобутилен может быть получен в промышленном масштабе

и дегидрированием с изомеризацией *n*-бутана из природного газа. Затем изобутилен очищают дробной перегонкой в вакууме. Мономер кипит при -7°C и имеет плотность при этой температуре $0,63 \text{ г/см}^3$.

В производстве высокомолекулярных полимеров изобутилена в качестве разбавителя используется жидкий этилен; полимеризация проводится при температуре от -80 до -100°C . Если необходимы низкомолекулярные полиизобутилены, применяемые как присадки, повышающие клейкость, то процесс проводится при более высоких температурах с другими разбавителями, например бутаном или пропаном. Полимер представляет собой насыщенный линейный продукт:



Гомополимеры изобутилена нельзя вулканизовать обычными способами из-за отсутствия в них функциональных групп. Однако им можно сообщить нерастворимость, если обработать хлористой серой и некоторыми другими веществами. Важно отметить, что они имеют низкую прочность при растяжении и легко крошатся.

Физические свойства полиизобутиленов постепенно изменяются с повышением молекулярной массы. Наиболее низкомолекулярные полимеры – это вязкие жидкости; с увеличением молекулярной массы вязкость жидкостей повышается, они превращаются в бальзамоподобную клейкую массу, и, наконец, образуются эластомерные твердые вещества.

Стабилизированные эластомеры довольно стойки к действию концентрированных кислот и щелочей. В отличие от натурального каучука полимеры сохраняют гибкость при -50°C и более устойчивы к действию озона и кислорода. Как и натуральный каучук, эти эластомеры при обработке на вальцах подвергаются деструкции с образованием продуктов меньшей молекулярной массы.

Эластомерные гомополимеры полиизобутилена не находят широкого применения, так как они склонны к текучести на холоду, ограничено совместимы и сравнительно мало устойчивы. Однако их используют в клеях и шпатлевочных составах, как усилители воска в покрытиях для бумаги и для аналогичных целей, где мягкость и ползучесть этих полимеров могут оказаться желательными и где

требуются адгезия и водонепроницаемость. Благодаря клейкости они находят применение в клеях и лентах для приклеивания с приложением давления.

Полимеры низкой вязкости используются для изменения вязкости и индекса вязкости смазочных масел. Ранее был разработан метод значительного повышения износостойкости и водостойкости кожи путем пропитки ее полиизобутиленом. Проведенные испытания показали, что при такой обработке сопротивление износу материала возрастает примерно на 80%, вдвое уменьшается водопоглощение и значительно снижается расход дубителей. Наиболее важным является применение изобутилена в качестве основного сомономера в производстве бутилкаучука.

Бутилкаучук. Дефицитность натурального каучука создала огромный спрос на синтетические эластомеры. К середине 1949 г. резиновая промышленность США израсходовала около 300 000 т бутилкаучука и выработала достаточное количество камер для автомобильных шин из него для снаряжения свыше 50 млн. автомашин.

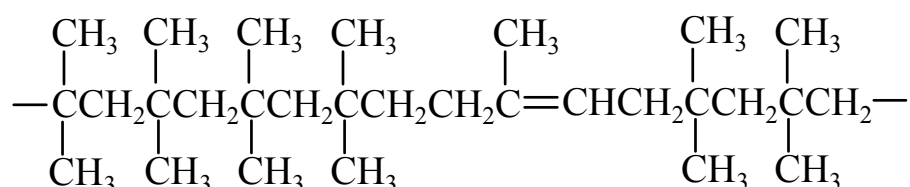
Огромный рост производства этого эластомера был вызван тем, что в одной из американских фирм в 50-е гг. прошлого века была открыта сополимеризация изобутилена с небольшими количествами бутадиена или изопрена (полиизобутилен не способен к вулканизации, однако сополимеры изобутилена с каким-либо диеном могут подвергаться вулканизации вследствие их ненасыщенного характера).

Итак, бутилкаучук получают в промышленности сополимеризацией изобутилена с небольшим количеством изопрена (1,5–4,5%). Оба мономера получают из газов крекинга нефти. Во время второй мировой войны изопрен получали в промышленном масштабе из скипидара. Разработан также процесс получения изопрена из дипентена, который в свою очередь легко получается из соединений, входящих в состав скипидара.

Изобутилен и изопрен смешивают в определенных соотношениях с инертным разбавителем (хлористым метилом), который служит для регулирования интенсивности реакции полимеризации и вместе с тем не растворяет полимер. Сырье, предварительно охлажденное приблизительно до -95°C , непрерывно подают в реакторы с мешалками и быстро смешивают с охлажденным раствором катализатора (хлористым алюминием в хлористом метиле); полимер образуется почти мгновенно. Температура реакции поддерживается приблизительно при -90°C или ниже. Полимер в виде очень мелких частиц

перетекает по переливной линии в аппарат большого объема с мешалкой, заполненный горячей водой. Непрореагировавшие компоненты сырья при этом испаряются и используются повторно. Для предотвращения агломерирования к суспензии полимера в горячей воде добавляют небольшое количество суспензии стеарата цинка, а для стабилизации полимера (т. е. для предотвращения его деструкции при последующей обработке и хранении) – антиоксидант. Смесь подвергают отпарке в вакууме и затем перекачивают в секцию конечной обработки, где полимер выделяют в виде крошки путем фильтрации через вибрационные сита. Крошку сушат в туннельной сушилке.

Часть структуры бутилкаучука может быть представлена следующим образом:



При введении небольшого количества ненасыщенных связей в цепь образуется эластомер, который можно вулканизовать серой, хотя он является почти насыщенным. В результате вулканизат бутилкаучука не обладает реакционной способностью, присущей высоконенасыщенному натуральному каучуку, поэтому он гораздо устойчивее к действию кислорода, озона, сильных кислот и некоторых солей металлов, вызывающих быстрое разрушение резиновых изделий из натурального каучука.

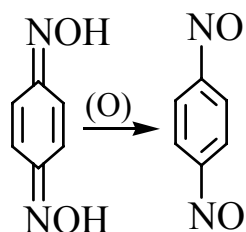
На рынок реализуются различные марки бутиленовых полимеров, причем все они являются сополимерами изобутилена и изопрена с различными степенями ненасыщенности и средними молекулярными массами. За рубежом выпускают полибутилен марки GR-I-50 с содержанием изопрена более 2% с достаточной скоростью вулканизации.

Плотность вулканизата при 25°C равна 0,93 г/см³, предел прочности при растяжении составляет примерно 20 МПа. Бутилкаучук имеет пределы молекулярных масс 40 000–80 000, но можно получить также каучук с молекулярной массой до 400 000. Бутилкаучук практически лишен запаха и вкуса и не ядовит. Хотя невулканизованный полимер обладает меньшей текучестью на холоду, чем полиизобутилен, он все же более склонен, чем натуральный каучук, к текучести под действием собственной массы.

Бутилкаучук смешивают с ингредиентами и вулканизуют тем же общим способом, что и натуральный каучук, однако необходимо соблюдать специальные меры предосторожности, обусловленные его низкой степенью ненасыщенности. В качестве наполнителя обычно используется сажа. Изделия из бутилкаучука можно вулканизовать в пресс-форме или при нагревании паром в автоклаве. Усиление сажей или другими наполнителями не увеличивает прочности при растяжении эластомера, однако возрастают сопротивление истиранию, разрастанию порезов, ударная вязкость и упругость.

Хотя современный бутилкаучук является вполне удовлетворительным материалом, его свойства можно в значительной мере улучшить, например термообработкой. Для этого сырую смесь бутилкаучука и сажи попеременно или одновременно нагревают и подвергают механической обработке до подготовки к вулканизации. В результате повышаются прочность при растяжении, сопротивление раздиру и истиранию и улучшается эластичность. Из-за низкой степени ненасыщенности число возможных поперечных связей в бутилкаучуке весьма ограничено, поэтому для его вулканизации за приемлемый промежуток времени необходимы более активные ускорители и более высокие температуры, чем для других эластомеров. Как и при вулканизации серой других эластомеров, для обеспечения высоких физико-механических свойств бутилкаучука следует добавлять оксиды металлов, например цинка. Важно отметить, что добавление жирной кислоты, как это требуется для натурального и бутадиенстирольного каучуков, излишне.

При необходимости бутилкаучук можно вулканизовать в отсутствие серы. При исследовании способов вулканизации установлено, что бутилкаучук быстро вулканизуется в присутствии окислителей азотистыми производными хинона, например *n*-хинондиоксимома и его сложными эфирами. Возможно, диоксим окисляется на первой стадии реакции вулканизации с образованием активного промежуточного продукта. Предполагают, что этот активный ингредиент – *n*-динитрозобензол, который образуется при изомеризации диоксима:



Хинондиоксид используют в количестве примерно 2% в расчете на полимер, при этом в качестве окислителя применяют оксиды свинца. В присутствии 4 мас. ч. диоксида свинца на 100 мас. ч. каучука активность хинондиоксида оказывается настолько значительной, что вулканизация протекает при комнатной температуре. Быстрая вулканизация имеет значение для работ по склеиванию, причем клей выпускается в виде двух отдельных растворов, смешиваемых перед употреблением.

Особые химические и физические свойства бутилкаучука обусловлены природой молекул полимера типа парафинов с малой степенью ненасыщенности, а также последовательным расположением метильных групп, связанных с плотноупакованными линейными цепями. Вулканизаты химически инертны и отличаются очень высокой газонепроницаемостью, что вызвано плотной упаковкой молекул. Поведение бутилкаучука в контакте с органическими растворителями напоминает поведение других углеводородных эластомеров. Вулканизаты набухают в углеводородных растворителях, особенно парафинового ряда. Полярные растворители оказывают незначительное влияние. Вулканизаты бутилкаучука не набухают в животных и растительных маслах.

При нагревании в окислительной атмосфере бутилкаучук размягчается, а такие эластомеры, как бутадиенстирольный и бутадиенакрилонитрильный каучуки, становятся хрупкими. Натуральный каучук сначала размягчается, но затем постепенно становится хрупким.

По большинству других физических свойств вулканизаты бутилкаучука близки к резине из натурального каучука. Листы из бутилкаучука и каучука гевеи мягкие, гибкие и эластичные. Однако при снятии растягивающего усилия резина из натурального каучука восстанавливает форму быстрее, чем резина из бутилкаучука. Упругий отскок непластифицированного бутилкаучука при комнатной температуре мал. При повышении температуры эластичность полимера возрастает и может даже стать одинаковой с эластичностью каучука гевеи. При понижении температуры бутилкаучук быстро приобретает жесткость. Бутилкаучук и натуральный каучук не нуждаются в усилителях для достижения высокой прочности при растяжении, чем они отличаются от бутадиенстирольного каучука. Ненаполненный вулканизат из бутилкаучука может иметь предел прочности до 31,5 МПа, тогда как бутадиенстирольный каучук без наполнителя обычно имеет предел прочности ниже (3,5 МПа).

Сопротивление бутилкаучука раздиру очень хорошее, причем полимер сохраняет это свойство при повышенных температурах и после длительного старения. Натуральный каучук обладает небольшим преимуществом по сравнению с бутилкаучуком в отношении сопротивления раздиру при комнатной температуре до старения, но он несомненно уступает бутилкаучуку после старения, так как бутилкаучук не подвергается кислородной деструкции. Поскольку молекулы бутилкаучука, который по существу является предельным углеводородом, неполярны, он обладает превосходными электрическими свойствами. Бутилкаучук устойчив также к действию воды, озона, атмосферных агентов, бактерий и грибков, поэтому вполне пригоден в качестве материала для электрической изоляции.

Уникальные свойства бутилкаучука, особенно способность не пропускать воздух (примерно в 10 раз больше, чем у натурального каучука), а также стойкость к различным видам старения и высокое сопротивление раздиру сразу же после появления его на рынке обеспечили применение его в качестве материала для шинных камер. Камеры из бутилкаучука оказались настолько хорошими, что в начале 1944 г. военные власти признали его единственным заменителем натурального каучука как материала для них. Из бутадиенстирольного каучука – другого доступного промышленного эластомера – невозможно было получать камеры с удовлетворительными свойствами.

Автомобильные камеры изготавливают следующим образом. Из смеси с сырым эластомером экструзией производят непрерывные трубки, которые затем разрезают на куски надлежащей длины; в эту трубку вставляют вентили и стыкуют концы трубки, образуя кольцо. Далее камеру надувают, придавая ей нужную форму, и вулканизируют в форме.

После того как начали выпускать бескамерные шины в крупном масштабе, перед исследователями была поставлена задача разработать новые виды применения бутилкаучука. В результате в настоящее время созданы шины на основе бутилкаучука, имеющие целый ряд преимуществ по сравнению с шинами из натурального каучука и других эластомеров: меньше путь пробега при торможении, более спокойная езда (шины из бутилкаучука не «визжат» при крутых поворотах), выше стойкость к действию озона.

Бутилкаучук используется для изготовления десятков других деталей современных автомобилей благодаря очень высокой стойкости к старению и деструкции под действием нагревания, охлаждения, солнечного света, атмосферы и химических реагентов. Из бутилкаучука

вырабатывают изоляцию для высоковольтных электрических кабелей, так как он весьма устойчив к действию коронных разрядов и озона, а также обладает высокой тепло-, морозо- и износостойкостью. Тракторные шины изготавливают из бутилкаучука в связи с малым износом протектора и большой устойчивостью против атмосферных агентов, растрескивания, порезов и раскалывания.

Помимо формованных изделий из бутилкаучука вырабатывают транспортные ленты и рукава для переливания концентрированных кислот. Его можно также каландровать, получая листы, применяемые для обкладки баков, труб и клапанов.

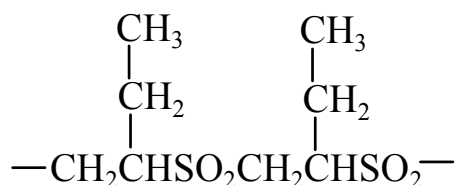
Для приготовления клеев и покрывных составов бутилкаучук растворяют в растворителях, содержащих бензин, добавляя небольшие количества ароматических углеводородов или хлорированных алифатических растворителей. Разработаны и водные дисперсии для применения в качестве клеев, а также для пропитки.

Бутилкаучук, модифицированный бромом (около 2,5%) реакцией в растворе, совмещается с натуральным каучуком и бутадиенстирольным каучуком, обладает высоким модулем упругости и хорошей адгезией к другим эластомерам и металлам (бромбутил). Бром, вероятно, присоединяется к некоторым двойным связям изопрена неупорядоченно. Скорость вулканизации при этом заметно возрастает.

Многие другие мономеры также дают сополимеры с изобутиленом, представляющие известную ценность. Пожалуй, наибольшего внимания заслуживают так называемые S-полимеры, получаемые низкотемпературной сополимеризацией изобутилена и стирола. Однако важно подчеркнуть, что ни один из многих сополимеров не приобрел такого широкого промышленного значения и крупномасштабного применения, как сополимер изобутилена с изопреном.

2.4. Полисульфоны

Давно известно, что двуокись серы реагирует с этиленовыми соединениями с образованием термопластичных смол, по физическим свойствам аналогичных некоторым пластикам, вырабатываемым в крупном масштабе. Полисульфоны представляют собой линейные полимеры, в которых реагенты обычно связаны в эквимольных количествах. Так, полимерная цепь, образующаяся из диоксида серы и бутена-1, имеет следующее строение:



Полисульфоновые смолы получают полимеризацией в эмульсии. Двуокись серы и этиленовый углеводород, например бутен-1, бутен-2, высшие алифатические олефины, циклоолефины или бутадиен, смешивают с водой, эмульгатором, например алкилсульфатом натрия, и инициатором. В качестве инициаторов можно применять самые разнообразные соединения, в том числе кислород, пероксид водорода и органические пероксиды. Вполне удовлетворительным катализатором оказался нитрат аммония, который к тому же значительно дешевле указанных выше веществ. Смесь перемешивают при 35–40°C в эмалированном автоклаве в течение 4–6 ч. Давление по мере протекания полимеризации падает от 6,3 атм примерно до 3 атм.

В случае бутена-1 степень конверсии составляет 95–100%. Получается жидкий латекс с концентрацией смолы около 35%, который коагулируют раствором сернокислого магния, отфильтровывают, промывают и сушат.

Полисульфоны чувствительны к нагреванию, но они могут быть стабилизированы. Полисульфон бутена-1 может быть выделен из латекса в виде тонкодисперсного белого порошка. Сухой порошок имеет кажущуюся плотность около 0,3 г/мл. Он растворим в растворителях и может быть использован для переработки в различные материалы (пленки, волокна) из растворов.

2.5. Темплен (поли-4-метил-1-пентен)

Темплен – новый полимер из класса полиолефинов. Является прекрасным диэлектриком и более легким материалом по сравнению с полиэтиленом и полипропиленом с плотностью 830 кг/м³, обладает повышенной теплостойкостью (до 200°C) и коэффициентом светопропускания до 90%.

Этот материал с успехом может быть использован для производства деталей электро-, радио- и сверхвысокочастотной техники, для изготовления дугостойкого и взрывозащищенного шахтного оборудования, деталей геологического оборудования. Химическая

стойкость и физиологическая инертность позволяют использовать темплен для изготовления медицинского и лабораторного оборудования, посуды, трубопроводов и упаковочной тары в молочной и пищевой промышленности и др. Темплен отличается высокой прочностью, прозрачностью, биологической инертностью.

Темплен устойчив к окислительной деструкции, термостоек, выдерживает многократную тепловую стерилизацию.

Выпускаются композиции с антикоррозионными добавками и термо- и светостабилизаторами.

2.6. Сведения по технике безопасности при производстве олефинов

При получении полиолефинов применяют горючие и взрывоопасные вещества: газы (этилен и пропилен), жидкости (α -бутилен, 4-метилпентен-1, гексан, гептан, бензин, изопропиловый спирт), различные пероксиды (пероксиды лаурилы, *трет*-бутила и др.) и алюминийорганические соединения (триэтил- и триизобутилалюминий, диэтилалюминийхлорид и т. д.) (табл. 2.6).

Таблица 2.6

Технические свойства мономеров и полиолефинов

Свойства	Этилен	Пропилен	α -Бутилен	4-Метилпентен-1	ПЭНД	ПП
Молекулярная масса	28,05	42,08	56,11	84,16	70 000–350 000	30 000–500 000
Температура, °С:						
– плавления	–169,2	–185,2	–185,3	–	125–130	160–170
– кипения	–103,8	–47,7	–6,25	56,3	417	890
– самовоспламенения	540	410	384	–	–	–
Предельно допустимая концентрация в воздухе производственных помещений, мг/м ³	50	500	–	–	–	–
Пределы взрываемости в смеси с воздухом, об. %	3–32	2,2–10,3	1,6–9,4	–	45*	12,6*

* Нижний предел взрываемости пыли, г/м³.

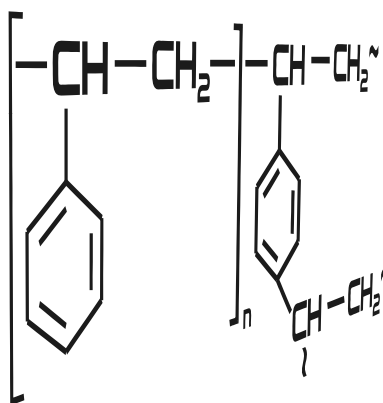
Технологические установки рассчитаны на работу при повышенном или высоком давлении (0,15–300 МПа), а также на нагревание компонентов от умеренных до высоких температур (50–280°C).

В этой связи такие производства относятся к категории пожаро- и взрывоопасных. Для создания безопасных условий труда предусматривают специальные мероприятия и проектные решения. При производстве ПЭНП в связи с опасностью взрыва этилена в реакторе (высокое давление и температура, возможность резкого выделения большого количества тепла) аппараты устанавливают в специальных закрытых кабинах, оборудуют их автоблокирующими устройствами (обеспечивающими сброс газа в атмосферу при давлении, которое превышает норму), предохранительными клапанами (мембранами). Управление процессом полностью автоматизировано. Это обеспечивает постоянство технологических параметров процесса: температуры, давления, подачи этилена в реактор. В процессе выгрузки горячего ПЭ опасны взрывы и возгорания. Они происходят при прорыве этилена, следовательно, предусматривается сигнализация, которая срабатывает при его появлении.

При производстве ПЭ и ПП при низком давлении особую опасность представляют алюминийорганические соединения. Они воспламеняются на воздухе и взрываются при контакте с водой и кислотами. Даже их растворы, попадая на кожу человека, вызывают сильные ожоги. В результате чего все операции с металлоорганическими соединениями проводят в среде органических растворителей и в атмосфере сухого азота, очищенного от кислорода.

Используемые в технологических процессах растворители (бензин, изопропиловый спирт и др.) также огне- и взрывоопасны, поэтому безопасные условия труда обеспечиваются проведением всех стадий технологического процесса в атмосфере азота и их дистанционным управлением.

Накопление в помещениях пыли (порошков полиолефинов), образование аэрозолей приводит к появлению статического электричества, искрообразованию, что может стать причиной локальных и общих взрывов. В связи с этим все электрооборудование должно быть во взрывобезопасном исполнении; аппараты, трубопроводы и насосы заземлены. Производства оборудуются мощной (в том числе аварийной) вентиляцией, средствами пожаротушения и приборами газоанализа, оснащаются сигнализацией, оповещающей о любом нарушении режима работы (например, о прекращении снабжения паром, водой, воздухом). Пневматическая транспортировка порошков должна осуществляться в заземленных трубопроводах в атмосфере азота.

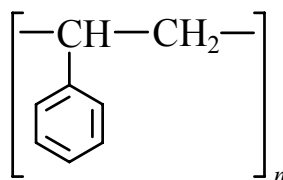


Глава 3

ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА ПОЛИСТИРОЛА И ПОЛИСТИРОЛЬНЫХ ПЛАСТИЧЕСКИХ МАСС

Полистирольные пластические массы производят на основе полимеров, сополимеров и привитых сополимеров, которые получают радикальной и ионной полимеризацией и сополимеризацией стирола. Широкое практическое применение нашли полистирол (ПС), ударопрочный полистирол (УПС), АБС-сополимеры и различные сополимеры стирола, в частности с акрилонитрилом и метилметакрилатом. По объему производства полистирол занимает третье место после полиолефинов и поливинилхлорида.

Полистирол получают полимеризацией стирола (чистота не менее 99%):



Высокие технико-экономические показатели имеет производство ПС в массе по методу с неполной конверсией мономера, обеспечивающему достаточно высокую скорость процесса в нескольких последовательно соединенных реакторах до конверсии 80–90% с отгонкой непрореагировавшего стирола и возвратом его после ректификации. Основными преимуществами этого метода являются возможность создания непрерывных, высокомеханизированных и автоматизированных промышленных агрегатов крупной единичной мощности и отсутствие химически загрязненных сточных вод. Недостаток этого способа состоит в сложности перехода с выпуска одной марки ПС на выпуск другой марки. Суспензионный метод применяется для получения различных малотоннажных марок ПС и сополимеров стирола. Эмульсионный метод полимеризации используют в основном при производстве АБС-сополимеров.

Ведущим производителем полистирольных пластических масс на европейском рынке является Россия. В Республике Беларусь в настоящее время полистирол не производится, но перерабатывается, широко используются материалы на его основе.

На российском рынке находят применение все основные виды стирольных полимеров: общего назначения, полистирол ударопрочный, вспененный, АБС-сополимеры и прочие сополимеры. На долю полистирола общего назначения и ударопрочного приходится до 53% емкости рынка. Доля вспененного полистирола – 25–30%. Из сополимеров стирола преобладают АБС-пластики, которые занимают почти 15% объема рынка полистирольных материалов. На российском рынке в 2005 г. действовали предприятия производства ПС общей мощностью 330 тыс. т, из которых 74% приходилось на полистирол общего назначения и ударопрочный, 13,5% – на вспененный полистирол, 7,2% – на АБС-пластики, 5,3% – на прочие сополимеры стирола. В 2004 г. производство полистиролов составляло 183,6 тыс. т, при этом коэффициент использования мощности не превышал 60%.

Наибольший экономический эффект от использования полистирольных пластмасс достигается в радиотехнике, судо- и автомобилестроении, в производстве мебели и товаров народного потребления.

Ассортимент полистирольных пластмасс постоянно расширяется за счет выпуска модифицированных материалов: армированных, наполненных, негорючих металлизированных и совмещенных с другими полимерами. Полистирольные пластмассы легко окрашиваются в любые цвета. Те из них, которые удовлетворяют гигиеническим требованиям, применяются для получения изделий, контактирующих с пищевыми продуктами.

Переработка полистирольных пластмасс в изделия осуществляется современными высокопроизводительными методами – литьем под давлением, экструзией, вакуум- и пневмоформованием.

3.1. Производство полистирола и ударопрочного полистирола в массе

Полистирол и ударопрочный полистирол получают полимеризацией стирола в массе непрерывными методами в аппаратах колонного типа (с полной конверсией) и в каскадах реакторов (с неполной конверсией).

Вначале была разработана технология производства ПС в колонных аппаратах, затем в каскадах реакторов. В настоящее время технология производства в колонных аппаратах применяется ограниченно, но в данном учебном пособии дано описание обоих процессов с тем, чтобы можно было сравнить их достоинства и недостатки.

Полимеризацию стирола в массе осуществляют с использованием термического инициирования и в присутствии инициаторов процесса. Поскольку скорость термической полимеризации при температуре ниже 70°C слишком мала, то для полного завершения процесса требуется довольно продолжительное время. Так, при 100°C она составляет примерно 2%/ч, однако при 150°C реакция ускоряется и процесс заканчивается за несколько часов. Средняя молекулярная масса образующегося полимера 80 000–100 000.

Присутствие в полимеризующейся системе инициаторов значительно ускоряет процесс, но приводит к уменьшению молекулярной массы ПС и ухудшению его физико-механических свойств, особенно стойкости к ударным нагрузкам. В этой связи в промышленности производство ПС в массе (блочного ПС) часто осуществляется без инициаторов.

Скорость полимеризации стирола уменьшается с конверсией мономера. Реакция завершается при конверсии 90%, получение 100%-ного выхода полимера практически недостижимо. Поэтому в ряде случаев получение ПС не доводят до полной конверсии, прекращают процесс раньше, а непрореагировавший стирол удаляют из расплавленного полимера в вакууме (присутствие остаточного стирола в полимере категорически недопустимо из-за его токсичности).

Растворение в стироле полибутадиенового или стирол-бутадиенового каучука в количестве 3–10% и последующая термическая прививка стирола на каучук приводят к получению ударопрочного полистирола.

Технологический процесс производства блочного и ударопрочного ПС непрерывным методом в аппаратах колонного типа включает стадии: предварительной полимеризации (форполимеризации) стирола (или стирола с растворенным каучуком), окончательной полимеризации, гранулирования ПС и УПС (рис. 3.1).

Стирол (или раствор каучука в стироле) из напорного бака подается в реакторы предварительной полимеризации *I*, в которых с помощью горячей воды поддерживается температура $80\text{--}100^{\circ}\text{C}$ в зависимости от марки выпускаемого полимера. Процесс проводят

в атмосфере азота (кислород замедляет реакцию) при перемешивании мешалкой со скоростью вращения $5-6 \text{ с}^{-1}$. Продолжительность полимеризации составляет 20–35 ч. По достижении конверсии 28–32% раствор ПС в стироле (сироп) непрерывно подают в верхнюю часть аппарата колонного типа (полимеризатор) 3.

Раствор полибутадиенового каучука в стироле готовят путем растворения при перемешивании и температуре до $60-80^\circ\text{C}$ кусков каучука размером 10–20 мм, 0,5% антиоксиданта (2,6-ди-*трет*-бутилфенол), 1–5% смазки (парафин, бутилстеарат или их смесь) для улучшения формуемости.

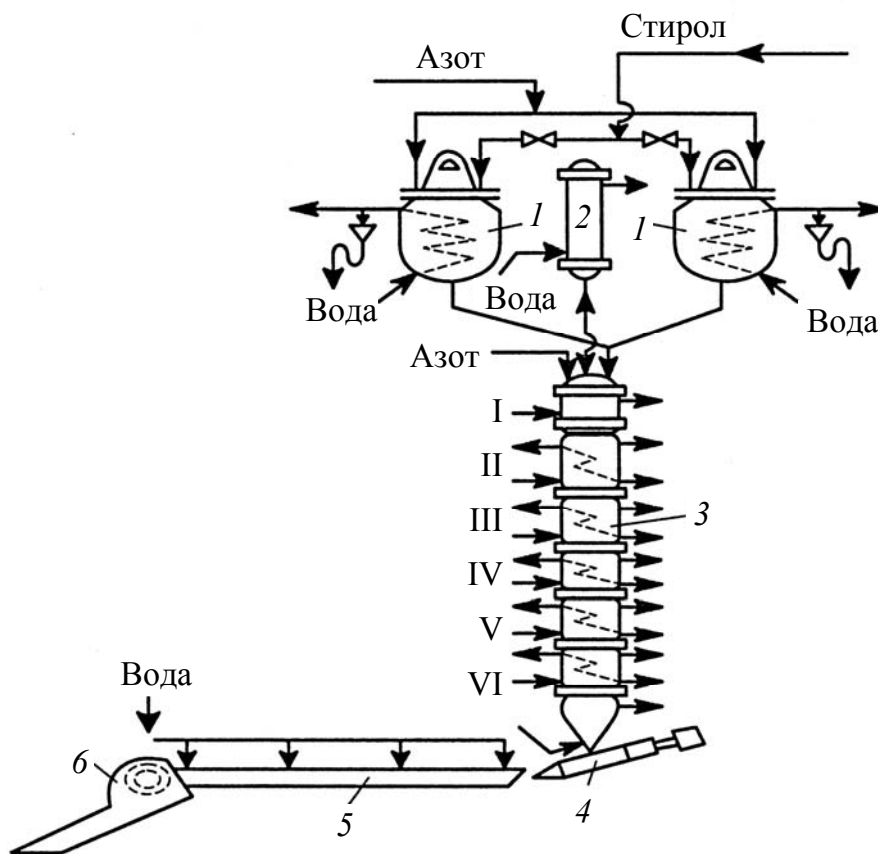


Рис. 3.1. Схема производства блочного и ударопрочного полистирола непрерывным методом в аппарате колонного типа:

- 1 – реакторы предварительной полимеризации;
 2 – холодильник; 3 – полимеризатор (аппарат колонного типа);
 4 – экструдер; 5 – ванна; 6 – дробилка

В реакторе 3, состоящем из набора цилиндрических секций (царг), снабженных самостоятельными системами наружного и внутреннего обогрева, происходит дальнейшая полимеризация стирола.

Пары стирола, удаляемые из полимеризатора, охлаждаются в обратном холодильнике 2, возвращаясь вновь в реактор-полимеризатор. Температура в секциях, которая повышается сверху вниз, должна обеспечить полное завершение процесса за 18–30 ч (содержание остаточного мономера на выходе из полимеризатора 0,8–1,2%). С увеличением скорости повышения температуры возрастает скорость процесса (больше производительность полимеризатора), но молекулярная масса получаемого ПС ниже, что сказывается на его физико-механических свойствах. Один из режимов работы полимеризатора приведен ниже:

Номер секции	I	II	III	IV	V	VI
Температура, °С	100– 110	145– 150	160– 165	215– 220	225– 230	230– 235

Теплоносителем, поступающим в рубашки и змеевики, являются дитоллилметан, или динил (эвтектическая смесь 26,5% дифенила и 73,5% дифенилоксида). Верхние секции нагреваются перегретой водой или насыщенным водяным паром с давлением до 3 МПа. Возможно применение и индукционного обогрева.

Расплавленный ПС из нижней конической части реактора при 235°С поступает в экструдер 4, который снабжен вакуум-отсосом, откуда ПС непрерывно выдавливается в виде прутиков. После их охлаждения водой в ванне 5 они дробятся с помощью дробилки (гранулятора) 6. Отсос паров стирола из расплавленного ПС в экструдере позволяет снизить остаточное содержание стирола в полимере до 0,2–0,3%.

Блочный и ударопрочный ПС выпускают в виде бесцветных или окрашенных гранул. Окрашивание и введение различных добавок (смазочных веществ, пластификаторов и др.) проводится на отдельных установках.

Реактор-полимеризатор, действующий по принципу аппарата идеального вытеснения, состоит из 6–9 цилиндрических секций (царг), нижнего конуса и крышки. Секции и конус нагреваются до разных температур и снабжены отдельными рубашками и змеевиками. Полимеризатор и змеевики выполнены из нержавеющей стали; диаметр царг 1000–1600 мм, общая высота аппарата 15 м.

Управление работой всего полимеризационного агрегата (см. рис. 3.1) полностью автоматизировано. Системы регулирования поддерживают заданную температуру реакционной массы в реакторах

предварительной полимеризации и в каждой секции, дозированную подачу стирола в реакторы 1, заданный уровень реакционной смеси в них и определенный отбор расплавленного ПС из полимеризатора 3.

Установлен контроль всех параметров процесса и предусмотрено дистанционное управление исполняющими механизмами с выводом значений параметров на мониторы компьютеров.

Особенности полимеризации стирола в массе:

1) необходимость отвода тепла реакции от вязкой (при 200°C 10^6 – 10^7 МПа·с), малотеплопроводной реакционной массы;

2) резкое снижение скорости в конце процесса, что приводит к увеличению его продолжительности и вызывает необходимость резкого повышения температуры реакции;

3) содержание в конечном продукте небольших количеств непрореагировавшего стирола, что требует создания условий для его удаления;

4) широкое молекулярно-массовое распределение ($M_w : M_n = 3$ – 5), возникающее из-за проведения полимеризации стирола в широком интервале температур (80 – 235°C).

Достоинства метода:

– указанный метод производства блочного и ударопрочного ПС является непрерывным и полностью автоматизированным, позволяющим получать различные марки стандартного, хорошо перерабатывающегося в изделия, продукта и мало загрязняющим окружающую среду из-за отсутствия токсичных сточных вод и небольшого объема газовых выбросов.

Недостатки метода:

1) длительность процесса;

2) сравнительно небольшая производительность полимеризатора (до 5000 т/год) из-за ограничений, налагаемых вязкостью среды и сложностью отвода тепла реакции, жесткие требования по предельно минимальному содержанию остаточного стирола в полимере.

Более перспективен **метод полимеризации стирола в массе путем неполной конверсии**. Согласно этому методу, реакцию доводят до 90–97% в каскаде реакторов, а непрореагировавший стирол отгоняют в специальной вакуумной камере, после очистки его вновь возвращают в цикл. По этому методу можно проводить полимеризацию стирола в присутствии небольших количеств растворителя (5–10%), который снижает вязкость расплава, а испаряясь, уносит

часть теплоты реакции и полностью удаляется в конце процесса вместе с непрореагировавшим стиролом.

Технологический процесс производства блочного и ударопрочного ПС непрерывным методом неполной конверсии в каскаде реакторов состоит из следующих стадий: последовательная полимеризация стирола (или раствора каучука в стироле) в каскаде реакторов, отгонка непрореагировавшего стирола, гранулирование ПС и УПС (рис. 3.2).

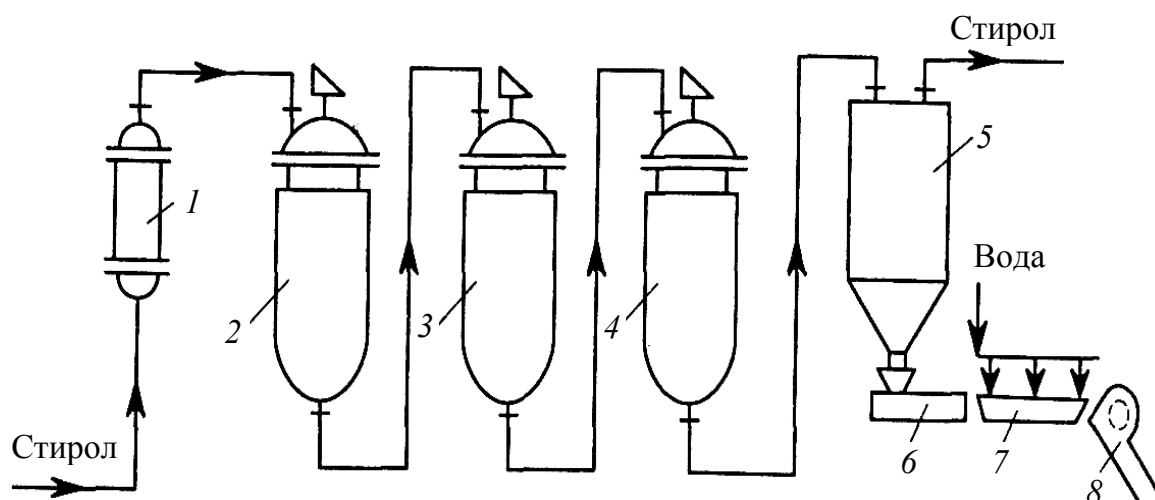


Рис. 3.2. Схема производства блочного и ударопрочного полистирола непрерывным методом в каскаде реакторов: 1 – теплообменник; 2, 3, 4 – реакторы; 5 – вакуумная камера; 6 – экструдер; 7 – ванна; 8 – гранулятор

Стирол (или раствор каучука в стироле) дозировочным насосом непрерывно подается через теплообменник 1, где подогревается до 80–100°C, в первый реактор 2, а затем реакционная масса шестеренчатыми насосами перекачивается в реакторы 3, 4 и в вакуумную камеру 5. Реакторы – аппараты, изготовленные из нержавеющей стали объемом 15–20 м³, снабжены рубашками для обогрева, мощными перемешивающими устройствами и обратными холодильниками. Режим полимеризации стирола в реакторах представлен ниже:

	<i>1-й реактор</i>	<i>2-й реактор</i>	<i>3-й реактор</i>
Температура, °С	120–140	160	180
Конверсия, %	40–50	80	90
Продолжительность, ч	2	2	2

Реакторы работают под неглубоким вакуумом, обеспечивающим съем тепла реакции в результате испарения стирола. Сконденсированный стирол вновь возвращается в реакторы. В вакуумной камере 5 при остаточном давлении 0,7–5,0 кПа и температуре 190–200°C удаляется непрореагировавший стирол, который после конденсации в холодильнике (на схеме не показан) собирается в сборник. Очищенный путем ректификации стирол возвращается в цикл, смешиваясь со свежим стиролом.

Расплавленный ПС (или УПС) из вакуумной камеры 5 поступает в экструдер 6, откуда выходит в виде прутиков, которые охлаждаются водой в ванне 7 и дробятся на гранулы в грануляторе 8.

Метод полимеризации стирола в массе при неполной конверсии имеет *преимущества* по сравнению с методом полимеризации стирола до полной конверсии:

- позволяет получать до 15–25 тыс. т/год продукта с одного агрегата;
- обеспечивает возможность легкого управления процессом;
- позволяет регулировать свойства получаемого полимера;
- продукт отличается высокой однородностью по физико-механическим показателям и молекулярно-массовому распределению.

3.2. Производство полистирола и сополимеров стирола в суспензии

Суспензионный метод получения ПС и сополимеров стирола включает проведение реакции полимеризации в водной фазе при умеренных температурах. Он отличен от блочного тем, что в этом процессе упрощается отвод тепла полимеризации. Образование полимера происходит в каплях мономера (в дисперсной фазе), суспензированного в воде (в дисперсионной среде), диаметром 0,2–5,0 мм. Капли не слипаются друг с другом благодаря их поверхностной стабилизации органическими или неорганическими веществами, добавляемыми от 0,1 до 5,0% от массы воды.

Органическими стабилизаторами суспензий стирола в воде могут быть поливиниловый спирт, сополимеры винилового спирта с винилацетатом, содержащие 8–20% ацетатных групп, желатин, крахмал; неорганическими – фосфат и карбонат кальция, тальк, бентонит, гидроксиды магния и алюминия.

Размер капель задается подбором количества стабилизатора с учетом его эффективности. Количество воды в суспензии мало влияет на ход полимеризации, но по экономическим соображениям принимают соотношение вода : мономер = 1 : 2. Образование капель стирола в воде происходит за счет механического перемешивания системы со скоростью, позволяющей сохранить капли (1–3 об/с).

Инициаторы полимеризации – пероксиды (пероксид бензоила, ацетилбензоила и др.) и азосоединения (динитрил азо-*бис*-изомасляной кислоты и т. п.), растворимые в стироле и нерастворимые в воде (0,1–1,0% от массы мономера).

Температура реакции зависит от природы инициатора и обычно поддерживается в пределах 50–130°C. Температуру повышают ступенчато по мере увеличения конверсии стирола в ПС для предотвращения слипания капель. Предельная температура процесса должна быть не менее чем на 10–15°C ниже температуры размягчения полимера.

Механизм полимеризации мономера или смеси мономеров в суспензии аналогичен процессу в массе (в блоке), так как он протекает в каплях, которые представляют собой микрореакторы.

Технологический процесс производства ПС и сополимеров стирола в суспензии периодическим методом в реакторах с мешалкой состоит из следующих основных стадий: подготовка мономерной и водной фаз, смешение компонентов и полимеризация стирола или смеси стирола с другими мономерами, отделение и промывка гранул, сушка гранул, окончательная обработка ПС или сополимеров стирола (рис. 3.3).

В аппарат 1 для приготовления мономерной фазы загружают стирол при получении ПС или стирол с другими мономерами (акрилонитрилом, метилметакрилатом и т. п.) при получении сополимеров и другие необходимые компоненты, растворимые в мономерах (инициатор, пластификатор, смазки, регулятор молекулярной массы и др.). Смесь тщательно перемешивают. В аппарате 3 в воде готовят раствор органического стабилизатора или суспензию неорганического стабилизатора.

В реактор 2 загружают водную фазу и при перемешивании вводят мономерную фазу. Степень заполнения реактора составляет 85–90%. Полимеризацию ведут в зависимости от получаемого продукта и природы инициатора при 50–130°C в течение 9–12 ч.

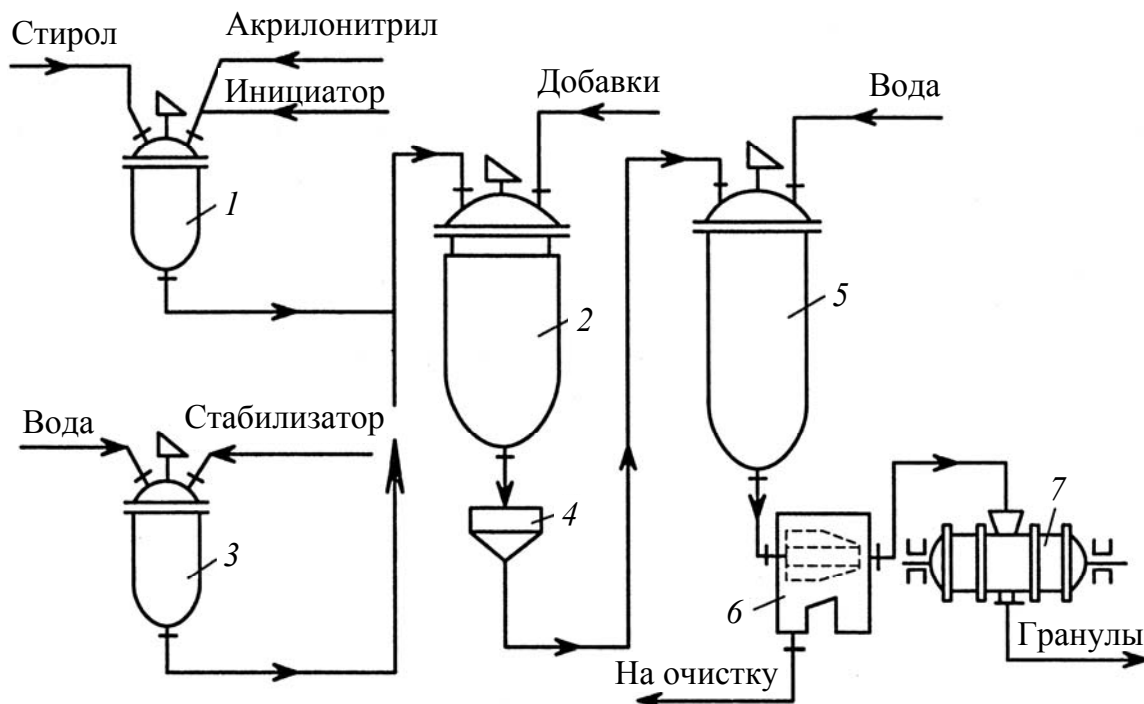


Рис. 3.3. Схема производства суспензионного полистирола и сополимеров стирола периодическим методом в реакторе с мешалкой:

1 – аппарат для приготовления мономерной фазы; 2 – реактор;

3 – аппарат для приготовления водной фазы; 4 – сито;

5 – промежуточный сборник; 6 – центрифуга; 7 – сушилка

В связи с тем, что рецептура производства ПС в суспензии близка к рецептуре эмульсионной полимеризации, для сравнения приведена типичная рецептура суспензионной (I) и эмульсионной (II) полимеризации мономеров, мас. ч.:

	I	II
Мономер	100	100
Вода	100–200	100–300
Суспензирующее вещество	0,1–5,0	–
Эмульгатор	–	0,1–3,0
Инициатор	0,1–1,0	0,01–1,0
Ускоритель	–	0,01–1,0
Регулятор молекулярной массы	0,1–0,3	0,1–0,3
Регулятор pH среды	–	0,1–0,5

Реактор объемом 10–30 м³, изготовленный из нержавеющей стали или биметаллический, снабжен трехъярусной двухлопастной

мешалкой с регулируемой скоростью вращения от 0 до 3 об/с и рубашкой для обогрева и охлаждения. По окончании процесса содержимое реактора охлаждают до 40–50°C, сливают через сито 4 (задерживают частицы диаметром более 5 мм) и собирают в промежуточный сборник 5. После разбавления деминерализованной водой до соотношения гранулы : вода = (1 : 2)–(1 : 3) (улучшение ее подвижности) суспензию обезвоживают и промывают водой в ленточном вакуум-фильтре или в непрерывно действующей центрифуге 6 отстойного типа со шнековой выгрузкой осадка. Из центрифуги фильтрат (сточные воды) направляют на очистку, а гранулы с влажностью 2–3% поступают в сушилку 7 для сушки горячим воздухом до остаточной влажности 0,1–0,2%.

Сушилки – это вращающиеся барабаны или камеры с вибрационными конвейерами и встречным потоком теплого воздуха.

Гранулы полимера можно окрашивать на специальных установках.

Суспензионный метод получения полимеров и сополимеров стирола в присутствии инициаторов позволяет получать стирол с более низким содержанием свободного стирола в готовом продукте (0,1–0,5%) и обеспечивает возможность расширения ассортимента получаемых материалов.

К числу недостатков метода относятся: периодичность и многостадийность процесса, меньшая производительность по сравнению с блочным методом, наличие большого количества сточных вод и необходимость их очистки.

3.3. Производство полистирола для вспенивания блочно-суспензионным методом

Большие количества ПС используются для получения пенополистирола (стиропора) низкой плотности для изготовления разнообразных технических изделий.

Применяемый для вспенивания ПС получают периодическим блочно-суспензионным методом. Он включает следующие стадии: предварительная полимеризация стирола в массе, окончательная полимеризация форполимера в суспензии, отделение и промывка гранул, сушка и рассев гранул (рис. 3.4).

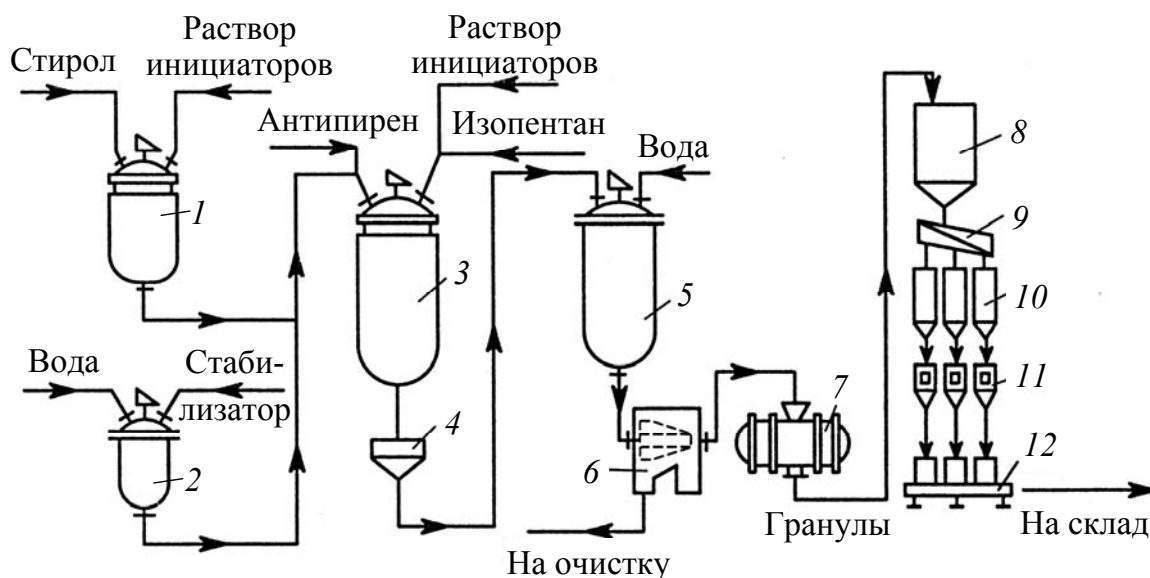


Рис. 3.4. Схема производства полистирола

для вспенивания блочно-суспензионным методом:

- 1 – реактор предварительной полимеризации; 2 – аппарат для приготовления водной фазы; 3 – автоклав; 4 – сито; 5 – промежуточный сборник; 6 – центрифуга; 7 – сушилка; 8, 10 – бункеры; 9 – сито для отсева; 11 – автоматические весовые дозаторы; 12 – ленточный транспортер

В реактор 1 загружают стирол и предварительно приготовленный раствор инициатора (пероксида бензоила) в стироле, проводят его предварительную полимеризацию при 80–85°C в течение 6–9 ч до конверсии 30–42%. После этого форполимер сливают в автоклав 3, куда предварительно загружают водный раствор стабилизатора (0,1–1%-ный раствор сополимера винилового спирта и винилацетата) из аппарата 2 и диспергируют в водной фазе при перемешивании. Затем суспензию нагревают при 90°C на протяжении 7–9 ч под давлением до 0,8 МПа до получения твердых гранул. В автоклав дополнительно вводят новую порцию инициатора, растворенного в стироле, и изопентан или изопентановую фракцию (газообразователь). При окончательной полимеризации изопентан растворяется в гранулах ПС. Для получения гранул самозатухающего ПС в форполимер перед его загрузкой в автоклав добавляют раствор тетрабром-*n*-ксилола в стироле (антипирен).

Суспензию сливают через сито 4 в промежуточный сборник 5, разбавляют водой, направляют на фильтрование. В центрифуге 6 отделяют и промывают гранулы водой и с влажностью до 12% направляют в сушилку 7, где сушат теплым воздухом при 40°C до остаточной влажности около 1%. Высушенные гранулы поступают

в бункер 8, после чего на рассев (разделение по размерам на три фракции) с помощью сита 9, а затем на упаковку в тару из бункеров 10 с помощью автоматических весовых дозаторов 11. Герметично зата-реннные гранулы ленточным транспортером 12 передаются на склад готовой продукции.

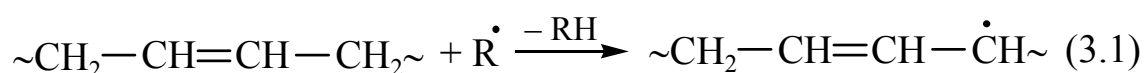
ПС для вспенивания выпускают в виде бесцветных гранул шаровидной формы диаметром 0,2–2,5 мм, содержащих 3–5% вспенивающего агента, с кажущейся плотностью 40–100 кг/м³, средней молекулярной массой ПС 30 000–50 000.

3.4. Производство ударопрочного полистирола блочно-суспензионным методом

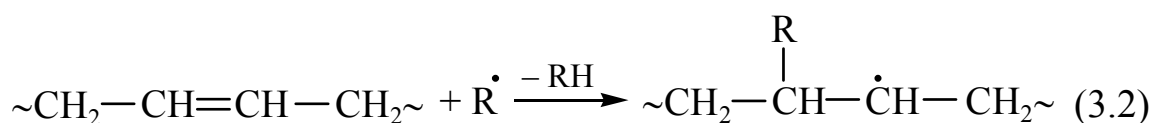
УПС получают двумя методами: непрерывным блочным, рассмотренном в подглаве 3.1, и периодическим блочно-суспензионным. Последний метод обладает достоинствами получения полимеров в суспензии. Сущность его состоит в проведении полимеризации в две стадии: вначале получают форполимер (продукт предварительной сополимеризации раствора каучука в стироле в блоке до конверсии 25–40%), а затем форполимер диспергируют в воде, проводя окончательную полимеризацию в суспензии. Процесс полимеризации стирола в присутствии полибутадиенового каучука включает получение привитого сополимера по следующим основным реакциям:

1. Образование активных центров:

– отрыв атома водорода в α -положении к двойной связи каучука фенильным или бензоатным радикалом, образовавшимся из инициатора (пероксида бензоила); при этом возникает радикал в цепи каучука

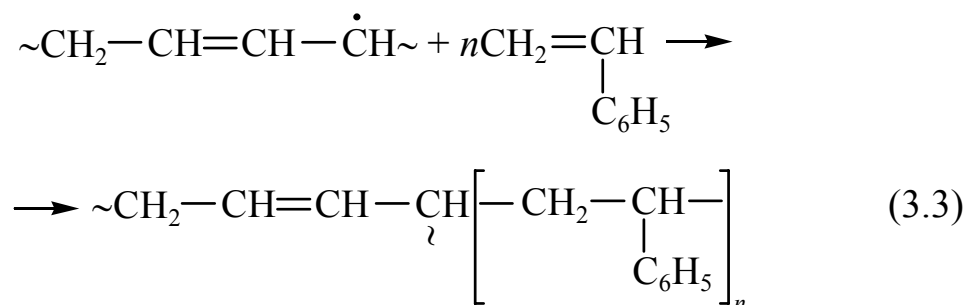


– присоединение радикала инициатора к двойной связи каучука и образование нового радикала



Реакция (3.1) является основной при получении УПС.

2. Прививка стирола к макромолекуле каучука:



Одновременно с реакцией привитой сополимеризации, которая начинается с самого начала процесса, имеют место реакции гомополимеризации стирола, а также образования нерастворимой части привитого сополимера (гель-фракции) после 60–70%-ной общей конверсии. Содержание гель-фракции составляет 14–20% от привитого сополимера.

Технологическая схема производства УПС подобна схеме производства ПС для вспенивания блочно-суспензионным методом (см. рис. 3.4 на с. 144) и включает следующие основные стадии: подготовка сырья и форполимеризация, окончательная сополимеризация, отделение и промывка гранул, сушка гранул и окончательное гранулирование УПС.

В реакторе предварительной полимеризации получают форполимер за 4–6 ч при 90°C в присутствии пероксида бензоила, который затем диспергируют в воде со свежеприготовленным диспергатором (фосфат кальция) из хлорида кальция и тринатрийфосфата. Окончательную полимеризацию проводят при постепенном повышении температуры от 90 до 130°C в течение 8–9 ч. Гранулы отделяют, промывают водой на центрифуге и с влажностью 1,5–2,0% направляют на сушку. При остаточной влажности 0,1–0,2% их подвергают специальной обработке – окраске и гранулированию.

УПС, получаемый блочно-суспензионным методом, представляет собой трехфазную систему, которая содержит равномерно распределенный привитой сополимер – каучук с привитым стиролом (частицы размером 1–5 мкм) и структурированный привитой сополимер (гель-фракция) в полистироле. Его характеризуют низкое содержание свободного стирола (не более 0,1%), хорошие литьевые и экструзионные свойства.

3.5. Производство полистирола в эмульсии

Метод получения ПС в эмульсии мало применим из-за ухудшения прозрачности и диэлектрических свойств полимера, но широко используется для производства АБС-пластиков. Полимеризацию стирола в эмульсии проводят в водной среде в присутствии эмульгаторов и инициаторов, растворимых в воде.

Эмульгаторы: поверхностно-активные вещества – натриевые или калиевые соли жирных кислот (стеариновой, олеиновой и др.), соли алифатических и ароматических сульфокислот (лаурилсульфат, дибутилнафталинсульфат, додецилбензолсульфат натрия и пр.). Химическое строение и количество эмульгатора (0,1–3,0%) оказывают существенное влияние на полимеризацию в эмульсии. Так, с увеличением содержания эмульгатора возрастает скорость процесса (в 2–3 раза выше, чем при полимеризации в массе и в суспензии), снижается молекулярная масса полимера (но выше молекулярной массы блочного и суспензионного ПС) и уменьшаются размеры частиц образующегося полимера (до 0,1–5,0 мкм).

Инициаторы: водорастворимые пероксиды и гидропероксиды (пероксид водорода, персульфаты аммония, натрия и калия). С целью снижения температуры процесса с 50–90 до 15–20°C в систему добавляют ускорители распада инициаторов: сульфат железа (II), бикарбонат, бисульфит и тиосульфат натрия, аскорбиновую кислоту и др. Иницирующие системы, содержащие пероксиды (окислители) и ускорители (восстановители), относят к окислительно-восстановительным.

Регуляторы молекулярной массы полимеров (передача цепи): додецилмеркаптан, диизопропилксантогенатдисульфид, регуляторы рН среды, при которых инициатор распадается на радикалы, – ацетаты и фосфаты натрия.

Технологический процесс производства ПС в эмульсии периодическим методом состоит из следующих стадий: подготовка водной фазы и получение эмульсии, полимеризация стирола, осаждение полимера, отделение и промывка полимера от водной фазы, сушка, просеивание и гранулирование ПС (рис. 3.5).

В аппарате 1 готовят водную фазу – раствор в деминерализованной воде эмульгатора (олеата натрия), инициатора (персульфата калия), различных добавок, затем сливают ее в реактор 2. Эмульсию

готовят введением стирола при интенсивном перемешивании рамнолопастной или турбинной мешалкой. Типичная рецептура эмульсионной полимеризации стирола приведена ранее в подглаве 3.2 (см. на с. 142).

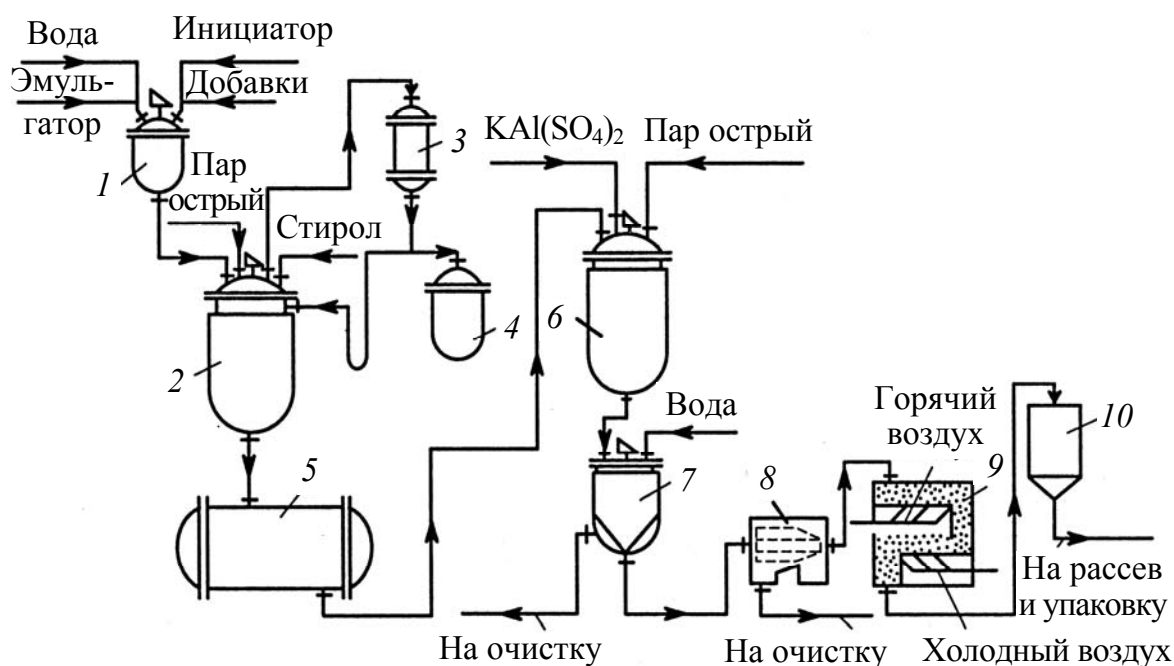


Рис. 3.5. Схема производства полистирола в эмульсии периодическим методом:

- 1 – аппарат для приготовления водной фазы; 2 – реактор; 3 – холодильник;
 4 – приемник; 5 – сборник латекса; 6 – осадитель; 7 – промыватель;
 8 – центрифуга; 9 – сушилка; 10 – бункер

Содержимое реактора 2 нагревают до 70–95°C, процесс полимеризации проводят в течение 1,5 ч. Холодильник 3, соединенный с реактором 2, работает как обратный, обеспечивая возврат сконденсированных паров водно-стирольной смеси. При достижении остаточного содержания непрореагировавшего стирола менее 0,5% процесс прекращают.

В результате эмульсионной полимеризации образуется устойчивая дисперсия полимера белого цвета – латекс, из которого острым паром отгоняют непрореагировавший стирол, который собирается в приемнике 4. Латекс после охлаждения до 50°C сливают в сборник 5. Полимер выделяют из латекса в осадителе 6, добавляя электролит (водный раствор алюмокалиевых квасцов $KAl(SO_4)_2$). Электролит нарушает устойчивость латекса, вызывая выпадение частиц полимера (коагуляция). Завершение этого процесса проводят

при нагревании латекса острым паром через барботер до 85–90°C при перемешивании мешалкой на протяжении 1,5–2,0 ч. В результате коагуляции латекс разделяется на два слоя: верхний – прозрачный водный слой, нижний – состоящий из мелких частиц полимера.

Из осадителя 6 дисперсия полимера поступает в промыватель 7 – аппарат с ложным коническим днищем, который снабжен рамной мешалкой. После фильтрования водный раствор направляют на очистку, а полимер промывают при перемешивании свежей порцией горячей воды (70–80°C). После 3–5 промывок взмученную в воде дисперсию полимера подают на центрифугу 8 для более полного обезвоживания. Порошок ПС с влажностью до 60% поступает в сушилку 9, затем с влажностью около 0,5% – в бункер 10. Высушенный ПС просеивают на сите и гранулируют.

3.6. Производство АБС-сополимеров в эмульсии

АБС-сополимеры – это ударопрочные материалы. Их получают полимеризацией акрилонитрила, бутадиена и стирола:

- 1) путем привитой сополимеризации смеси стирола и акрилонитрила с полибутадиеновым или акрилонитрил-бутадиеновым каучуком в эмульсии;
- 2) сокоагуляцией латексов каучука и сополимера стирола с акрилонитрилом;
- 3) механическим смешением в расплаве каучука и сополимера стирола с акрилонитрилом.

Методом привитой сополимеризации получают материал с более равномерным составом, лучшей перерабатываемостью в изделия и более высокими физико-механическими свойствами, чем при сокоагуляции латексов и, тем более, механическом смешении.

Большинство процессов получения АБС-сополимеров проводят периодическим способом на стадии сополимеризации и непрерывным на последующих стадиях. Иногда весь процесс осуществляется непрерывным методом. Технологический процесс производства АБС-сополимеров по одному из промышленных методов привитой сополимеризации в эмульсии состоит из стадий: получения латекса каучука, смешения латекса с мономерами, привитой сополимеризации

каучука с мономерами, отгонки непрореагировавших мономеров, коагуляции латекса, выделения, промывки и сушки порошка, гранулирования АБС-сополимеров (рис. 3.6).

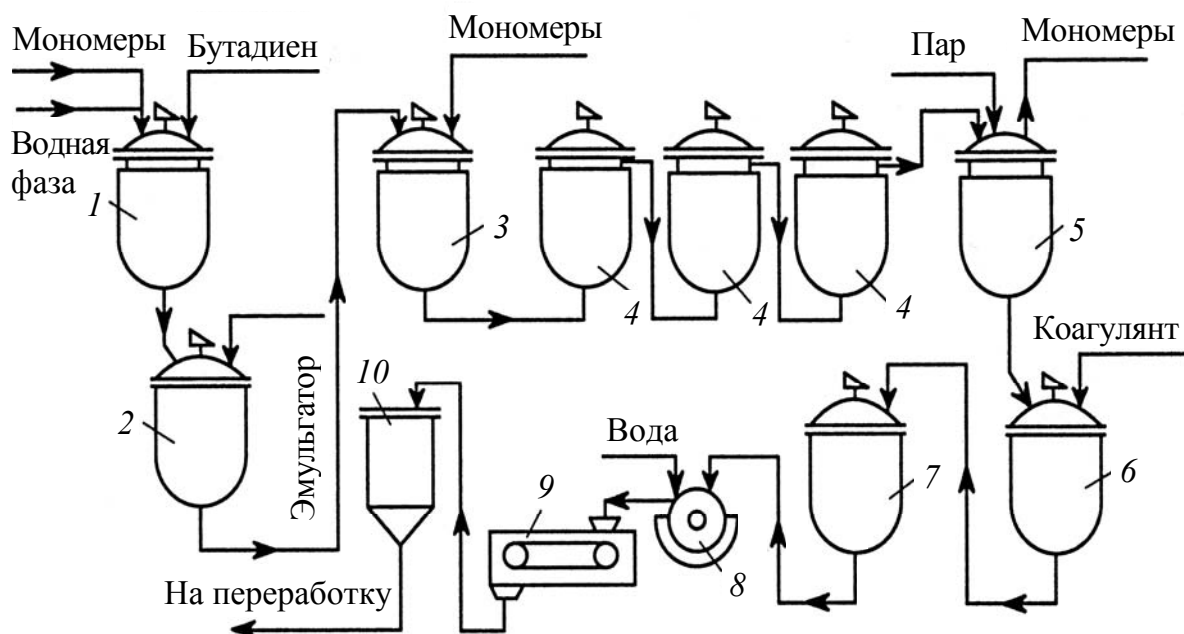


Рис. 3.6. Схема производства АБС-сополимеров методом привитой сополимеризации в эмульсии:

1 – реактор для получения латекса каучука; 2 – сборник-хранилище латекса; 3 – смеситель; 4 – реакторы; 5 – аппарат для отгонки мономеров; 6 – аппарат для коагуляции латекса; 7 – сборник суспензии; 8 – барабанный вакуум-фильтр непрерывного действия; 9 – ленточная сушилка; 10 – бункер

Бутадиен (или смесь стирола с бутадиеном, или смесь акрилонитрила с бутадиеном) загружают в реактор 1 объемом 20–30 м³, в котором уже содержится вода, эмульгатор, инициатор и регулятор молекулярной массы. При температуре 60–80°С и давлении 0,2–0,5 МПа получают латекс каучука. После отгонки непрореагировавшего бутадиена латекс охлаждают до 40–50°С, затем сливают в сборник-хранилище 2, из него дозировочным насосом непрерывно подают в смеситель 3. В сборник 2 вводят дополнительные количества эмульгатора и инициатора, которые необходимы для стабилизации добавляемых в смеситель 3 мономеров (стирола и акрилонитрила) и инициирования их сополимеризации. Из него латекс непрерывно поступает в каскад реакторов 4, в них последовательно протекает реакция привитой сополимеризации при 65–80°С и атмосферном давлении. Конверсия мономеров достигает 96–98%.

Каждый реактор (объемом 20–30 м³) изготовлен из нержавеющей стали или биметалла и снабжен мешалкой и рубашкой для обогрева с индивидуальной системой регулирования температуры. Непрореагировавшие мономеры непрерывно отгоняются при 80°С с помощью острого водяного пара под вакуумом (0,07 МПа) в аппарат 5, пары охлаждают в холодильнике и собирают в приемник. После их очистки перегонкой они возвращаются в цикл. Затем латекс коагулируют при 40–65°С добавлением коагулянта в аппарате 6 и образовавшуюся суспензию направляют в сборник 7.

Фильтрация суспензии и промывка осадка водой проводится на барабанном вакуум-фильтре непрерывного действия 8. Промытый и отжатый порошкообразный продукт влажностью 50–60% поступает в ленточную сушилку 9, где сушится при 80°С горячим воздухом до влажности 1%. Сушилка снабжена специальным валковым приспособлением для таблетирования порошка. Таблетки собирают в бункер 10, смешивают с красителями и другими добавками, гранулируют.

3.7. Производство пенополистирола

Пенополистирол (ППС) получают тремя методами: прессовым, беспрессовым и экструзионным. Наиболее широкое применение имеют беспрессовый и экструзионный методы. Из ППС изготавливают блоки и плиты, пленки и листы, изделия разнообразной формы и трехслойные конструкции.

Прессовой метод. Технологический процесс включает три стадии: смешение эмульсионного ПС с газообразователем, прессование композиции, вспенивание заготовки. Так, 100 мас. ч. порошкообразного эмульсионного ПС и 2–5 мас. ч. газообразователя (азодиизобутиронитрила, карбоната аммония) смешивают в шаровой мельнице, снабженной рубашкой для охлаждения, в течение 12–24 ч до получения однородной массы. Готовую композицию помещают в герметичную пресс-форму пресса и нагревают при 120–145°С под давлением 8–12 МПа на протяжении 1,5–2,0 мин (на 1 мм толщины заготовки). При указанных условиях частицы порошка сплавляются в монолитную массу, а газообразователь выделяет газ (азот, углекислый газ), который распределяется в массе полимера. После охлаждения пресс-формы до 25–35°С заготовку вынимают и нагревают

в обогреваемых камерах при 95–100°C в течение 90–120 мин. При этом ПС размягчается и происходит равномерное вспенивание заготовки до размеров изделия.

Беспрессовый метод. Технологический процесс производства ППС осуществляют периодическим или непрерывным способом. Он состоит из трех стадий: предварительное вспенивание гранул, хранение гранул и окончательное вспенивание гранул с оформлением изделия.

Предварительное вспенивание гранул, полученных суспензионным методом и содержащих в качестве вспенивающего агента изопентан, выполняется на специальных установках. Вначале гранулы нагревают острым паром (100°C) на протяжении 2–8 мин. При этом происходит их частичное расширение. Затем гранулы выдерживают на воздухе при 20–25°C в течение 5–24 ч. За это время из образовавшихся ячеек удаляется проникший пар, который замещается воздухом. Окончательное вспенивание гранул, помещенных в формы с перфорированными стенками, осуществляется с помощью водяного пара давлением 0,06–0,12 МПа при температуре 107–110°C. Вслед за вспениванием, сопровождающимся сплавлением расширенных гранул, проводится охлаждение изделия в форме до 20–40°C на протяжении 30–40 мин, после чего изделие вынимают из формы. Если изделия представляют собой блоки, то они могут быть нарезаны на пластины и листы.

Экструзионный метод. Пленки и листы из ППС шириной 400–2100 мм, толщиной 0,1–4,0 мм и поверхностной плотностью 60–300 г/м² получают непрерывным методом экструзией специально приготовленных гранул ПС на установках производительностью 30–50 кг/ч, а также экструзией ПС с введением в расплав полимера вспенивающих агентов на установках производительностью свыше 100 кг/ч. ПС или смесь ПС с 20–50% УПС в необогреваемых барабанных или скоростных турбинных смесителях смешиваются с остальными компонентами. Примерная рецептура композиции следующая, %:

Порофор	5–7
Бикарбонат натрия	0,2–0,3
Лимонная кислота	0,2–0,3
Парафин	0,2
Концентрат красителя	1

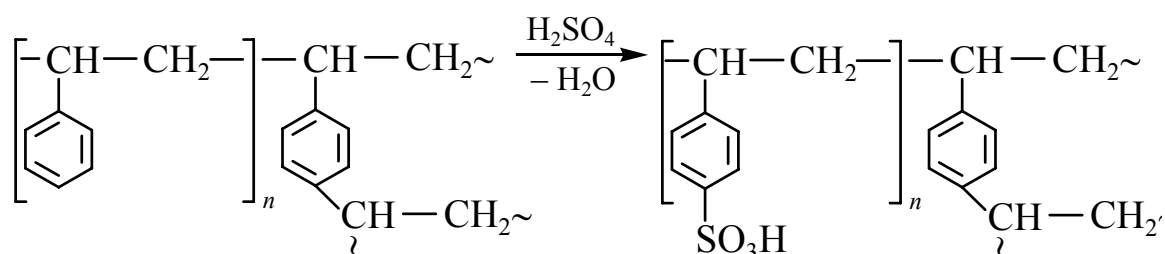
Смесь экструдируют с получением гранул или перерабатывают в виде порошка.

Гранулы перерабатываются в рукавные пленки методом экструзии с раздувом. Пленка из ПС дополнительно подвергается двухосной ориентации для упрочнения, а пленки из смесей ПС с УПС могут быть подвергнуты дополнительному вспениванию в термостатируемой водяной ванне или обогреваемом канале. В первой части экструдера при 200–240°C получают гомогенный расплав, содержащий вспениватель, а во второй части расплав быстро охлаждают до минимально допустимой температуры экструзии (130–140°C). Вспенивание начинается на расстоянии нескольких миллиметров после выхода расплава из кольцевой головки экструдера. При этом рукав изнутри раздувается воздухом (степень раздува от 1 : 2 до 1 : 6). Затем пленка разрезается ножом вдоль по образующей и наматывается на барабаны.

Вспенивающие агенты (пентан, фреоны) в расплав полимера, уже содержащего все необходимые компоненты, вводятся в экструдер под давлением 10–20 МПа. Применяют двухшнековые экструдеры или два экструдера с последовательным расположением. В первом экструдере происходит гомогенизация массы со вспенивающим агентом, а во втором – охлаждение расплава до температуры экструзии и формование пленки.

Сильнокислотные катиониты. В промышленности катиониты этого типа получают в основном из сополимеров стирола и дивинилбензола, не содержащих кислотных групп в макромолекулах. Сульфогруппы SO_3H и группы PO_3H_2 вводят в сополимер путем реакций полимераналогичных превращений.

Сульфокатиониты. Сильнокислотные монофункциональные сульфокатиониты получают сульфированием сополимера стирола с дивинилбензолом:



Введение сульфогрупп в сополимер стирола с дивинилбензолом осуществляют либо обработкой его серной кислотой, либо путем сульфохлорирования с последующим омылением.

В России был разработан процесс непрерывного производства сульфокатионита КУ-2 путем сульфирования сополимера стирола

с дивинилбензолом концентрированной серной кислотой в отсутствие катализатора. Технологический процесс получения такого сильнокислотного катионита (рис. 3.7) состоит из следующих стадий: подготовка исходного сырья, набухание сополимера стирола с дивинилбензолом в дихлорэтаноле, сульфирование сополимера, гидратация сульфированного продукта, расфасовка и упаковка готового катионита. Сополимер стирола с 8 мас. ч. дивинилбензола из хранилища эжектируется азотом в бункер 4, из которого непрерывно через шнековый дозатор подается в набухатель 5. Одновременно в набухатель поступает дихлорэтан из емкости 3. Массовое соотношение сополимера и дихлорэтана составляет 1 : 5. Продолжительность набухания 0,5 ч. Набухший сополимер направляется в сульфуратор 6 непрерывного действия. Сульфирование сополимера осуществляется 96%-ной серной кислотой в массовом соотношении сополимер : серная кислота = 1 : 5. Сульфуратор 6 состоит из корпуса, снабженного секционной рубашкой для обогрева, ротора с гребками для транспортирования твердой и жидкой фазы, выгрузного шнека.

В сульфуратор из мерника 2 подается олеум, предварительно подогретый в теплообменнике 7. В зоне выгрузки катионита температура сульфомассы поддерживается на уровне $(100 \pm 5)^\circ\text{C}$. Продолжительность сульфирования 7 ч.

Катионит, предварительно охлажденный в аппарате 10 до температуры $30\text{--}35^\circ\text{C}$, непрерывно выгружается с помощью шнека в гидрататор I ступени 12. Для гидратации используется 50–55%-ная серная кислота, полученная путем постепенного разбавления кислотами, которые поступают из узла приготовления растворов (поз. 17–23).

Постепенное разбавление проводится для того, чтобы предохранить гранулы сополимера от растрескивания.

Катионит из гидрататора I ступени 12 подается в гидрататор II ступени 13, в котором осуществляется гидратация разбавленными растворами серной кислоты (от 25 до 5%), а затем умягченной водой. Отмытый сополимер поступает на сито 25 и собирается в бункерах 14–16.

Отработанная серная кислота с концентрацией 80–85% из гидрататора I ступени направляется в сборник 24 и используется в повторном цикле.

Химическим аналогом катионита КУ-2 является макропористый катионит КУ-23, который получают сульфированием макропористого сополимера стирола с дивинилбензолом, синтезированного суспензионным способом.

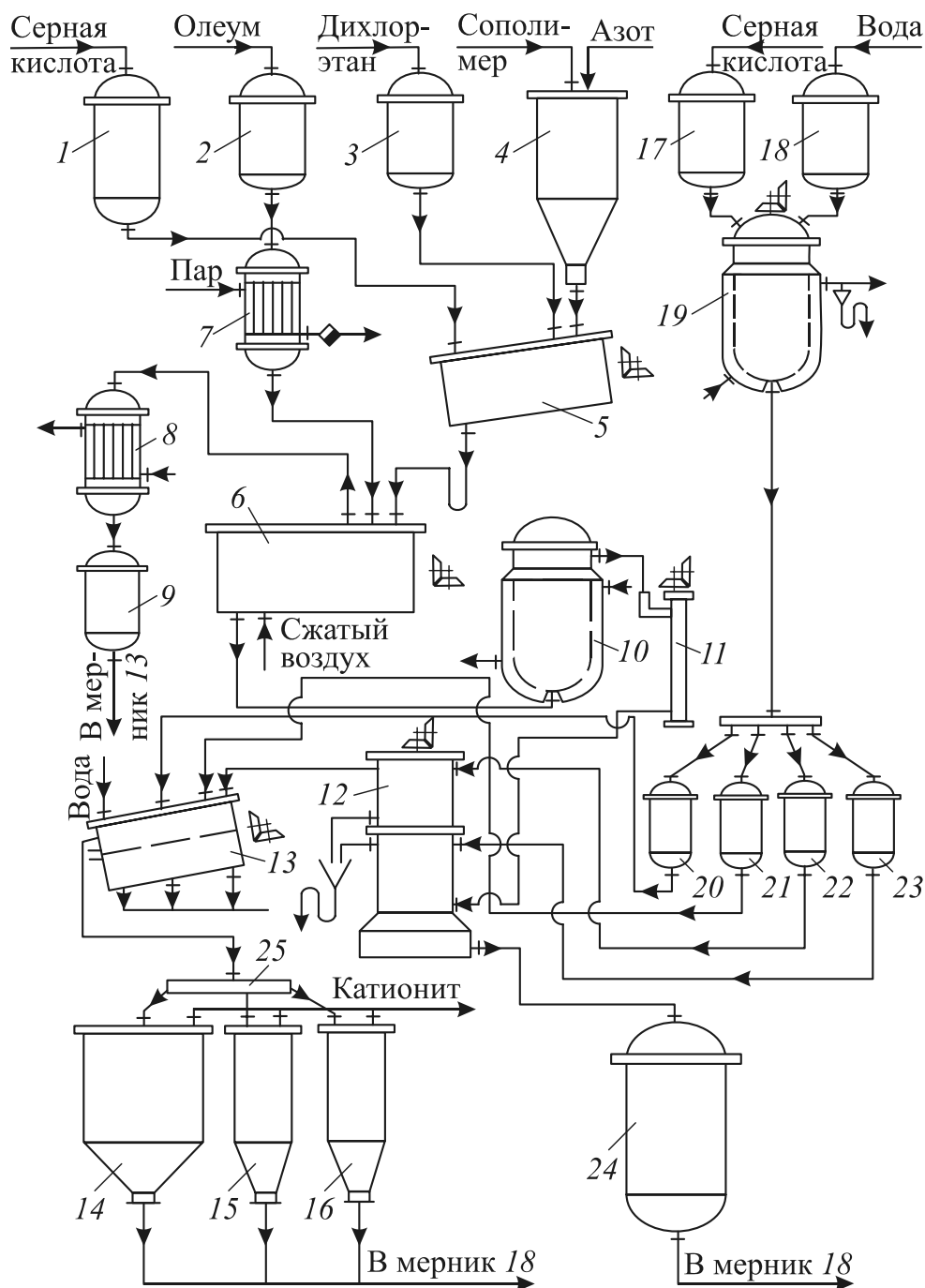


Рис. 3.7. Схема процесса производства сильноокислотного сульфокатионита КУ-2 полимеризационного типа непрерывным способом:

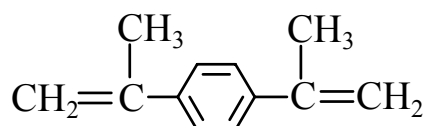
- 1, 2, 3, 17, 18 – мерники; 7, 8 – теплообменники; 4 – бункер-дозатор;
 5 – аппарат для набухания сополимера; 6 – реактор сульфирования;
 9 – приемник дихлорэтана; 10 – аппарат для охлаждения сульфомассы;
 11 – загрузочная колонна; 12 – аппарат для гидратации I ступени;
 13 – аппарат для гидратации II ступени; 14–16 – сборники катионита;
 19 – смеситель; 20–23 – сборники серной кислоты различной концентрации;
 24 – сборник отработанной 80%-ной серной кислоты; 25 – сито

В последние годы весьма перспективным считается метод получения макропористых катионитов сополимеризацией в присутствии порообразователей.

Для получения макропористого сополимера стирола с дивинилбензолом в промышленности суспензионную полимеризацию проводят в присутствии углеводородов парафинового ряда (гексан, гептан, октан и др.).

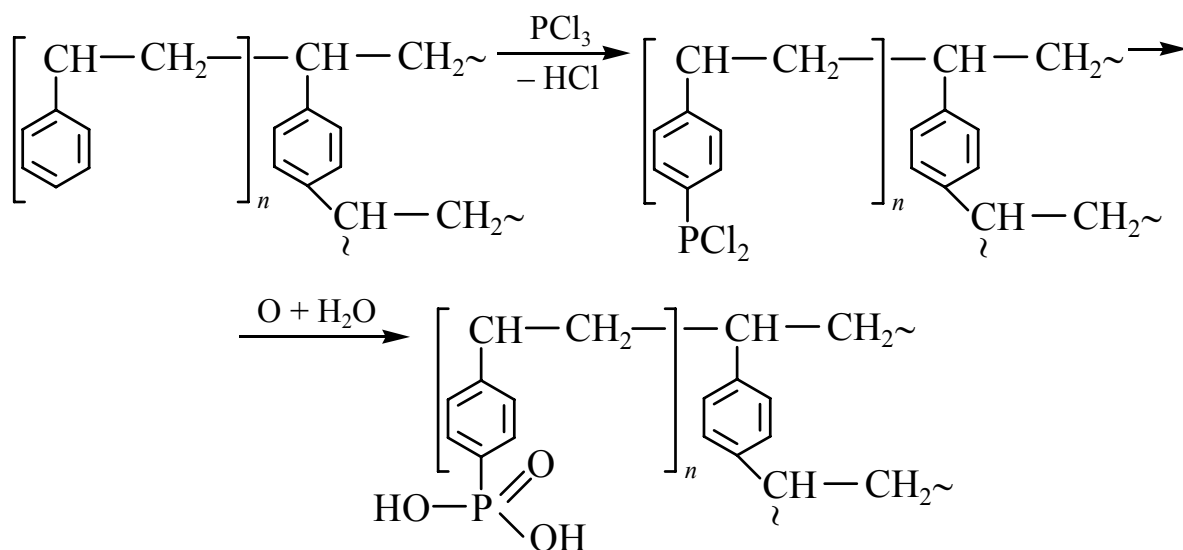
Катионит КУ-23 обладает теми же свойствами, что и КУ-2, но имеет несколько более низкую обменную емкость. Однако он характеризуется улучшенными кинетическими свойствами и повышенной осмотической стабильностью. Макропористый полимер КУ-23 имеет пористость 30–60%, суммарный объем пор – 0,12–1,40 см³/г, эффективный радиус пор – 8–100 нм.

Сильнокислотные сульфокатиониты получают также путем сульфирования сополимеров стирола с диизопропенилбензолом:



который обеспечивает получение полимерных матриц изопоистой структуры.

Фосфорнокислотные катиониты. Фосфорнокислотные катиониты на основе сополимеров стирола с дивинилбензолом получают различными методами. Наиболее распространенным методом является обработка сополимера трихлоридом фосфора с последующим омылением групп $-\text{PCl}_2$ в присутствии окислителей:



Этим методом получают катиониты КФ-1 гелевой и КФ-11 макропористой структуры.

Другой метод синтеза фосфорнокислого катионита КФ-2 заключается в галогеналкилировании монохлордиметиловым эфиром сополимера стирола с дивинилбензолом в присутствии катализаторов Фриделя – Крафтса. Полученный продукт обрабатывают трихлоридом фосфора в присутствии хлорида алюминия, а затем омыляют группы $-\text{CH}_2\text{PCl}_4$ в присутствии окислителей до групп

$-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{P}}-(\text{OH})_2$. Поскольку в сополимере присутствуют и группы $-\text{PCl}_2$, образующиеся при фосфорилировании бензольного ядра, то, как и в первом случае, омыление проводят в присутствии окислителей.

Фосфорсодержащие катиониты с ионогенными группами $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{P}}(\text{OH})_2$ являются бифункциональными и занимают по кислотности промежуточное положение между слабо- и сильнокислотными катионитами. Первая ступень диссоциации фосфоновой группы является сильнокислотной (универсальной), вторая – слабокислотной (селективной). Последняя способна к образованию донорно-акцепторных комплексов.

3.8. Свойства и применение полистирольных пластмасс

3.8.1. Полистирол и ударопрочный полистирол

ПС – твердый, жесткий и прозрачный полимер без запаха и вкуса, горит коптящим пламенем. В технике применяют атактический (аморфный) ПС с молекулярной массой 50 000–200 000. Он растворяется в стироле, ароматических и хлорированных углеводородах, сложных эфирах и кетонах, но не растворяется в алифатических углеводородах, низших спиртах, этиловом эфире и воде.

К достоинствам ПС относятся: высокая водостойкость и стойкость к действию водных растворов кислот, щелочей и солей, прозрачность (пропускает до 90% видимого света), отличные диэлектрические свойства, удовлетворительные механические свойства, легко окрашивается, хорошо перерабатывается в изделия литьем под давлением и экструзией.

Недостатками ПС являются: повышенная хрупкость при ударных нагрузках, невысокая рабочая температура (не более 75°C), старение при действии солнечного света и склонность к растрескиванию.

ПС применяется для изготовления деталей теле-, радио- и электроаппаратуры, счетных машин, компьютеров, фотооборудования, мебельной фурнитуры, конторского оборудования, изделий упаковки галантерейных товаров и самих галантерейных товаров, бытовых предметов, трубок для изоляции проводов, пленки для конденсаторов и изоляции кабеля, упаковки пищевых и промышленных товаров, облицовочной плитки.

УПС по сравнению с ПС имеет более низкую теплостойкость, меньшую прочность и твердость, но более высокие показатели по ударной вязкости. Он используется при изготовлении бытовой техники – холодильников, телевизоров, стиральных машин, в некоторых отраслях машиностроения, строительства. Отдельные марки УПС применяют при изготовлении упаковки пищевых продуктов (стаканчики под сметану, майонез, йогурты и т. д.), а также для производства одноразовой посуды.

3.8.2. Сополимеры стирола

Широко применяются двойные сополимеры стирола с акрилонитрилом, метилметакрилатом и α -метилстиролом, а также тройные сополимеры стирола с акрилонитрилом и метилметакрилатом.

Суспензионные сополимеры стирола с акрилонитрилом, содержащие 20 и 28% второго компонента (СН-20, СН-28), обладают повышенными механическими свойствами и теплостойкостью, большей поверхностной твердостью, лучшей стойкостью к атмосферным воздействиям и устойчивостью к нефтяным углеводородам, бензину и керосину. Изделия изготавливают методом литья под давлением и используют в качестве деталей технического и бытового назначения. Сополимер конкурирует с полиметилметакрилатом в ряде областей применения, но уступает ему по прозрачности. Сополимеры с α -метилстиролом (САМ) обладают значительно большей теплостойкостью, чем сополимеры СН, и используются для изготовления радио- и электротехнических изделий, телевизоров благодаря высоким диэлектрическим свойствам.

Тройные сополимеры стирола, акрилонитрила и метилметакрилата (МСН), содержащие 40,7, 5,0 и 52,5% компонентов соответственно, хорошо окрашиваются и применяются при изготовлении деталей автомобильной и тракторной промышленности, радиотехники.

3.8.3. Пенополистирол

Пенополистирол выпускается в виде плит и тонких пленок. Он отличается низкой теплопроводностью (коэффициент теплопроводности 0,035–0,046 Вт/(м · °С)), поэтому используется в качестве теплоизоляционного материала. ППС стоек к действию воды и водных растворов кислот, щелочей и солей. Неустойчив к действию растворителей, горит.

ППС применяется для теплоизоляции водопроводных труб, холодильников, рефрижераторов, вагонов, в радиосвязи и радиолокации, при изготовлении непотопляемых лодок и судов, в производстве плит для потолков и декоративной отделки стен, легких строительных панелей в качестве промежуточного слоя, при изготовлении футляров для приборов и других изделий, в качестве вкладышей и прокладок, для упаковки чувствительных к ударам пищевых (яйца, фрукты) и промышленных товаров. Сочетанием пленок из ППС с другими листовыми материалами (бумагой, картоном, алюминиевой фольгой, пластмассами и металлами) методом каширования (тепловой сваркой при 100–125°С) возможно получение разнообразных комбинированных и декоративных пленок для изготовления упаковки, звуко- и теплоизоляционных прокладок, отделочных материалов в строительстве, посуды разового использования и других изделий.

3.8.4. АБС-сополимеры

АБС-сополимеры, получаемые механохимическим методом (пластик СНП). Наиболее широко применяется продукт совмещения сополимера стирола и акрилонитрила с акрилонитрил-бутадиеновым каучуком (пластик СНП). Его получают смешением компонентов в смесителях Бенбери при 180–190°С и экструдерах при 180–230°С. В зависимости от состава сополимера и соотношения его с каучуком производят различные марки СНП, которые отличаются ударной вязкостью (от 22 до 80 кДж/м²) и другими физико-механическими свойствами.

Пластик СНП устойчив к действию щелочей, морской воды, смазочных масел, бензина, хорошо перерабатывается в изделия литьем под давлением, экструзией, прессованием, выдуванием, вакуум-формованием. Используется для изготовления электро- и радиодеталей (телефонных аппаратов, корпусов радиоприемников и телевизоров и др.), труб, различной тары, игрушек, культтоваров и галантереи, фотопринадлежностей. Из гранул и листового материала получают детали холодильников (дверцы, полки, коробки, контейнеры), облицовочные материалы (стенной кафель, стенные панели с декоративной поверхностью и др.), предметы сантехники (раковины, ванны, сливные бачки и т. п.).

АБС-сополимеры, получаемые прививочной полимеризацией. АБС-сополимеры, содержащие 5–35% акрилонитрила, 10–40% бутадиена и 25–80% стирола, относятся к наиболее универсальным термопластам. По сравнению с ПС они обладают повышенными значениями механической прочности, теплостойкости, химической стойкости, особенно стойкости к нефтепродуктам.

Сохранение физико-механических свойств АБС-сополимеров и предотвращение деструкции их в процессе переработки в изделия достигается введением отдельных низкомолекулярных стабилизаторов, специальных стабилизирующих композиций, содержащих кроме традиционных веществ (бромбензол, оксид сурьмы (III) и др.) хлорированные полимеры (поливинилхлорид, хлорированный ПЭ или их смеси). Примером одной из таких стабилизирующих композиций является смесь алкилзамещенных фенолов (4,4'-диметилен(2-*трет*-бутил-5-метил)фенол и др.), органических фосфитов (трис-(нонилфенил)фосфит и пр.) и эпокси-соединений (эпоксицированное соевое масло и др.).

Основное применение АБС-сополимеров – изготовление труб, фитингов, листов и изделий из листовых материалов. Кроме того, АБС-сополимеры широко используются в металлизированном виде для получения деталей к смесителям, пылесосам, холодильникам, компьютерам, их применяют на транспорте, в судо- и автомобилестроении. Наряду с пенополиуретанами листовые АБС-сополимеры используют для изготовления трехслойных конструкций.

В последние годы АБС-сополимеры применяют для изготовления пенопластов и смесей со многими термопластами (поливинилхлоридом, поликарбонатом и полиуретанами).

3.9. Сведения по технике безопасности при производстве полистирольных пластических масс

Используемые при производстве полистирольных пластмасс мономеры (стирол, акрилонитрил, метилметакрилат, α -метилстирол и др.) и растворители – жидкости. Они токсичны, легковоспламеняемы и взрывоопасны (табл. 3.1).

Таблица 3.1

Свойства исходных мономеров

Показатель	Стирол	α -Метилстирол
Молекулярная масса	104,14	118,18
Температура, °С:		
– плавления	–30,6	–20
– кипения	145,2	161
– вспышки	30	38
– самовоспламенения	530	540
Пределы взрываемости в смеси с воздухом, об. %	1,1–5,2	0,85–3,4
Предельно допустимая концентрация в воздухе производственных помещений, мг/м ³	5,0	5,0

В этой связи их хранение и работа с ними требуют особой осторожности и четкого соблюдения правил противопожарной безопасности.

Условия хранения мономеров должны исключать возможность самопроизвольной полимеризации, которая протекает с выделением тепла и может привести к взрыву. Хранить мономеры необходимо с добавками ингибиторов.

Опасны также и дисперсные порошки полимеров, получаемые эмульсионным и суспензионным методами, вследствие возможности образования с воздухом взрывоопасных смесей (табл. 3.2).

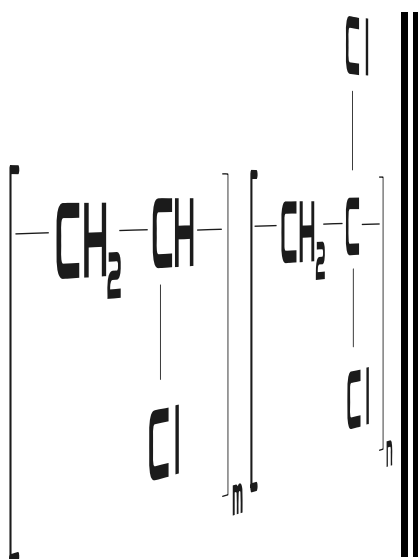
Все электрические устройства на предприятии, которое производит полистирол и материалы на его основе, должны быть выполнены во взрывобезопасном исполнении. При работе необходимо избегать возникновения искр, появления и накопления статического электричества.

Таблица 3.2

Показатели пожароопасности полистирольных пластических масс

Показатель	ПС суспен- зионный	УПС	Сополи- меры стирола	ПС для вспени- вания	ППС
Температура, °С:					
– воспламенения	210	343	290	74	310
– самовоспламенения	444	486	400	376	440
Нижний предел взрывае- мости пыли (фракция 20– 70 мкм), г/м ³	25	–	25–28	27,5	–

Токсичные пары стирола, α -метилстирола при достаточной концентрации их в воздухе действуют раздражающе на слизистые оболочки глаз, носа, легких. Токсичны также и эфиры акриловой и метакриловой кислот. В этой связи в производственных помещениях очень важно наладить эффективную общую и местную приточно-вытяжную вентиляцию.



Глава 4

ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ХЛОРИРОВАННЫХ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Пластические массы на основе полимеров хлорированных непредельных углеводородов (в основном этилена) включают полимеры и сополимеры винилхлорида и винилиденхлорида, пластифицированный поливинилхлорид, пенополивинилхлорид.

Поливинилхлорид (ПВХ) $[-\text{CH}_2-\text{CHCl}-]_n$ – второй (после ПЭ) наиболее крупнотоннажный представитель пластмасс. Мировые производственные мощности по производству ПВХ по состоянию на начало 2004 г. достигли 34,5 млн. т/год. Среди них примерно 40% приходится на страны Азиатского Тихоокеанского региона, 26% – на США и Канаду и около 20% – на страны Евросоюза. В перспективе полагают, что производство ПВХ будет приближаться к источникам дешевых ресурсов рабочей силы и нефтехимического сырья. Структура потребления ПВХ в Западной Европе в 2004 г. включала: твердые профили – 28%, трубы и фитинги – 24%, жесткие пленки – 12%, эластичные пленки – 6%, кабели – 8%, настилы полов – 5%, вспененные и мягкие профили – 3%, покрытия – 3%, бутылки – 1%, прочее – 10%.

Необходимо отметить, что российский рынок ПВХ сегодня быстро развивается и характеризуется оживленной конъюнктурой. Спрос внутреннего рынка стран СНГ опережает предложение.

На российском рынке представлены суспензионный, эмульсионный и микросуспензионный ПВХ, а также сополимеры винилхлорида. Наиболее востребованным является суспензионный ПВХ. Видовой ассортимент российского производства ПВХ ограничен выпуском суспензионного и эмульсионного ПВХ, а также сополимеров

винилхлорида. Блочный и микросуспензионный ПВХ в России не производятся.

В 2003–2004 гг. на российском рынке ПВХ произошел перелом в сторону увеличения потребления ПВХ в производстве профильно-погонажных изделий и уменьшения доли таких сегментов, как покрытия для пола и пластикаты. Таким образом, произошла переориентация рынка ПВХ в направлении увеличения переработки ПВХ в жесткие изделия. Наметились позитивные изменения в таких отраслях, как строительство, медицинская и химическая промышленность, упаковка.

В Республике Беларусь производство поливинилхлорида пока не налажено, хотя сырьевые ресурсы для этого имеются: огромные залежи сильвинитовых руд и производство этилена на ОАО «Нафтан».

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

4.1. Производство поливинилхлорида в массе

Основным сырьем для производства ПВХ является винилхлорид (ВХ).

Винилхлорид при комнатной температуре и атмосферном давлении – бесцветный газ с приятным эфирным запахом, с $T_{\text{кип}} = -13,9^{\circ}\text{C}$, плотностью 970 кг/м^3 (при -15°C). ВХ растворяется в ацетоне, этиловом спирте, ароматических и алифатических углеводородах, но в воде практически нерастворим.

Радикалы винилхлорида вследствие их высокой активности легко вступают во взаимодействие с различными примесями, содержащимися в мономере даже в незначительных количествах. Некоторые из примесей, например ацетилен, реагируют как агенты передачи цепи и могут вызывать образование малоактивных радикалов, замедляя полимеризацию. В присутствии других примесей происходит обрыв цепи.

Реакция передачи цепи часто используется для регулирования молекулярной массы полимера. При этом в полимеризационную среду

вводят вещества, способные участвовать в передаче цепи, – *регуляторы*. Регуляторы выбирают так, чтобы образующиеся в результате передачи цепи радикалы были достаточно активными, в противном случае применяемые регуляторы замедляют или даже ингибируют полимеризацию.

Во всех случаях получения поливинилхлорида кислород вызывает отрицательное влияние на ход полимеризации и свойства полимера. Наличие кислорода в системе обуславливает индукционный период процесса полимеризации, уменьшение скорости полимеризации, понижение средней молекулярной массы, появление разветвленности, уменьшение термической стабильности ПВХ, ухудшение его совместимости с пластификаторами. Поэтому содержание кислорода выше 0,0005–0,001% (по отношению к винилхлориду) нежелательно. При полимеризации винилхлорида выделяется большое количество тепла (1466 кДж/кг), что существенно влияет на технологию получения полимера. Необходимо подчеркнуть, что трудности при осуществлении полимеризации винилхлорида в массе в промышленных условиях непосредственно связаны с отводом теплоты реакции. Условия теплоотвода особенно ухудшаются тем, что при увеличении степени конверсии мономера постепенно исчезает жидкая фаза и образуются крупные агрегаты полимера. Агрегаты продолжают расти, все теснее примыкая друг к другу. Они частично деформируются, образуя непрочную пористую массу. При более глубоких степенях превращения на стенках автоклава образуется твердый налет, затрудняющий отвод тепла через стенки, что приводит к местным перегревам и получению неоднородного полимера.

Поэтому полимеризацию винилхлорида в массе в обычном автоклаве можно осуществлять до степени конверсии мономера не выше 20–25%. Основная технологическая особенность промышленного способа полимеризации винилхлорида в массе заключается в проведении процесса в две *стадии*:

- 1) получение форполимера в обычном автоклаве;
- 2) завершение процесса в горизонтальном или вертикальном цилиндрическом автоклаве, конструкция которого обеспечивает интенсивное перемешивание образующегося полимера и эффективный отвод тепла.

Процесс начинают в обычном автоклаве при 30–70°C в присутствии инициаторов, растворимых в диметилфталате, или других инициаторов, растворимых в мономере, при интенсивном перемешивании

до 10%-ной конверсии мономера. Образовавшуюся суспензию полимера в мономере для завершения полимеризации подают в основной автоклав с мешалкой специальной конструкции, в котором содержатся свежий винилхлорид, инициатор и акцептор хлористого водорода. Конверсия мономера в основном полимеризаторе составляет 70–85% в зависимости от марки ПВХ.

Незаполимеризовавшийся винилхлорид поступает через фильтр в конденсатор для сбора мономера. Поливинилхлорид пневмотранспортом всасывающего типа в смеси с воздухом подается в бункер-циклон, где улавливается. Таким образом, при использовании данного метода исключаются стадии фильтрации и сушки полимера, вследствие чего технологическая схема упрощается и становится экономичнее по сравнению с суспензионным и эмульсионным методами, несмотря на меньшую степень конверсии мономера и затруднения, связанные с отводом тепла.

Необходимо отметить, что полимеризация ВХ в присутствии инициаторов протекает гораздо быстрее в атмосфере азота, чем воздуха. Реакция полимеризации очень чувствительна к наличию примесей. Так, ацетилен, метиловый и этиловый спирты, соляная кислота сильно замедляют скорость процесса, а стирол, гидрохинон, резорцин, анилин, дифениламин, фенол прекращают его. При полимеризации ВХ в массе реакцию проводят в жидком мономере, в котором предварительно растворен инициатор. По одной из схем технологический процесс полимеризации ВХ в массе включает следующие операции: предварительная полимеризация ВХ, окончательная полимеризация ВХ, выделение порошка полимера, промывка, сушка, просеивание и упаковка порошка (рис. 4.1).

Из сборника 1 в автоклав 2 загружают ВХ и инициатор (динитрил азо-бис-изомасляной кислоты, изопропилпероксидикарбонат и др.), в рубашку автоклава подают воду температурой 60–65°C. Давление в автоклаве повышается до 0,9–1,0 МПа. При непрерывном перемешивании турбинной мешалкой в течение 0,25–1,0 ч происходит предварительная полимеризация ВХ (на 10%), приводящая к образованию суспензии ПВХ в жидком ВХ. Контроль полимеризации осуществляют по изменению давления в автоклаве и температуре воды, циркулирующей в рубашке. По окончании процесса полимеризации суспензию сливают в горизонтальный автоклав 3, снабженный рубашкой для обогрева и ленточно-спиральной мешалкой для перемешивания реакционной смеси,

добавляют регулятор молекулярной массы (*транс*-дихлорэтилен, циклопентен, тетрагидрофуран) и низкотемпературный инициатор (пероксид водорода – аскорбиновая кислота – сульфат железа (II); гидропероксид *трет*-бутила – триэтилборат и др.), реакцию продолжают в течение 7,5–9,5 ч, доводя до 60–85%-ной конверсии ВХ при температуре от -10 до -20°C .

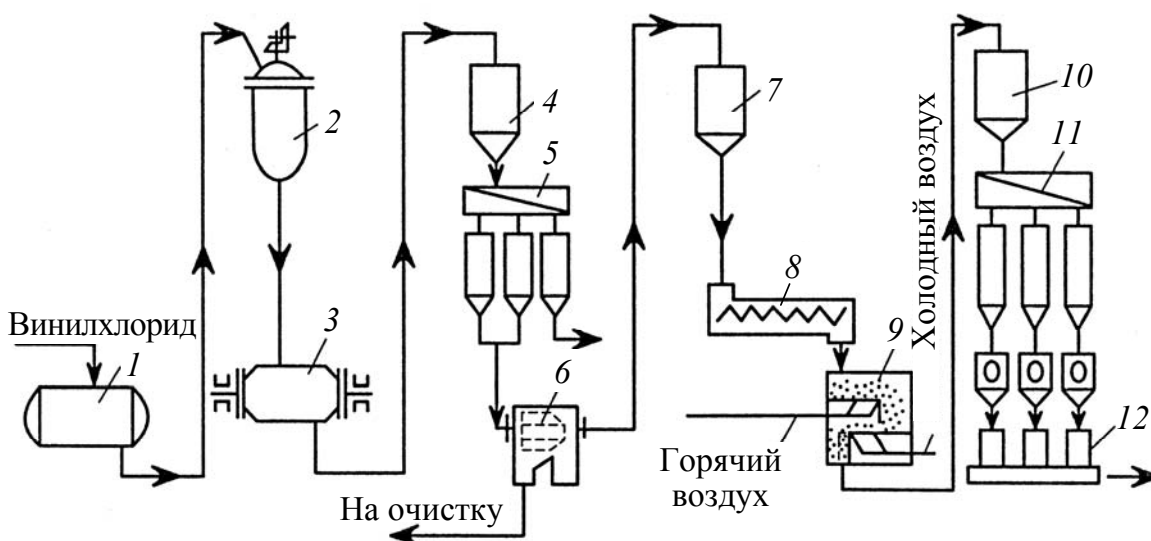


Рис. 4.1. Схема производства поливинилхлорида в массе:

- 1 – сборник; 2 – автоклав; 3 – горизонтальный автоклав; 4, 7, 10 – бункеры;
5, 11 – вибросита; 6 – центрифуга; 8 – транспортер; 9 – сушилка;
12 – тара для порошка поливинилхлорида

Непрореагировавший ВХ из автоклава после фильтрации, охлаждения и конденсации возвращается в сборник 1, а порошок полимера поступает в бункер 4 и далее на вибросито 5, где отбирается фракция с размером частиц не более 1 мм. Порошок полимера промывают горячей водой на центрифуге 6, после чего подают в бункер 7, а затем с помощью транспортера 8 загружают в сушилку 9. После сушки горячим воздухом порошок собирают в бункер 10, просеивают на вибросите 11 и упаковывают в тару 12. Крупную фракцию ПВХ измельчают и перерабатывают отдельно.

Процесс предварительной и окончательной полимеризации ВХ проводят в автоклавах, из которых тщательно удаляют кислород воздуха путем продувки ВХ.

Достоинства полимеризации в массе – высокая чистота полимера, его повышенные электроизоляционные свойства, прозрачность изделий.

4.2. Производство поливинилхлорида в суспензии

Большую часть ПВХ (около 70% всего производимого ПВХ) получают суспензионным методом. Этот метод обеспечивает высокое качество полимера (со сравнительно узким молекулярно-массовым распределением) и хорошее регулирование температурного режима процесса (отклонение температуры не превышает $0,5^{\circ}\text{C}$). Отвод теплоты реакции ($91,6$ кДж/моль) осуществляется через дисперсионную среду (водную фазу), в которой диспергируют жидкий ВХ в присутствии гидрофильных защитных коллоидов (стабилизаторов суспензии). Винилхлорид в водной фазе находится в виде отдельных капель, в которых и происходит его полимеризация. Сначала в каждой капле возникают первичные частицы, набухшие в мономере, которые по мере увеличения их числа агрегируются. Это происходит до конверсии ВХ на 20–30%. По мере дальнейшего расходования мономера и завершения полимеризации образующиеся частицы начинают уплотняться с образованием пористых микроблоков, и в конечном счете превращающихся в монолитные твердые микроблоки.

Суспензионный ПВХ получают по полунепрерывной схеме: стадия полимеризации – периодический процесс, а последующие операции проводятся непрерывно. В качестве инициаторов применяют растворимые в мономере динитрил азо-бис-изомасляной кислоты, пероксид лаурила, пероксидикарбонаты и др. Некоторые пероксидикарбонаты ускоряют процесс полимеризации ВХ в 2–3 раза. Наиболее эффективны смеси инициаторов. Стабилизаторами служат метилцеллюлоза, сополимеры винилового спирта с винилацетатом и др. Водорастворимая метилцеллюлоза с содержанием 26–32% метоксильных групп надежно защищает капли мономера от агрегирования при значительно более низких концентрациях по сравнению с другими стабилизаторами. Для обеспечения постоянного значения рН при полимеризации ВХ в систему вводят буферные добавки (водорастворимые карбонаты или фосфаты).

Температура реакции обуславливает величину молекулярной массы ПВХ, степень разветвленности макромолекул и термостабильность полимера. В определенной степени на свойства продукта влияют также рецептуры загрузки (массовые соотношения воды и мономера), степень конверсии и другие факторы.

Размеры частиц порошка полимера (до 600 мкм, обычно 75–150 мкм) зависят от типа применяемого стабилизатора, его количества и интенсивности перемешивания.

Технологический процесс производства ПВХ в суспензии состоит из следующих стадий: полимеризация ВХ, охлаждение и отжим суспензии, сушка порошка полимера (рис. 4.2).

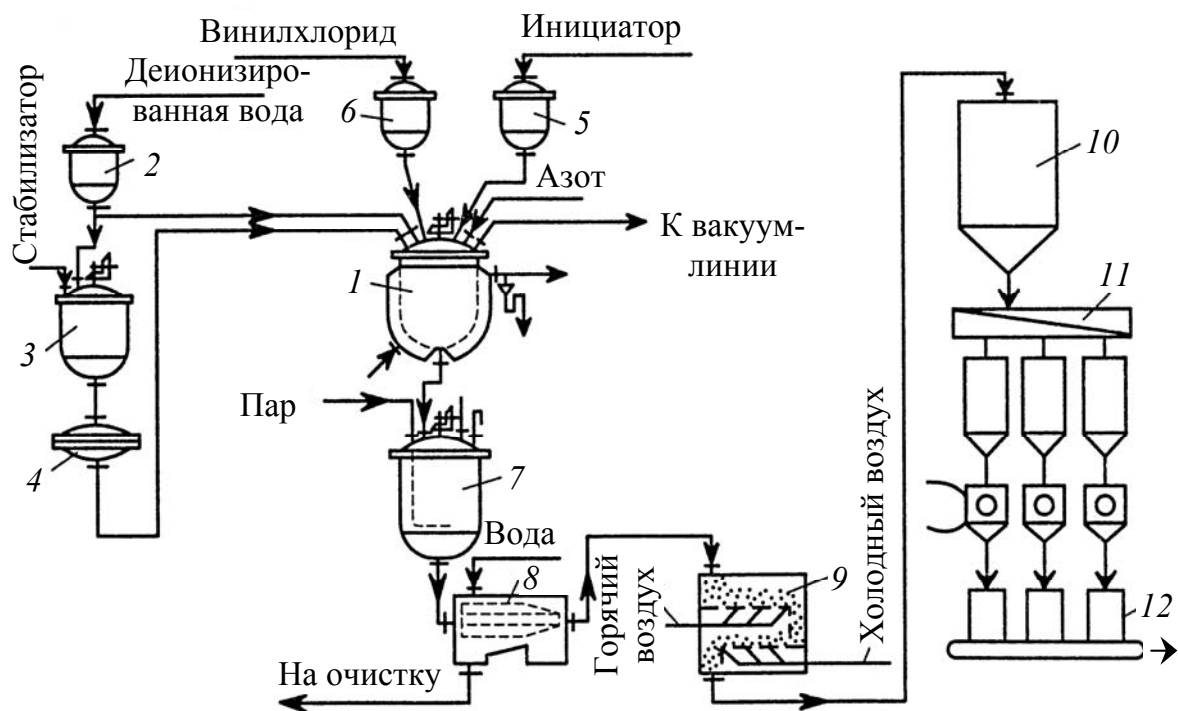


Рис. 4.2. Схема производства поливинилхлорида в суспензии:
 1 – реактор; 2 – емкость деионизированной воды; 3 – емкость раствора стабилизатора; 4 – фильтр; 5 – весовой мерник раствора инициатора; 6 – сборник винилхлорида; 7 – сборник-усреднитель; 8 – центрифуга; 9 – сушилка; 10 – бункер; 11 – узел рассева порошка; 12 – тара для порошка поливинилхлорида

В работающий под давлением реактор 1 ($20\text{--}40\text{ м}^3$) с мешалкой и рубашкой для обогрева и охлаждения реакционной смеси подают определенные количества воды из емкости 2, раствора стабилизатора из емкости 3 (через фильтр 4) и раствора инициатора в мономере из мерника 5. После чего реактор продувают азотом и при перемешивании вводят жидкий ВХ из сборника 6. Реакционную смесь нагревают до 40°C . Продолжительность полимеризации при $42\text{--}88^\circ\text{C}$ и давления $0,5\text{--}1,4\text{ МПа}$ составляет $20\text{--}30\text{ ч}$, конверсия мономера $80\text{--}90\%$. Окончание процесса – при достижении в реакторе давления $0,33\text{--}0,35\text{ МПа}$. Вакуум необходим для удаления из аппарата не

вступившего в реакцию ВХ, который затем собирается в газгольдере и идет на ректификацию. После очистки его используют для полимеризации. Суспензию полимера передают в сборник-усреднитель 7, где смешивают с другими партиями с последующим отделением полимера и промывкой его водой в центрифуге непрерывного действия 8. Влажный полимер подают в сушилку 9, сушат горячим воздухом (80–120°C) до содержания влаги 0,3–0,5%.

После сушки порошок полимера сжатым воздухом направляют в узел рассева 11. Полученный порошок упаковывается, а крупная фракция поступает на дополнительный размол.

4.3. Производство поливинилхлорида в эмульсии

Полимеризацию ВХ в эмульсии так же, как и в суспензии, проводят в водной среде, но в присутствии ионогенных поверхностно-активных веществ (эмульгаторов) и инициаторов, растворимых в воде. Эмульгаторами и инициаторами служат те же вещества, которые применяются при эмульсионной полимеризации стирола (см. подглаву 3.5).

Скорость процесса и свойства ПВХ зависят от природы и концентрации инициатора и эмульгатора, рН среды, соотношения мономер : водная фаза, температуры и других факторов. Обычно этим методом получают ПВХ с размером частиц от 0,1 до 3,0 мкм. Исходя из назначения полимера (для производства пластмасс, латексов, паст), выбирают соответствующую рецептуру и режим полимеризации. Большое значение при эмульсионной полимеризации имеет рН водной фазы. Регуляторами рН служат фосфаты или карбонаты натрия. Обычно рН среды поддерживается в пределах 8,0–8,5.

Эмульсионный ПВХ содержит эмульгатор и буферные добавки, не удаляемые при промывке, и поэтому отличается от суспензионного полимера пониженной прозрачностью, диэлектрическими показателями, термостабильностью и др. Но благодаря высокой скорости полимеризации и значительной дисперсности образующегося порошка этот способ полимеризации применяется в промышленности.

Эмульсионный ПВХ получают полимеризацией ВХ по периодической и непрерывной схемам. Технологический процесс производства непрерывным методом состоит из следующих стадий: полимеризация ВХ, дегазация, стабилизация, сушка латекса и рассев порошка (рис. 4.3).

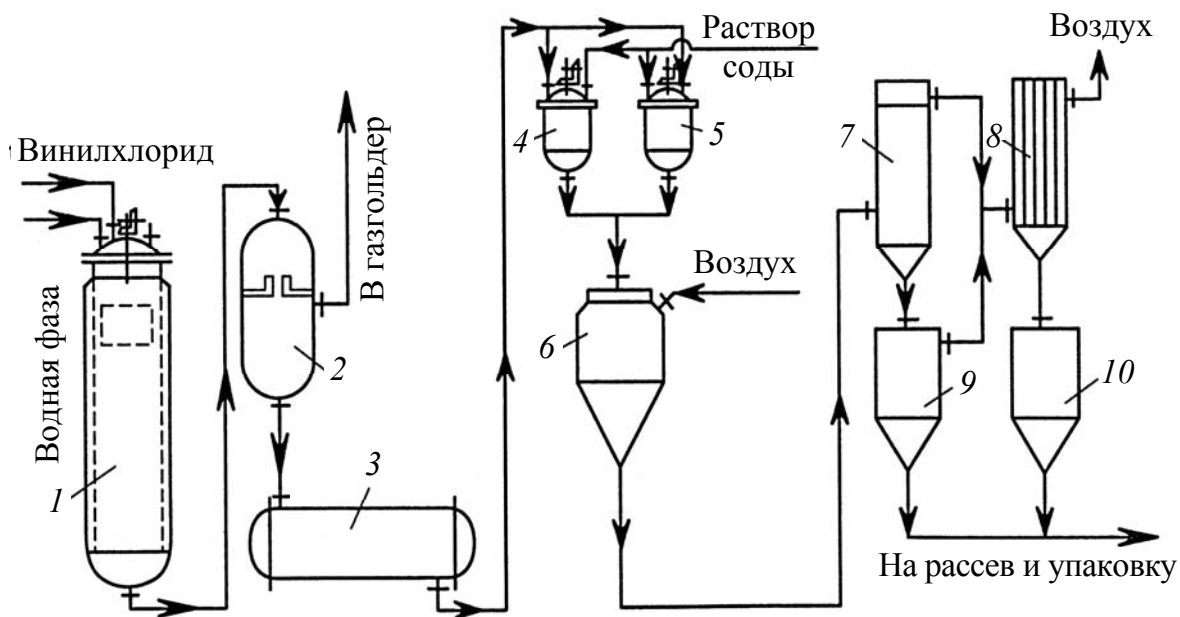


Рис. 4.3. Схема производства поливинилхлорида в эмульсии:
 1 – реактор-автоклав; 2 – дегазатор; 3 – сборник латекса;
 4, 5 – аппараты для стабилизации; 6 – сушилка; 7 – циклон;
 8 – рукавный фильтр; 9, 10 – бункеры

В реактор 1 объемом 15–30 м³ под давлением 1,0–1,1 МПа непрерывно поступает жидкий ВХ и водная фаза – раствор эмульгатора, регулятора рН и инициатора в деионизированной воде. В верхней секции реактора с помощью коротколопастной мешалки (1,0–1,4 об/с) создается эмульсия мономера в воде, которая подогревается до 40°С. По мере движения эмульсии от верхней до нижней части реактора при 40–60°С происходит полимеризация ВХ до степени конверсии 90–92%. Продолжительность процесса полимеризации составляет 15–20 ч. Процесс проводится либо в одном реакторе, либо в двух, соединенных последовательно.

Латекс (42% ПВХ) направляется в дегазатор 2 для удаления непрореагировавшего ВХ (вакуум 19–21 кПа), а затем в сборник 3. Из него латекс поступает сначала в аппараты 4 и 5 для стабилизации ПВХ 5%-ным раствором соды, после чего в распылительную сушилку 6, где сушится горячим воздухом (160°С), который подается в верхнюю часть сушилки. Воздух со взвешенным порошком направляют в циклон 7. В нем оседает основная часть порошка. Остальная часть полимера улавливается рукавным фильтром 8. Порошок ПВХ из бункеров 9 и 10 идет на рассев и упаковку. Содержание влаги в полимере не должно превышать 0,4%.

Порошкообразный или гранулированный ПВХ служит сырьем для производства основных промышленных марок – жесткого ПВХ (винипласта) и эластичного ПВХ (пластиката). Винипласт выпускается в виде листов, прутков, труб.

4.4. Производство эластичного поливинилхлорида

Эластичный ПВХ, пленки из которого называют пластикатом, получают на основе порошкообразного ПВХ и пластификаторов. В зависимости от назначения композиции включают различное количество пластификаторов, стабилизаторов, наполнителей. В промышленности пластикат выпускается в виде пленки (пленочный пластикат) и в виде ленты, трубок или шлангов (кабельный пластикат). Пленочный пластикат получают экструзией, каландрованием, несколько реже вальцеванием. Технологический процесс производства пленочного пластиката методом экструзии включает следующие стадии: смешение компонентов, экструзия массы, каландрование пленки, намотка и упаковка пленки (рис. 4.4).

ПВХ из хранилища 1 пневмотранспортом подают в бункер-циклон 2, а оттуда на вибросито 3 и в двухшнековый экструдер 4.

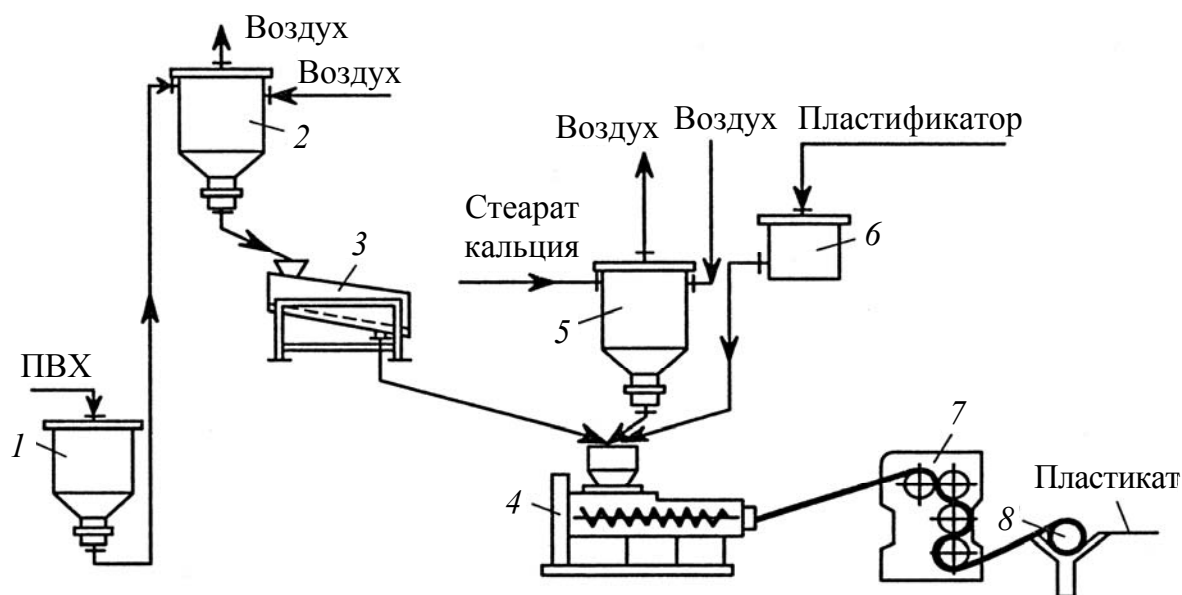


Рис. 4.4. Схема производства пленочного пластиката:
1 – хранилище ПВХ; 2, 5 – бункеры-циклоны; 3 – вибросито; 4 – экструдер;
6 – весовой мерник; 7 – каландр; 8 – намоточный станок

Стеарат кальция из бункера пневмотранспортом направляется в бункер-циклон 5, расположенный над загрузочным бункером экструдера 4. Сюда же из весового мерника 6 самотеком поступает пластификатор.

Примерные рецептуры некоторых пластикаторов приведены ниже, мас. ч.:

	<i>Общего назначения</i>	<i>Кабельный</i>	<i>Прозрачный</i>	<i>Морозостойкий</i>	<i>Огнестойкий</i>
Поливинилхлорид	100	100	100	100	100
Пластификаторы:					
диоктилфталат	56	50	24	36	33
дибутилсебацнат	—	—	—	18	—
дибутилфталат	—	—	24	—	—
трикрезилфосфат	—	—	—	—	22
Парафин	—	1	—	—	—
Стеарат свинца	—	—	—	4	4
Стеарат кальция	1	—	—	—	—
Стеарат кадмия	—	—	1	—	—
Основной карбонат свинца	8	8	—	—	—
Мел	1	—	—	—	—
Дибутилдилаурат олова	—	—	1	—	—
Триоксид сурьмы	—	—	—	—	4

Смешение компонентов, пластикация и гомогенизация массы происходят в экструдере 4 при 145–155°C, затем смесь через щелевую головку выдавливается в виде бесконечной пленки и транспортером непрерывно подается в зазор между валками четырехвалкового каландра 7. Температуру каждого валка каландра регулируют подачей пара в пределах 140–170°C. В процессе каландрования происходит ориентация макромолекул в направлении движения валков и окончательная калибровка пленки. После намотки на станке 8 рулоны пленки толщиной 0,12–2,0 мм транспортером подают на упаковку.

На современных производствах между каландром и узлом намотки размещают узлы-нормализаторы свойств пленки. Часто это термокамеры, которые позволяют плавно охладить пленку и обеспечить ее релаксацию в интервале температур от 100 до 50°C.

4.5. Свойства эластичного ПВХ

Свойства ПВХ можно изменять в широких пределах путем введения пластификаторов, различных добавок, а также в результате химической модификации. ПВХ совмещается с рядом полимерных пластификаторов: насыщенными полиэфирными и акрилонитрильными каучуками, эпоксидными и фенолоформальдегидными смолами. Продукты совмещения ПВХ с фенолоформальдегидными новолачными смолами носят название фенолитов.

Особо важное значение для переработки и применения ПВХ имеет совместимость его с низкомолекулярными пластификаторами, которые придают материалу гибкость, снижают хрупкость при низких температурах, облегчают условия переработки и увеличивают срок службы изделий.

По совместимости с ПВХ пластификаторы делятся на три группы. К пластификаторам первой группы («истинные пластификаторы») относятся вещества, практически неограниченно совмещающиеся с полимером: диоктилфталат, дибутилфталат, диизооктилфталат, дикаприлфталат, динонилфталат, толилфосфат, трикрезилфосфат. Пластификаторы второй группы хуже совмещаются с ПВХ, но они придают ему некоторые специальные свойства, в частности стойкость к воздействию низких температур, и обычно применяются в сочетании с пластификаторами первой группы. К ним относятся следующие пластификаторы: пропиленадипинат, полипропиленсебацинат, дибутиладипинат, диизобутилсебацинат, диизооктилсебацинат, триоктилфосфат. Пластификаторы третьей группы (хлорированные воски и высококипящие ароматические фракции нефти) не совмещаются с ПВХ. Они вводятся в полимер лишь в присутствии «истинных пластификаторов».

Надежность пластификатора в значительной степени определяется его способностью длительное время удерживаться в полимере. Он может выделяться в результате испарения, миграции, экстрагирования растворителями и так называемого выпотевания, когда количество введенного пластификатора превышает предел совместимости. Высшие фталаты и фосфаты в сочетании с большинством пластификаторов второй группы достаточно устойчивы. Наименее летучи полимерные пластификаторы, которые одновременно и менее подвержены миграции (т. е. выделению из пластика при контакте с другими полимерными материалами).

Пластифицированный ПВХ имеет высокие электроизоляционные свойства, обладает атмосферостойкостью, влагонепроницаемостью, бензо- и маслостойкостью, негорючестью и хорошей эластичностью. Физико-механические и диэлектрические свойства пластика (табл. 4.1) можно изменять в широких пределах в зависимости от содержания пластификаторов и наполнителей, а также от молекулярной массы исходного полимера. Большое влияние на свойства пленок оказывает температура: с понижением температуры они становятся жесткими и хрупкими.

Таблица 4.1

Свойства винипласта и пластика

Показатель	Винипласт	Пластикат
Плотность при 20°C, кг/м ³	1380–1400	1400–1500
Разрушающее напряжение, МПа:		
– при растяжении	35–63	15–25
– изгибе	100–120	–
Относительное удлинение при разрыве, %	10–50	200–300
Ударная вязкость, кДж/м ²	10–50	–
Твердость по Бринеллю, МПа	150–160	–
Температура размягчения по Вика, °C	90–95	–
Морозостойкость, °C	До –10	От –15 до –50
Теплостойкость по Мартенсу, °C	65–80	–
Диэлектрическая проницаемость при 10 ⁶ Гц	3,1–3,4	–
Тангенс угла диэлектрических потерь при 10 ⁶ Гц	0,015–0,050	–
Удельное электрическое сопротивление:		
– поверхностное, Ом	10 ¹² –10 ¹⁴	–
– объемное, Ом · м	10 ¹² –10 ¹³	10 ¹¹ –10 ¹²
Электрическая прочность, МВ/м	15–35	–

Пластикат используют во многих отраслях промышленности в качестве упаковочного материала, при изготовлении обуви, плащей, клеенки, манжетов-прокладок, для защиты от коррозии металлических и бетонных емкостей, различного инструмента, для изоляции проводов. Пленочный пластикат применяют также для изготовления средств индивидуальной защиты при работе с радиоактивными веществами. Водостойкий листовой пластикат используют для гидроизоляции строительных сооружений. Кабельный пластикат служит для непосредственной изоляции проводов и кабелей и в виде защитных оболочек уже изолированного кабеля. Трубки применяются для

транспортировки воды, масел, воздуха, газов при температурах от -10 до 60°C , а также для изоляции проводов.

Пластифицированный ПВХ также используется для изготовления искусственной кожи (обивочной, обувной, одежной и др.), которую получают путем нанесения паст на хлопчатобумажные ткани с помощью специальных машин.

При производстве лакокрасочных материалов на основе поливинилхлорида особенно важное значение имеет правильный выбор пигментов. Соединения координационно-ненасыщенных металлов, относящихся к переходной группе (например, цинк и кадмий), нельзя использовать в качестве пигментов, так как они ускоряют дегидрохлорирование полимера. Весьма эффективны соединения металлов, являющиеся стабилизаторами поливинилхлорида, – основные соли и оксиды свинца, соединения бария, кальция и стронция.

Для получения лакокрасочных покрытий обычно применяют поливинилхлоридные порошковые краски, пластизоли и органозоли. Формирование пленок из этих материалов происходит в результате физических процессов при температурах $\sim 150^{\circ}\text{C}$. Покрытия обладают высокой механической прочностью и атмосферостойкостью. Они используются для защиты металлов.

Для улучшения свойств полихлорвиниловых покрытий часто получают композиции путем сополимеризации винилхлорида с другими мономерами (винилацетат, винилиденхлорид, малеиновый ангидрид).

Введение гидроксильных групп в состав сополимеров (последующее омыление сополимеров винилхлорида с винилацетатом) приводит к улучшению их адгезии. Кроме того, дает возможность получать на их основе в сочетании с полиизоцианатами, карбамидо-, меламино- и фенолоформальдегидными олигомерами полимерные композиции, способные формировать на поверхности субстратов термореактивные покрытия с повышенными показателями прочностных и защитных свойств.

4.6. Производство жесткого поливинилхлорида

Для производства листов и пленок (жесткого ПВХ) используется метод экструзии, состоящий из следующих стадий: смешение компонентов, получение пленки экструзией, каландрование пленки, прессование листов (рис. 4.5).

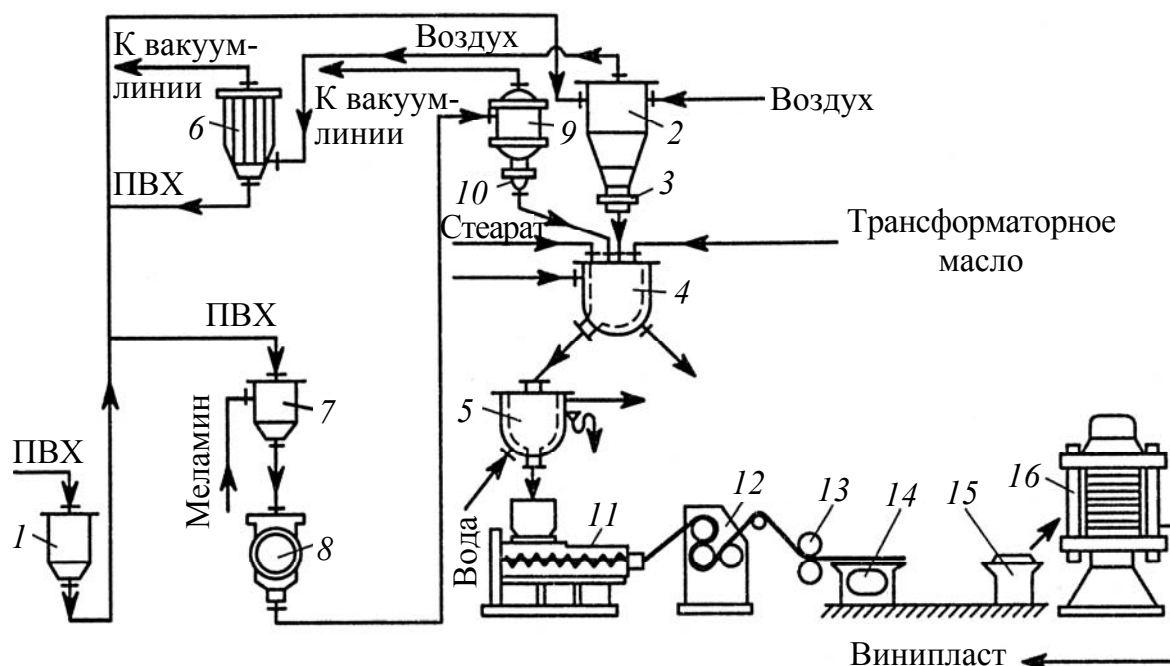


Рис. 4.5. Схема производства листового винипласта:

- 1 – хранилище ПВХ; 2, 7 – бункеры-циклоны; 3, 10 – питатели;
 4 – смеситель обогреваемый; 5 – смеситель охлаждаемый;
 6 – рукавный фильтр; 8 – шаровая мельница; 9 – вакуум-приемник;
 11 – экструдер; 12 – каландр; 13 – тянущие валки; 14 – резательный станок;
 15 – укладчик; 16 – многоэтажный пресс

Порошкообразный ПВХ из хранилища 1 через бункер-циклон 2 и барабанный питатель 3 пневмотранспортом подается в двухкорпусной вихревой смеситель, состоящий из смесителя с обогревом 4 и смесителя с охлаждением 5.

ПВХ, унесенный воздухом из бункера-циклона 2, отделяется в рукавном фильтре 6 и поступает в общий трубопровод ПВХ. Стабилизатор (меламин) транспортером подается через бункер-циклон 7 в шаровую мельницу 8, где дробится и смешивается с небольшим количеством ПВХ. Полученная стабилизирующая смесь-концентрат из мельницы 8 идет затем в вакуум-приемник 9, а после тарельчатым питателем 10 подается в смеситель 4, в который вводятся стearаты из питателя и трансформаторное масло, необходимые для пластификации композиции при переработке. Ниже приведены нормы загрузки компонентов в смеситель, мас. ч.:

ПВХ	100
Стабилизаторы	2–5
Смазывающие вещества	1,5–4,0

В отдельных случаях в рецептуру винипласта вводят до 5% пластификатора. После тщательного перемешивания композиция подается в смеситель 5, откуда непрерывно поступает в бункер вибропитателя двухшнекового экструдера 11 со щелевой головкой. В экструдере масса нагревается до 175–180°C, перемешивается и пластицируется. Из головки экструдера полимер выдавливается в виде бесконечной ленты-полотна, которая поступает на верхний валок калибрующего каландра 12, нагретый до 155–160°C, огибает средний валок и выходит в зазор между средним и нижним (температура 165–170°C) валками. С каландра лента направляется тянущими валками 13 в станок 14, где производится обрезка кромок (дисковыми ножами) и нарезание ленты на листы (гильотинными ножницами). Далее лист поступает на транспортер укладчика 15. Так получают листы винипласта (пленочный винипласт) толщиной 0,5–5,0 мм.

Для получения более толстых листов (листового винипласта) толщиной 5–20 мм тонкие листы пленочного винипласта набирают в пакеты и прессуют на многоэтажных гидравлических прессах 16 при 170–175°C и давлении до 1,5–10,0 МПа в зависимости от вязкости ПВХ и толщины листов.

Свойства винипласта приведены в табл. 4.1 (см. на с. 175).

4.7. Производство пенополивинилхлорида

Существуют следующие способы получения пенополивинилхлорида:

- сухое смешение компонентов в порошке;
- из пластизолей;
- каландрованием.

Первый является наиболее распространенным. Согласно этому способу, вначале готовят состав из компонентов в смесителе при 45–70°C, затем в порошкообразную смесь при 100°C вводят пластификатор (в случае получения эластичных пенопластов) и охлаждают смеси до 30°C.

Технологический процесс получения плит из жесткого пенопласта прессовым методом включает следующие стадии: приготовление прессовочных композиций, прессование, вспенивание заготовки, обрезка и упаковка (рис. 4.6).

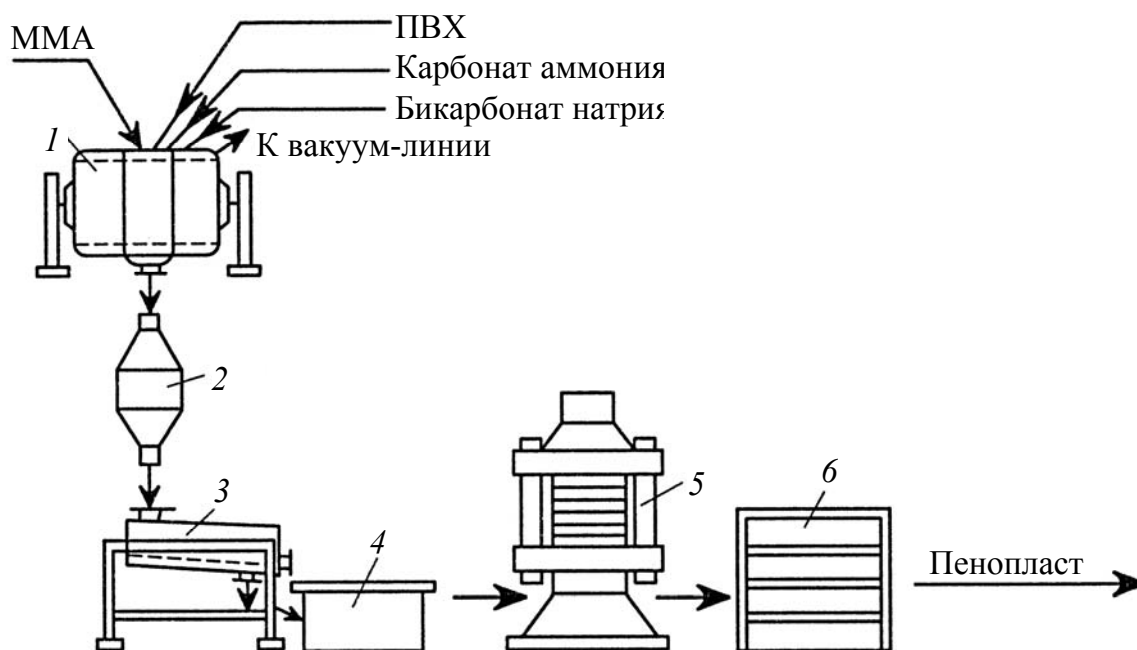


Рис. 4.6. Схема производства плиточного жесткого пенополивинилхлорида:
 1 – шаровая мельница; 2 – циклон; 3 – вибросито;
 4 – промежуточная емкость; 5 – пресс; 6 – камера вспенивания

В шаровую мельницу 1 загружают ПВХ, бикарбонат натрия, карбонат аммония, раствор динитрила азо-бис-изомаляной кислоты (порофор марки ЧХЗ-57), метилметакрилат (ММА) и перемешивают при 45°C на протяжении 18–20 ч. Нормы загрузки компонентов, мас. ч.:

ПВХ эмульсионный	100
ММА	25–28
Порофор (инициатор)	0,8–1,0
Карбонат аммония	10–16
Бикарбонат натрия	8

При смешении в рубашку мельницы подают воду для охлаждения смеси до заданной температуры. Композицию выгружают в циклон 2, а затем на вибросито 3. Чтобы получить монолитные заготовки, просеянную композицию из емкости 4 прессуют в металлических формах, установленных на плитах гидравлического пресса 5, при 160–170°C и давлении 18–30 МПа. Продолжительность выдержки примерно 1 мин на 1 мм толщины плиты. При прессовании происходит переход полимера в вязкотекучее состояние и разложение газообразователя. Поскольку при этом давление образующихся газов несколько ниже давления прессования, то при охлаждении пресс-форм до 15–20°C газы остаются в твердом

полимере. Извлеченные из пресс-формы заготовки подают в камеры вспенивания b для получения плит пенопласта. Вспенивание проводят в атмосфере насыщенного пара или горячего воздуха при $98\text{--}100^\circ\text{C}$ в течение $1\text{--}2$ ч. Коэффициент вспенивания $2,6$. После достижения заданных размеров плит их охлаждают, а затем обрезают по краям.

При беспрессовом методе массу, состоящую из эмульсионного ПВХ, пластификаторов (дибутилфталата и эфира метакриловой кислоты, способного полимеризоваться при нагревании) и инициатора, насыщают под давлением диоксидом углерода и выливают на конвейер. Нагреванием до $160\text{--}175^\circ\text{C}$ (с помощью токов высокой частоты и конвекционным теплом) массу вспенивают, охлаждают и нарезают на блоки.

Пенополивинилхлорид используют в качестве тепло- и звукоизоляционного материала в строительной технике, судо-, авиа-, машино- и вагоностроении. Он применяется также как легкий наполнитель армированных конструкций при изготовлении плавучих средств и амортизационных устройств, в обувной промышленности.

4.8. Хлорированный ПВХ

Хлорированный ПВХ (ХПВХ) получают хлорированием полимера газообразным хлором в хлорированных углеводородах при $100\text{--}115^\circ\text{C}$.

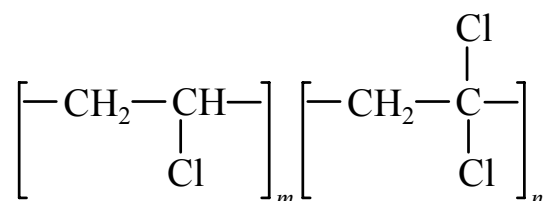
Перхлорвинил обладает высокой химической стойкостью к хромовой смеси, царской водке, фосфорной кислоте, растворам гипохлорита и перманганата калия, аммиака, едких щелочей до 50°C , серной и соляной кислот до 50°C и другим агрессивным средам. Теплостойкость перхлорвинила невысока. Уже при $100\text{--}105^\circ\text{C}$ он размягчается, поэтому эксплуатационным пределом считают температуру 85°C . Разрушающее напряжение при растяжении достигает $65\text{--}75$ МПа, а относительное удлинение при разрыве – $4\text{--}5\%$.

Перхлорвинил применяется для изготовления лаков и эмалей, для антикоррозионной защиты машин, аппаратов, металлических конструкций, морских и речных судов, сельскохозяйственных машин, вагонов; труб для транспортировки жидких отходов производств, для систем водоочистки и канализации; для изготовления волокна «хлорин», применяемого для получения фильтровальных тканей, транспортерных лент, спецодежды, лечебного белья; в электротехнической промышленности и др.

4.9. Сополимеры ПВХ

В целях модификации некоторых свойств ПВХ (растворимости, термостабильности, адгезии, текучести и др.) проводится его сополимеризация с различными непредельными соединениями. Наиболее широко применяются сополимеры ВХ с винилиденхлоридом (ВДХ) и винилацетатом (ВА).

Сополимеры ВХ с ВДХ имеют строение:



Их получают эмульсионным методом. Свойства сополимеров, в частности растворимость, разрушающее напряжение при растяжении, удлинение, зависят от состава. Наибольшее значение приобрели сополимеры, содержащие 40 и 85% ВДХ. Они обладают высокой прочностью, малой горючестью, химической стойкостью к кислотам и многим растворителям (спиртам, бензину, четыреххлористому углероду, скипидару, маслам и эфирам), а также к действию озона и солнечных лучей. По свойствам они близки к ПВХ, но имеют меньшую температуру размягчения и легче перерабатываются в изделия. Сополимеры имеют молекулярную массу от 20 000 до 100 000 и обладают плотностью 1400–1500 кг/м³ (до 40% ВДХ) и 1600–1800 кг/м³ (до 85% ВДХ). Латексы применяют для пропитки тканей, ковровых изделий, изготовления лаков.

4.10. Сведения по технике безопасности при производстве поливинилхлоридов

Винилхлорид транспортируют и хранят в баллонах в присутствии ингибитора (гидрохинон, *трет*-бутил пирокатехин и др.), но в некоторых случаях допускается его хранение без ингибитора при низких температурах (–40°С и ниже). В отсутствие кислорода мономер устойчив. С воздухом образует взрывоопасные смеси. Некоторые свойства винилхлорида (ВХ) и винилиденхлорида (ВДХ) приведены в табл. 4.2.

Таблица 4.2

Свойства винилхлорида и винилиденхлорида

Показатель	ВХ	ВДХ
Молекулярная масса	62,49	96,94
Температура, °С:		
– плавления	–159,7	–122,5
– кипения	–13,9	31,7
– вспышки	–	14
– самовоспламенения	545	642
Пределы взрываемости и смеси с воздухом, об. %	3,6–23,3	5,6–11,4
Предельно допустимая концентрация в воздухе производственных помещений, мг/м ³	30	50

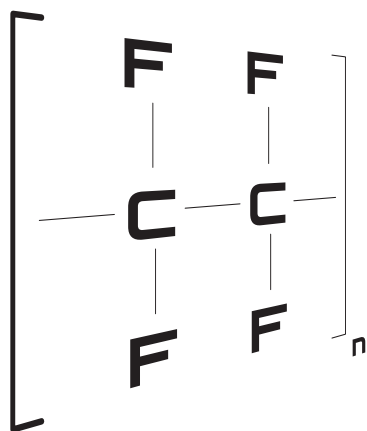
Баллоны, сборники, вентили и предохранительные устройства, соприкасающиеся с ВХ, должны быть изготовлены из стали или материалов, предотвращающих образование взрывчатых ацетиленидов меди. Сборники не следует заполнять мономером более чем на 85% их объема. ВХ токсичен, обладает наркотическим и канцерогенным действием.

Все производства ПВХ пожаро- и взрывоопасны, поэтому отделения полимеризации располагают в одном здании, а центрифуги, сушилку, узлы рассева и хранилища – в другом. Порошки ПВХ менее опасны при хранении. Нижний предел взрываемости пыли (фракция 250 мкм) для ПВХ и сополимеров ВХ составляет, г/м³:

ПВХ	100
Сополимеры:	
ВХ-ВА	47,8
ВХ-ВДХ	500
ВХ-ММА	96

Сточные воды (6–8 т на 1 т ПВХ) подвергают биологической очистке после удаления унесенного ПВХ отстаиванием и отделением полимера.

Важно помнить, что при горении или эксплуатации полимеров ПВХ при повышенных температурах выделяется хлористый водород.



Глава 5

ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ФТОРИРОВАННЫХ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Полимеры и сополимеры фторированных непредельных углеводородов (фторопласты, фторлоны) – малотоннажные продукты, но благодаря уникальным свойствам они являются исключительно ценными материалами для многих отраслей промышленности. Фторопласты используют в тех случаях, когда необходим комплекс ценных свойств, реализуемых в одном материале: высокие термо- и морозостойкость, предельная химическая стойкость, высокие диэлектрические свойства в широком интервале температур и т. д.

Почти 90% от общего потребления фторопластов приходится на политetraфторэтилен (ПТФЭ). Из других фторопластов наиболее применимы сополимеры тетрафторэтилена с гексафторпропиленом (ГФП), винилиденфторидом (ВДФ) и этиленом, а также поливинилиденфторид (ПВДФ), поливинилфторид (ПВФ) и политрифторхлорэтилен (ПТФХЭ).

ПТФЭ обладает весьма широким для полимерных материалов диапазоном рабочих температур: от -273 до 250°C . Важнейшие области его использования: машиностроение (подшипники скольжения, поршневые кольца, транспортные ленты и т. п.), радио- и электротехника (теплостойкая и морозостойкая электроизоляция), электроника, химическая промышленность (уплотнения, трубопроводная арматура, насосы, мембраны, футеровочный материал), ядерная техника, авиастроение, космическая техника, медицина и др. Этот полимер обладает химической стойкостью, стойкостью к действию микроорганизмов, негорючестью и способностью к переработке

применяемыми для каучуков методами. Сополимеры ПТФЭ используют для изготовления труб и шлангов, мембран, уплотнений, огнезащитной одежды, электроизоляции и др.

Фторопласты из-за высокой стоимости мономеров, необходимости тщательной очистки их от кислорода, приводящего к взрывоопасному процессу разложения, из-за сложности технологического процесса их синтеза (повышенное давление, значительное выделение тепла при полимеризации мономеров) менее доступны, чем другие полимеры.

5.1. Технология получения политетрафторэтилена и его сополимеров в суспензии и эмульсии

Политетрафторэтилен (ПТФЭ, фторопласт-4, фторлон-4), получаемый полимеризацией тетрафторэтилена, представляет собой полностью фторированный полиэтилен.

Мономер для получения ПТФЭ – тетрафторэтилен (ТФЭ) $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ – это бесцветный газ без запаха. ТФЭ легко полимеризуется при хранении. Для предотвращения преждевременной полимеризации в него добавляют ингибиторы (бутилмеркаптан, третичные амины и др.). С кислородом воздуха получается оксид ТФЭ. При инициированной полимеризации образуется ПТФЭ. Реакция экзотермична, протекает с большой скоростью и при значительном выделении тепла (126 кДж/моль).

В промышленности получение высокомолекулярного ПТФЭ осуществляют полимеризацией ТФЭ в водной суспензии или в эмульсии. При проведении реакции в растворе обычно образуются полимеры с низкой молекулярной массой. Их используют в качестве масел и смазок или как низкомолекулярные жидкие вещества, например фторированные спирты $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{OH}$, где $n = 1-6$, из которых получают гидроперфторкарбоновые кислоты – эмульгаторы эмульсионной полимеризации.

Процесс получения ПТФЭ полимеризацией ТФЭ в водной среде под давлением до 10 МПа в присутствии инициатора, который растворим в мономере, но без эмульгатора, называют *суспензионным*. Он состоит из следующих стадий: загрузка компонентов в автоклав, полимеризация ТФЭ, выделение, промывка и сушка полимера (рисунок).

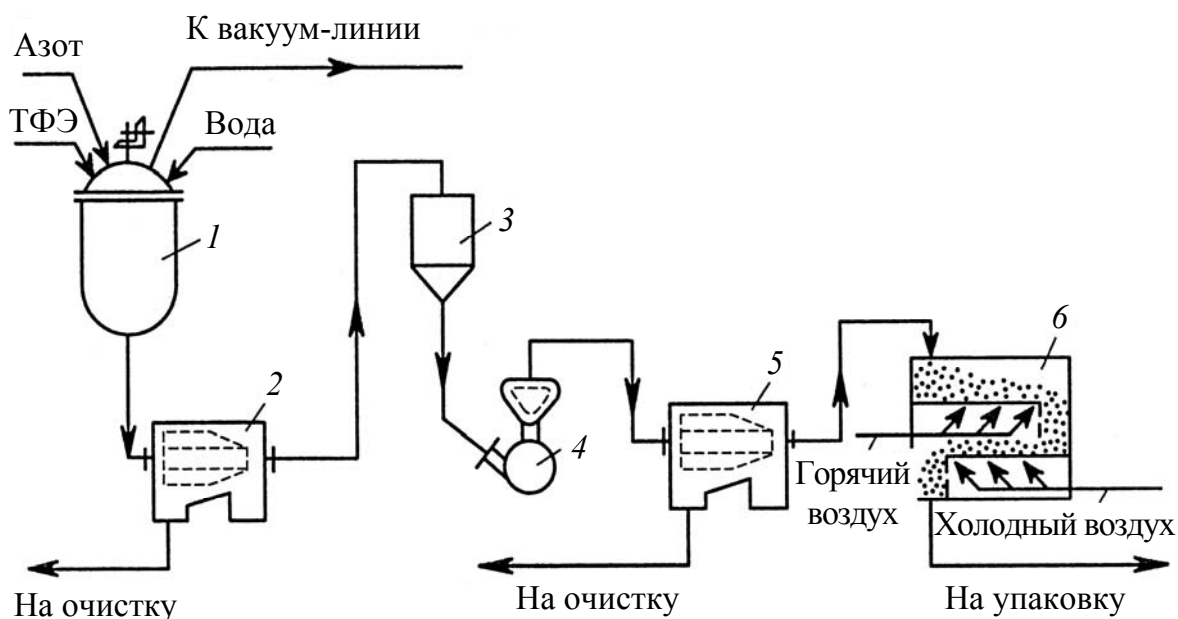


Схема производства политетрафторэтилена в суспензии:

1 – автоклав; 2, 5 – центрифуги; 3 – бункер порошка;
4 – дробилка; 6 – сушилка

В автоклав 1, предварительно продутый азотом, для исключения содержания в нем кислорода загружают деионизированную воду, инициатор (персульфат калия) и регулятор pH среды (буру). После охлаждения и вакуумирования в автоклав вводят ТФЭ и при перемешивании поднимают температуру до 70–80°C. Реакцию проводят под давлением 4–10 МПа. Как правило, за 1 ч при 80°C образуется 85–90% ПТФЭ. После окончания процесса полимеризации автоклав охлаждают, не вступивший в реакцию ТФЭ вытесняют азотом, суспензию полимера в воде подают на центрифугу 2 для отделения жидкой фазы. ПТФЭ собирают в бункере 3, измельчают в дробилке 4, многократно промывают горячей водой и после центрифугирования в центрифуге 5 сушат в сушилке 6 при 150°C. ПТФЭ по внешнему виду белый, непрозрачный, рыхлый волокнистый порошок.

Если в водную суспензию ПТФЭ добавить 9–12% поверхностно-активных веществ, то образуются более концентрированные суспензии, содержащие 50–65% полимера.

Типичные рецептуры суспензионной (I) и эмульсионной (II) полимеризации тетрафторэтилена и суспензионной полимеризации трифторхлорэтилена (III) приведены ниже, мас. ч.:

	<i>I</i>	<i>II</i>	<i>III</i>
Тетрафторэтилен	100	100	–
Трифторхлорэтилен	–	–	100
Вода	300–1000	300–1000	100–200
Инициатор	0,15–1,0	0,15–1,0	0,01–0,5
Регулятор рН среды	0,6–1,5	0,6–1,5	0,3–1,5
Эмульгатор	–	0,5–2,0	–
Фосфат железа (II)	–	–	0,01–0,5
Бисульфит натрия	–	–	0,01–0,5

При *эмульсионном способе* получения ПТФЭ полимеризацию ТФЭ проводят в воде в присутствии эмульгатора (аммониевой или калиевой соли перфторкарбоновой или моногидроперфторкарбоновой кислоты) и инициатора при 55–70°C и давлении до 7 МПа в течение 25 ч. В результате реакции образуется латекс полимера в воде, который содержит частицы диаметром 0,1–1,0 мкм. Концентрирование латекса и выделение полимера после разрушения эмульсии позволяет получить тонкодисперсный порошок.

Сополимеры ТФЭ с ВДФ, ГФП, ТФХЭ и этиленом получают аналогичными способами.

5.2. Производство политрифторхлорэтилена и его сополимеров в суспензии

Политрифторхлорэтилен (ПТФХЭ, фторопласт-3, фторлон-3) получают полимеризацией трифторхлорэтилена (ТФХЭ) $\text{CF}_2=\text{CFC1}$. Газообразный и жидкий ТФХЭ взаимодействует с кислородом воздуха при комнатной температуре и атмосферном давлении даже в отсутствие света, образуя соединения, которые после гидролиза дают щавелевую кислоту, фтористый и хлористый водород и небольшое количество пероксида. Соприкосновение ТФХЭ с водой приводит к образованию продуктов гидролиза, содержащих ионы фтора и хлора.

ТФХЭ полимеризуется в массе, в органическом растворителе и в водной среде. Во всех случаях образующиеся высокомолекулярные продукты выпадают из раствора в осадок, так как они не растворяются ни в жидком мономере, ни в других растворителях.

Наиболее широко применяют два последних метода, причем полимеризацией в растворителе обычно получают низкомолекулярные продукты (масла), а высокомолекулярный полимер синтезируют полимеризацией ТФХЭ в водной среде (суспензионный метод). На скорость процесса большое влияние оказывает рН среды, которая должна соответствовать значениям 2,5–4,0.

Технологический процесс производства ПТФХЭ осуществляется по схеме, аналогичной приведенной на рисунке (см. на с. 185). Типичная рецептура полимеризации ТФХЭ указана в подглаве 5.1. Полимеризация протекает при 20–35°C и давлении 0,3–1,7 МПа; конверсию доводят до 80–90%. Инициаторы процесса – персульфаты, пероксид водорода, *трет*-бутилпербензоат и др. После удаления непрореагировавшего ТФХЭ реактор разгружают, ПТФХЭ в виде белого порошка отделяют от водной среды, промывают несколько раз горячей водой и сушат. Размолотом порошка в органических жидкостях получают суспензии, как нестабилизированные (например, в спирте, в смеси спирта и ксилола), так и стабилизированные (например, в смеси спирта и воды) с добавкой поверхностно-активных веществ.

Сополимеры ТФХЭ с ВДФ, ГФП и этиленом получают аналогичным образом.

Низкомолекулярный ПТФХЭ синтезируют полимеризацией ТФХЭ в хлороформе при 100–150°C в присутствии пероксидов. Хлороформ является не только растворителем, но и агентом переноса цепи, регулирующим молекулярную массу полимера.

5.3. Производство поливинилфторида и его сополимеров в эмульсии

Поливинилфторид получают полимеризацией винилфторида (ВФ) в эмульсии. Винилфторид $\text{CH}_2=\text{CHF}$ – это бесцветный газ, легко полимеризующийся в эмульсии при нагревании в присутствии радикальных инициаторов (пероксида лаурилы, ацетилциклогексилсульфонила, диизопропилпероксикарбоната и др.) и эмульгаторов (карбоксиметилцеллюлозы и др.).

Схема процесса получения ПВФ, а также сополимеров ВФ с ТФЭ и другими непредельными соединениями аналогична схеме получения ПТФЭ (см. рисунок на с. 185). ПВФ выпускают также в виде белого порошка.

5.4. Производство поливинилиденфторида и его сополимеров в суспензии

Поливинилиденфторид (ПВДФ) получают полимеризацией винилиденфторида (ВДФ) $\text{CH}_2=\text{CF}_2$. ВДФ – бесцветный газ, полимеризующийся при 60–100°C в водной суспензии в присутствии радикальных инициаторов, растворимых в мономере.

Схема процесса получения ПВДФ подобна схеме получения ПТФЭ (см. рисунок на с. 185). Эмульсионный полимер обладает более низкими значениями показателей электрофизических характеристик, чем суспензионный, который отличается узким молекулярно-массовым распределением, пониженной разветвленностью и большей чистотой.

Выпускают ПВДФ в виде белого порошка, в виде дисперсии в органических растворителях (смеси диметилфталата с диизобутилкетонам) и в растворе диметилацетамида. Из сополимеров наибольшее распространение получили сополимеры с ТФХЭ и ГФП.

5.5. Свойства и применение фторопластов

5.5.1. Политетрафторэтилен и его сополимеры

ПТФЭ – белый, непрозрачный термопластичный полимер, выпускаемый как в виде тонкого или волокнистого порошка, так и в виде водной суспензии, содержащей 50–65% тонкодисперсного порошка. Этот полимер обладает уникальным комплексом физических и химических свойств. Он не растворяется ни в одном из известных органических растворителей и по химической стойкости превосходит все известные материалы (золото, платину, стекло, фарфор, эмаль, специальные стали и сплавы). Он стоек ко всем минеральным и органическим кислотам, щелочам, окислителям, газам и другим агрессивным средам. Разрушение ПТФЭ наблюдается лишь при действии расплавленных щелочных металлов (и растворов их в аммиаке), элементарного фтора и трехфтористого хлора при повышенных температурах. Вода не смачивает фторопласт-4 и не оказывает никакого воздействия на него при самом длительном испытании.

ПТФЭ – кристаллический полимер, содержащий 45–85% кристаллической фазы и плавящийся при 327°C. Степень кристалличности

влияет на физико-механические свойства полимера, но все же он является термо- и теплостойким, сохраняющим свои рабочие свойства в пределах от -273 до 250°C . При 327°C исчезает кристаллическая фаза и ПТФЭ превращается в аморфный прозрачный материал с высокой вязкостью расплава, что требует специальных методов переработки этого полимера в изделия. При 450°C начинается заметная деструкция ПТФЭ, сопровождающаяся выделением ТФЭ и других продуктов.

Физико-механические свойства ПТФЭ (табл. 5.1) достаточно высоки, хотя многие пластмассы превосходят его по прочности. Но из всех пластмасс только ПТФЭ сохраняет все свойства в интервале температур от -273 до 250°C .

Таблица 5.1

Физико-механические свойства фторопластов

Показатель	ПТФЭ	ПТФХЭ	ПВФ	ПВДФ
Плотность при 20°C , кг/м^3	2140– 2250	2080– 2160	1380– 1400	1770– 1800
Разрушающее напряжение, МПа:				
– при растяжении незакаленного материала	14–25	35–40	50–60	45–60
– изгибе	11–14	60–80	80–90	80–100
– сжатию	20	60–65	–	90–100
Относительное удлинение при разрыве, %	250–500	20–40	70–150	40–100
Ударная вязкость, кДж/м^2	170–190	20–160	100	160–190
Твердость по Бринеллю, МПа	30–40	100–130	100–120	130–150
Температура размягчения по Вика, $^{\circ}\text{C}$	110	130	–	140–160
Диэлектрическая проницаемость при 10^{10} Гц	1,9–2,2	2,3–3,0	5,0–5,9	8,0–9,0
Тангенс угла диэлектрических потерь при 10^{10} Гц	0,0002– 0,0003	0,01– 0,015	0,009– 0,02	0,016– 0,019
Удельное объемное электрическое сопротивление, $\text{Ом} \cdot \text{м}$	10^{15}	10^{16}	$4 \cdot 10^{11}$ – $7 \cdot 10^{12}$	$2 \cdot 10^{10}$ – 10^{12}
Электрическая прочность при толщине образца 4 мм, МВ/м	25–27	13–15	25	14–16

ПТФЭ имеет низкий коэффициент трения (0,05–0,27). Введение в полимер кокса, графита, стеклянного волокна и других неорганических веществ и материалов повышает его жесткость и твердость.

Ряд свойств ПТФЭ (растворимость, перерабатываемость) регулируют сополимеризацией ТФЭ с другими мономерами: этиленом, ГФП, ВДФ.

ПТФЭ и его сополимеры применяются для изготовления изделий антифрикционного назначения, уплотнительных материалов, используемых в агрессивных средах, электро- и радиотехнических изделий (конденсаторная и электроизоляционная пленки, пластины, кольца, диски, лакоткань, фольгированный стеклотекстолит и пр.), покрытий по металлам и керамике, порошков, волокна и тканей, изделий медицинского назначения.

5.5.2. Политрифторхлорэтилен и его сополимеры

ПТФХЭ – термопластичный полимер, выпускаемый в виде порошка. Это кристаллический полимер, содержащий до 80–85% кристаллической фазы. ПТФХЭ на холоду не растворяется в органических растворителях, но при 150°C растворяется в хлорированных и ароматических углеводородах. При 208–210°C ПТФХЭ плавится и переходит в вязкотекучее состояние. Физико-механические свойства полимера (см. табл. 5.1 на с. 189) сильно зависят от молекулярной массы и степени кристалличности и снижаются с повышением температуры. Химическая стойкость высока, хотя и ниже, чем у ПТФЭ. Методами прессования, литья под давлением и экструзии из ПТФХЭ изготавливают электро- и радиодетали, мембраны и клапаны для измерительных приборов, прокладки, втулки, седла и тарелки клапанов для химического машиностроения, рукавные и плоские пленки для печатных схем, транспортерных лент, термокопировальных аппаратов, изоляции проводов и упаковки реактивов, медикаментов и др. Сопolíмеры ТФХЭ с этиленом, ГФП и ВДФ применяются для изготовления труб, шлангов, пленки и листов для работы в агрессивных средах, тары для хранения и транспортировки кислот и различных жидкостей, антикоррозионных, антиадгезионных и антифрикционных покрытий. Низкомолекулярные полимеры ТФХЭ (масла и воски) служат в качестве противозносных присадок к минеральным и синтетическим маслам, а также для смазки кранов, вентиляей, насосов и компрессоров.

5.5.3. Поливинилфторид, поливинилиденфторид, сополимеры винилиденфторида

ПВФ – термопластичный кристаллический полимер, выпускаемый в виде белого порошка с температурой плавления 190–198°C. Этот полимер сочетает высокую прочность (см. табл. 5.1 на с. 189) с отличной стойкостью к атмосферным воздействиям и с хорошей

адгезией к металлам, дереву, пластмассам, строительным материалам. Диэлектрические показатели его хуже, чем у других фторопластов. Чаще всего ПФФ применяют в виде пленочного материала в химической промышленности и в строительстве для антикоррозионной и декоративной отделки наружных и внутренних стен зданий, промышленных сооружений, общественных учреждений, вагонов, самолетов. Пленку готовят методом экструзии и методом полива из раствора полимера в диметилсульфоксиде, бутиролактоне или диметилфталате.

ПВДФ – прозрачный термопластичный полимер, выпускаемый в виде тонкого или волокнистого порошка белого цвета, а также в виде суспензий в смеси спирта с диметилформамидом. По сравнению со всеми другими фторопластами он обладает наиболее высокими механическими свойствами (см. табл. 5.1) и наилучшей перерабатываемостью в изделия методами литья под давлением и экструзии. ПВДФ плавится при 170–171°C, степень его кристалличности достигает 60–65%. Благодаря прочности, износостойкости, жесткости и устойчивости к ползучести, стабильности размеров изделий в широком интервале температур, хорошей радиационной и химической стойкости, ПВДФ используется для изготовления труб и деталей трубопроводов для транспортировки агрессивных жидкостей, облицовочных материалов для емкостей, насосов, вентилях, клапанов, электроизоляции проводов и защитных покрытий для электротехнического оборудования, лакотканей в производстве слоистых материалов и пленок для упаковки реактивов, медикаментов и других препаратов.

Термостойкий и химически стойкий полимер, сочетающий эластичность с высокой прочностью и хорошей растворимостью, получают сополимеризацией ВДФ с ГФП. Его применяют для получения термостойких лаковых покрытий, а также пленок методом полива 15–20%-ного раствора в кетонах или сложных эфирах. Пленки и покрытия предназначены для изоляций проводов, изготовления мембран, прокладок и других изделий.

5.5.4. Марочный ассортимент фторопластов

Ассортимент фторопластов, выпускаемых промышленностью, чрезвычайно широк. Разработаны фторопласты с разнообразным сочетанием физико-механических, электрических, термических, химических, реологических свойств. На основе ПТФЭ выпускают фторопласты следующих марок: фторопласт-4, -4Д, -4ДП, -4ДПТ, -4ДМ и др. Это термостойкие, устойчивые к агрессивным средам

материалы. Они обладают исключительно высокими диэлектрическими показателями, высокими антифрикционными свойствами. В связи с тем, что фторопласт-4 не может переходить в высокоэластическое и вязкотекучее состояния, его переработка в изделия проводится методом предварительного формования заготовки на холоду с последующим спеканием.

Разработаны плавкие фторопласты, которые могут подвергаться многократному высокотемпературному формованию, не претерпевая термодеструкции и не изменяя основных свойств. Это фторопласт-4МБ, -40, -42, -3,4Н, -3М, -30, -32Л, -2, -2М и др. Плавкие фторопласты уступают фторопласту-4 по теплостойкости, диэлектрическим, антифрикционным и антиадгезионным свойствам, однако они надежны в работе при высоких механических нагрузках, повышенной радиации, которых фторопласт-4 не выдерживает. Плавкие фторопласты могут быть получены в виде концентрированных суспензий. Покрытия из таких суспензий отличаются повышенной адгезией к металлам. Покрытия можно получать методом порошкового напыления. Некоторые плавкие фторопласты (Ф-26, -23, -42, -4Н, -2, -2М, -1) обладают избирательной растворимостью в органических растворителях. Их применяют для получения пленок, покрытий, лакотканей, волокон. Гомологический ряд фторированных полимеров включает фторопласт-1 (поливинилфторид), фторопласт-2 (поливинилиденфторид), фторопласт-3 (политрифторэтилен) и фторопласт-4 (политетрафторэтилен). С уменьшением количества фтора в полимере снижается плотность полимера, что позволяет уменьшить массу изделия, его стоимость.

Разработаны различные разновидности фторопластов, позволяющие расширять области практического использования и создавать материалы и изделия с комплексом необходимых эксплуатационных характеристик. Например, фторопласт-2М отличается от Ф-2 большей эластичностью и более низкой температурой плавления. Фторопласты-2Б и -2МБ обладают более высокими электрическими свойствами. Фторопласт-2БА превосходит все марки фторопластов на основе ПВДФ по адгезии и обладает повышенными цвето- и светостабильностью. Фторопласт-2МЭ пригоден для изготовления микропористых фильтров с высокой проницаемостью, применяемых для ультрафильтрации агрессивных сред.

Модификацией фторопласта-3 получен фторопласт-3М, отличающийся меньшей скоростью кристаллизации, меньшим размером

образующихся при кристаллизации сферолитов и более высокой молекулярной массой. Изделия из фторопласта-3М более прозрачны, чем изделия из фторопласта-3. По физико-механическим свойствам он мало отличается от фторопласта-3, но более эластичен.

Фторопласт-4МБ обладает почти всеми свойствами фторопласта-4, но способен перерабатываться в изделия обычными для термопластов методами (экструзией, литьем под давлением, прессованием). Эта способность фторопласта-4МБ обусловлена пониженной вязкостью его расплава (10^3 – 10^5 Па · с при 300°C) по сравнению с вязкостью расплава фторопласта-4 (10^{16} Па · с при 370°C). Фторопласт-4МБ-2 – разновидность фторопласта-4МБ. Он отличается лучшей термостабильностью, более высокими диэлектрическими показателями. Фторопласт-4МД выпускается в виде концентрированной водной суспензии и применяется для получения антикоррозионных, антиадгезионных, электроизоляционных, антифрикционных покрытий, лакокрасочных и свободных пленок. Фторопласт-40 по сравнению со фторопластом-4 имеет более высокую прочность, твердость, износостойкость и способен перерабатываться в изделия обычными для термопластов методами. Изменяя условия полимеризации, можно получить полимер с различной молекулярной массой и вязкостью расплава 10^3 – 10^8 Па · с.

Фторопласт-400 имеет высокие оптические характеристики. Оптическая прозрачность: светопропускание в видимой части спектра составляет 90–95%, светорассеяние 5–8% и не зависит от толщины образца (до 10 мм). Высококачественные оптические изделия можно получать методами прессования и экструзии без закалки. Изделия сохраняют свою прозрачность до 150°C при выдержке в течение 3 ч. При 100 – 120°C фторопласт-400 сохраняет высокую прочность при растяжении и не утрачивает эластичность при низких температурах.

5.6. Сведения по технике безопасности при производстве фторированных непредельных углеводородов

Фторированные непредельные углеводороды относятся к категории взрывоопасных веществ, так как с кислородом воздуха образуют взрывоопасные смеси (табл. 5.2). При хранении все

фторсодержащие мономеры легко присоединяют кислород и образуют взрывоопасные соединения. Полимеризация мономеров в присутствии инициаторов протекает интенсивно с большим выделением тепла. При недостаточном его отводе из зоны реакции процесс становится неуправляемым и может закончиться взрывом. Фторсодержащие мономеры обладают токсическим действием, раздражают слизистую оболочку дыхательных путей, глаз и носоглотки. Полимеры и сополимеры фторсодержащих мономеров – безвредные вещества, но во время их термоокислительной деструкции происходит выделение токсичных веществ (оксида углерода, фторида водорода, фторфосгена, перфторизобутилена и др.).

Таблица 5.2

Свойства фторированных непредельных углеводородов

Показатель	ТФЭ	ТФХЭ	ГФП	ВФ	ВДФ
Молекулярная масса	100,2	116,5	150,0	46,0	64,0
Температура, °С:					
– плавления	–142,5	–158,2	–156,2	–160,5	–117
– кипения	–76,3	–28,4	–29,4	–72,2	–84
– самовоспламенения	–	600	510	–	480
Пределы взрываемости в смеси с воздухом, об. %	13,4–46,4	28,5–35,2	–	–	5,8–20,3
Предельно допустимая концентрация в воздухе производственных помещений, мг/м ³	20	8	5	30	50

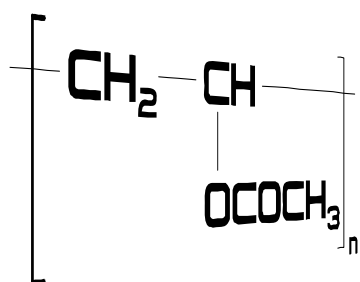
Для создания безопасных условий труда производства фторопластов выносят в специальные помещения, выполненные во взрывобезопасном исполнении. Загрузка компонентов в реакторы, проведение реакций полимеризации и сополимеризации, отгонка непрореагировавших мономеров осуществляются дистанционно с пультов управления. Мерой защиты от возможных взрывов является тщательное удаление кислорода из аппаратов, реакторов и трубопроводов, автоматическое регулирование температуры реакций, возможность быстрого охлаждения аппаратов и снятие избыточного давления с помощью предохранительных устройств (мембран и др.).

В целях защиты работающих от возможного отравления токсичными веществами производственные помещения оборудуются

эффективной приточно-вытяжной вентиляцией, местными отсосами воздуха, устройствами для аварийной вентиляции, а работающие обеспечиваются индивидуальными средствами защиты (противогазами, масками, респираторами).

Во всех помещениях, где производится переработка фторопластов в изделия (спекание порошка, сплавление частиц из суспензии, литье под давлением, прессование, экструзия, сварка, механическая обработка на металлорежущих станках резанием, снятием стружки (ленты), сверлением и т. п.), кратность обмена воздуха должна быть не менее 5. Опасной является концентрация продуктов разложения фторопластов, равная 0,001%.

При использовании аэрозолей предельно допустимая концентрация ПТФЭ в воздухе производственных помещений не должна превышать 10 мг/м³.



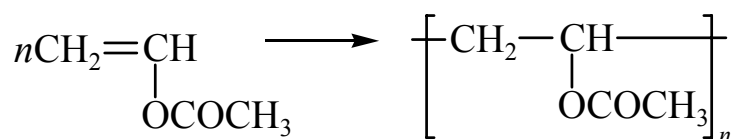
Глава 6

ПОЛИМЕРЫ СЛОЖНЫХ ВИНИЛОВЫХ ЭФИРОВ, ПОЛИВИНИЛОВЫЕ СПИРТЫ, ПОЛИВИНИЛАЦЕТАЛИ

Виниловые эфиры получают взаимодействием ацетилена с органическими соединениями с подвижным атомом водорода. При взаимодействии ацетилена с кислотами получают сложные виниловые эфиры, а со спиртами – простые виниловые эфиры. Виниловые эфиры применяются для синтеза различных полимеров и сополимеров, для производства пластических масс, пленок и других полимерных материалов. Из полимеров сложных виниловых эфиров наибольшее практическое использование имеет поливинилацетат. Основное количество поливинилацетата, получаемого полимеризацией мономера в растворе, применяется для производства поливинилового спирта и поливинилацеталей.

6.1. Поливинилацетат

Поливинилацетат образуется в результате полимеризации винилацетата в эмульсии, суспензии, растворе метилового или этилового спирта, ацетона, метилацетата или других растворителей в присутствии инициаторов (пероксид бензоила, динитрил азо-бис-изомасляной кислоты и др.):



На основе поливинилацетата выпускаются лаки, грунтовки и краски по дереву. Покрытия светостойки и обладают удовлетворительной адгезией.

Винилацетат легко вступает в реакцию сополимеризации со многими мономерами (винилхлоридом, эфирами акриловой, метакриловой и малеиновой кислот или с высшими сложными виниловыми эфирами). Но процесс сополимеризации в большинстве случаев протекает с меньшей скоростью, чем гомополимеризация.

В промышленности для получения поливинилацетата наряду с другими способами используется процесс эмульсионной полимеризации винилацетата с пероксидными или гидропероксидными инициаторами (пероксид водорода, персульфат калия или аммония). Эмульгатором служат различные мыла, соли жирных сульфокислот, а в случае получения водных дисперсий – поливиниловый спирт. На рис. 6.1 представлена принципиальная технологическая схема получения поливинилацетатной эмульсии непрерывным методом. Таким способом получают поливинилацетатные дисперсии (ПВАД), концентрация полимера в которых составляет 50–55%, а размер частиц – 0,1–3,0 мкм (в зависимости от назначения).

Полимеризацию винилацетата (рис. 6.1) проводят в каскаде реакторов 12–15, куда непрерывно через дозировочные насосы 23–25 подают мономер, пероксид водорода и водную фазу в строго заданном соотношении. Водная фаза представляет собой водный раствор поливинилового спирта с добавками сульфата железа и муравьиной кислоты. Готовят водную фазу в двух парах аппаратов (10, 20 и 11, 21), работающих попеременно: в аппаратах 10 и 11 – водный раствор поливинилового спирта, а в аппаратах 20 и 21 добавляют к нему муравьиную кислоту и сульфат железа. Полимеризацию винилацетата начинают при 80–85°C при интенсивном кипении мономера (первый реактор в каскаде) и оканчивают при 65–70°C (последний реактор в каскаде). Степень завершения процесса составляет не менее 99%.

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

Дисперсии поливинилацетата и сополимеров винилацетата являются наиболее широко применяемыми пленкообразующими системами водно-дисперсионных красок. На основе ПВАД выпускаются строительные краски для внутренних работ, а на основе сополимеров

винилацетата – и для наружных (фасадные краски). Модификацией водоразбавляемыми олигомерами получают термоотверждаемые композиции на основе ПВАД, предназначенные для окраски древесины и получения защитно-декоративных покрытий по металлическим поверхностям. ПВАД, пластифицированную дибутилфталатом, используют для проклейки и грунтования древесины и других волокнистых материалов.

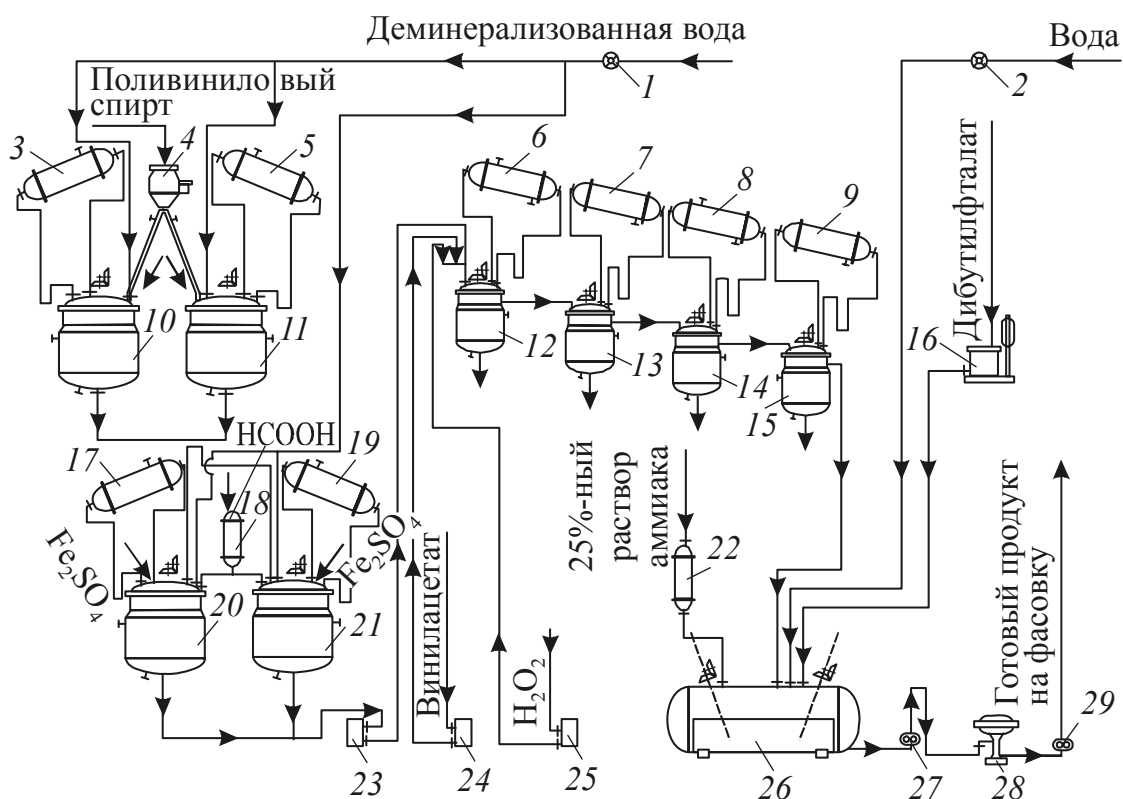


Рис. 6.1. Технологическая схема производства поливинилацетатной эмульсии непрерывным методом:

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

Недостатки покрытий: невысокая температура размягчения, заметная гидрофильность, слабая стойкость к щелочам.

Выпускается и частично омыленный поливинилацетат (сольвар):

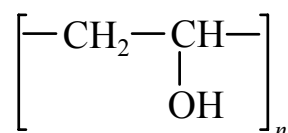


Сольвары содержат ацетатные и гидроксильные группы в различных соотношениях, благодаря этому они растворяются в воде и, следовательно, могут быть использованы в качестве пленкообразователей водорастворимых красок, водных клеев, а также загустителей и стабилизаторов различных коллоидных систем.

6.2. Поливиниловый спирт

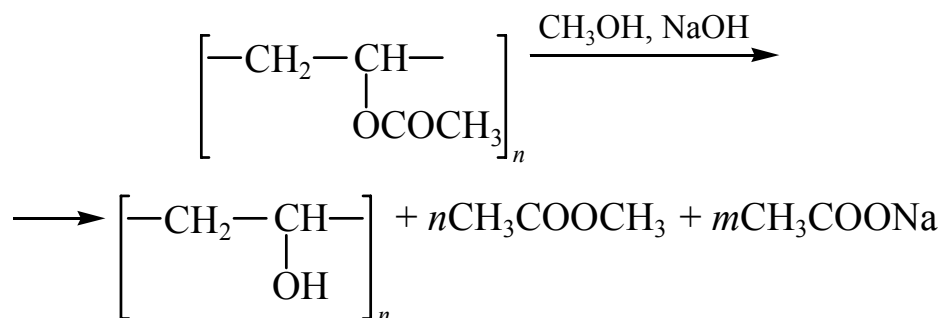
Наибольшее техническое значение среди полимерных спиртов и их производных имеют поливиниловый спирт (ПВС) и поливинилацетаты (производные поливинилового спирта).

Поливиниловый спирт имеет следующую структурную формулу:



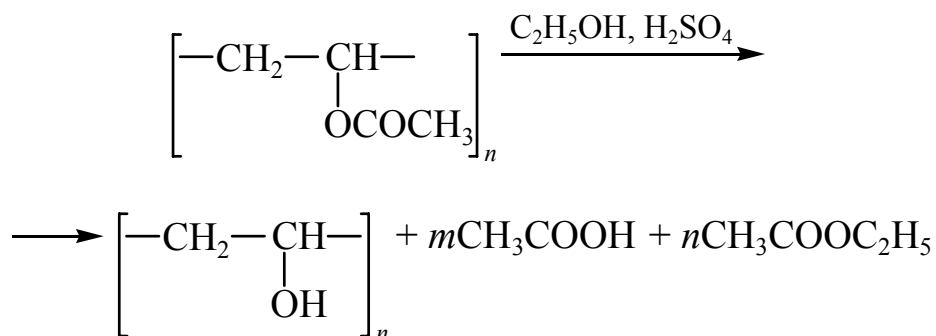
Важно подчеркнуть, что поливиниловый спирт получается не полимеризацией исходного мономера (винилового спирта), а путем полимераналогичных превращений – омылением его сложных эфиров, например поливинилацетата. Это обусловлено тем, что виниловый спирт в свободном состоянии не существует.

Омыление поливинилацетата осуществляют в среде алифатических спиртов в присутствии каталитических количеств неорганических оснований и кислот, существенно ускоряющих протекание процесса гидролиза исходного полимера. Щелочное омыление поливинилацетата (наиболее широко применяемый процесс гидролиза ПВА) проводят в безводном спирте (алкоголиз поливинилацетата). Причем скорость процесса замедляется при наличии в реакционной системе воды:



При этом щелочь участвует в реакции не только как катализатор, но и как реагент.

Кислотное же омыление поливинилацетата обычно проводят в этаноле, а минеральная кислота является катализатором:



Лак (раствор поливинилацетата в органическом растворителе) обрабатывают спиртовым раствором щелочи или кислоты. Степень омыления регулируют условиями проведения реакции.

Для полного завершения процесса требуется только около 2% щелочи от теоретически необходимого количества. В этом случае раствор поливинилацетата в метаноле обрабатывают небольшим количеством раствора едкого натра (0,2–0,4%) в безводном метаноле, так как избыток щелочи (и кислоты) затрудняет промывку и стабилизацию поливинилового спирта.

Иногда при щелочном омылении поливинилацетата используют метанол, содержащий небольшое количество воды.

В этих условиях, по-видимому, протекает как алкоголиз, так и гидролиз поливинилацетата.

6.2.1. Производство поливинилового спирта щелочным омылением поливинилацетата

В промышленности технологический процесс получения поливинилового спирта (ПВС) проводят по совмещенной схеме, состоящей из двух основных стадий: получение поливинилацетата (ПВА) и получение поливинилового спирта (приготовление метанольного раствора щелочи, омыление поливинилацетата, отжим, сушка и просеивание ПВС).

Технологический процесс получения ПВС периодическим методом состоит в омылении ПВА, отжиме, промывке и сушке порошка (рис. 6.2).

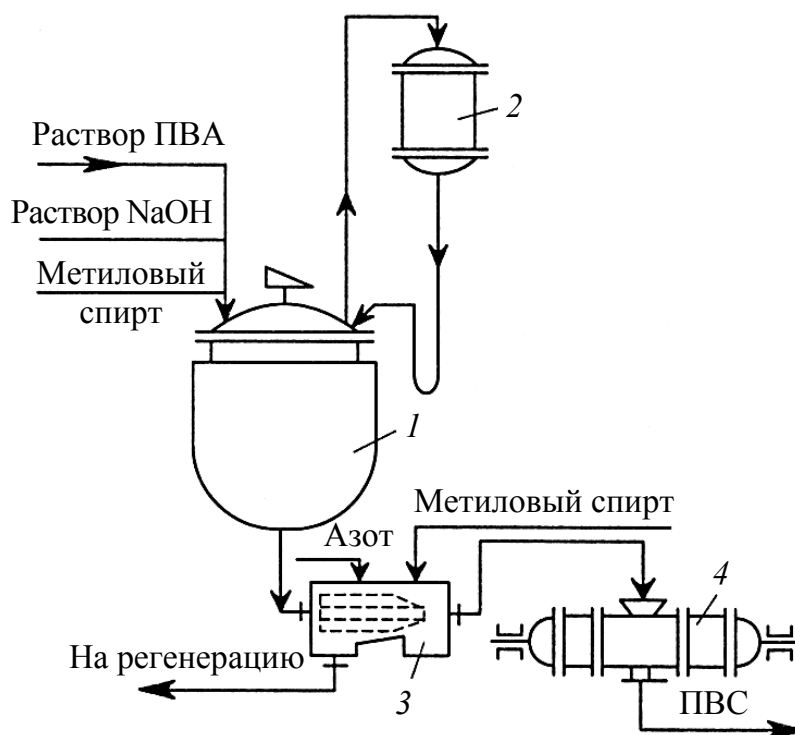


Рис. 6.2. Схема производства поливинилового спирта периодическим методом:

1 – реактор омыления; 2 – холодильник; 3 – центрифуга; 4 – сушилка

В реактор омыления 1 загружают поливинилацетатный лак и добавляют метанол для разбавления лака до требуемой концентрации. Сюда же порциями в несколько приемов подают 6–8%-ный метанольный раствор едкого натра. Реактор омыления представляет собой цилиндрический аппарат из нержавеющей стали емкостью 20–30 м³, снабженный якорно-лопастной мешалкой, вращающейся с частотой 60 об/мин, рубашкой и обратным холодильником 2.

Ниже приведены нормы загрузки компонентов в реактор омыления, мас. ч.:

Поливинилацетат	100
Метанол	350–370
Едкий натр	0,51

Продолжительность омыления при 40–50°C составляет 3–5 ч. Омыление поливинилацетата проводят до содержания ацетатных групп не более 1–3%. Поливиниловый спирт, образующийся в виде порошка, отделяют от метанола путем отжима на центрифуге 3 и сушат в гребковой вакуум-сушилке 4 при 40–55°C в вакууме до остаточного содержания летучих не более 4%.

В случае, если ПВС сразу идет на получение поливинилацеталей, суспензию ПВС в метаноле нагревают до 60–70°C, обратный холодильник 2 переводят на прямой для конденсации паров метанола и передачи его в отделение регенерации. После удаления метанола в реактор омыления подают обессоленную воду (до модуля ванны 1 : 10) для растворения ПВС. Растворение ПВС проводят при 65–70°C. Водный 10%-ный раствор поливинилового спирта направляют на получение поливинилацеталей.

Схема получения поливинилового спирта непрерывным способом показана на рис. 6.3.

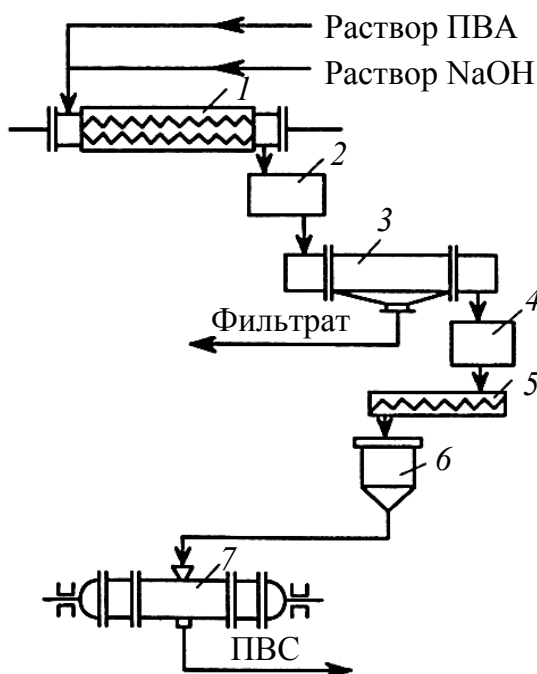


Рис. 6.3. Схема производства поливинилового спирта непрерывным методом:

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

Поливинилацетатный лак, содержащий 25% полимера и 75% метанола, нагретый до 50–55°C, непрерывно шестеренчатым насосом подается в горизонтальный двухшнековый аппарат-омылитель 1. Туда же непрерывно поступает водно-метанольный раствор, который содержит 91,3% метанола, 2,6% едкого натра, 6,1% воды. Модуль ванны по ПВА составляет 1 : 3,5, по ПВС – 1 : 7,7.

Омыление поливинилацетата в поливиниловый спирт происходит при 50–60°C в течение 1–2 мин. Дисперсия поливинилового спирта непрерывно сбрасывается на дробилку 2, агрегированную с аппаратом омыления и расположенную под ним. Из дробилки поливиниловый спирт поступает в шнековый отжимной аппарат 3, в котором фильтрат выжимается в свободные канавки шнека и далее отводится в аппарат регенерации метанола.

Отжатый ПВС непрерывно сбрасывается в дробилку ножевого типа 4, соединенную с отжимным шнековым аппаратом 3. Из дробилки ПВС, содержащий 50–60% летучих, шнековым транспортером 5 направляется в бункер 6, затем поступает в сушильный агрегат 7, после сушки при 50–60°C ПВС, содержащий 2–6% летучих, через выгрузочный наклонный шнек пневмотранспортом передается на просеивание и упаковку.

В промышленности выпускается два типа ПВС: полностью гидролизированный (0,8–3,0% ацетатных групп) и не полностью гидролизированный (8–27% ацетатных групп).

6.2.2. Свойства и применение поливинилового спирта

Поливиниловый спирт (ПВС) в твердом состоянии – вещество от белого до кремового цвета. Чистый ПВС не имеет вкуса и запаха, физиологически безвреден.

Показатели основных свойств ПВС представлены в табл. 6.1.

Таблица 6.1

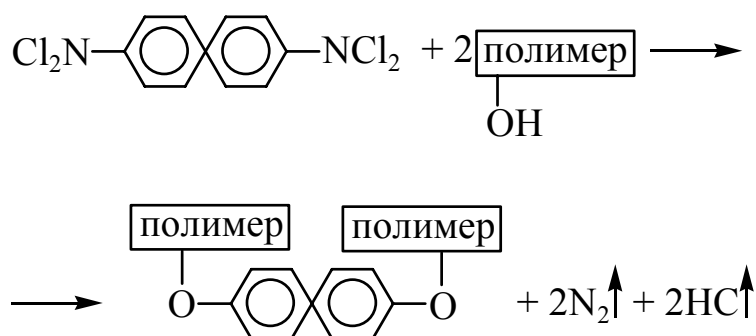
Показатели основных свойств ПВС

Показатель	Значение
Плотность, кг/м ³	1200–1300
Разрушающее напряжение, МПа:	
– при растяжении	98,1–137,2
– статическом изгибе	58,9–63,8
Относительное удлинение при разрыве, %	3–5
Модуль упругости при изгибе, МПа	5300
Теплостойкость по Вика, °С	150–160
Температура стеклования, °С	85
Растворимость в горячей воде, %	99

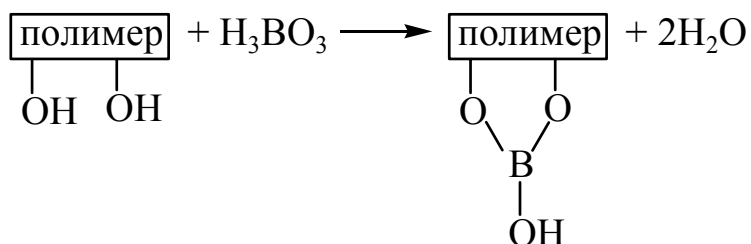
ПВС – кристаллический полимер. В аморфном состоянии получить его не удается.

При нагревании в обычных условиях он размягчается, но не плавится. Но при достижении 200°C происходит разложение полимера, сопровождающееся потерей растворимости в воде. Одновременно протекает дегидратация поливинилового спирта с внутримолекулярной или межмолекулярной этерификацией. Образующиеся непредельные соединения легко окисляются под действием кислорода воздуха с получением пероксидов. Возможно также структурирование полимера.

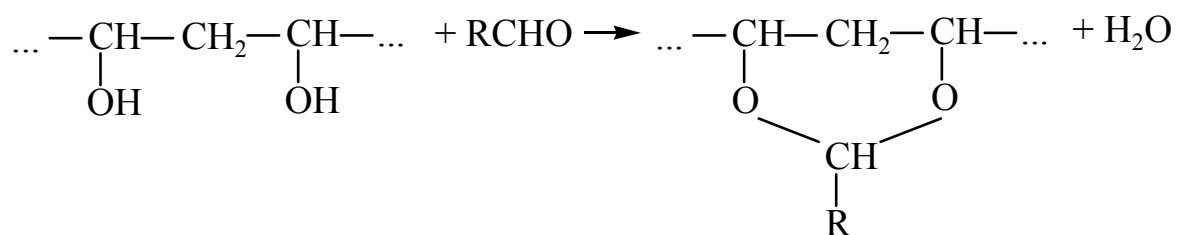
Низкомолекулярный поливиниловый спирт растворяется в воде и на его основе формируются покрытия с хорошей маслостойкостью. Но их низкая водостойкость ограничивает широкое применение поливинилового спирта. Водостойкие же пленки на основе поливинилового спирта (как и на основе других полимеров с большим числом гидроксильных групп) можно получить, если полимер отверждается в результате реакций по гидроксильным группам. Так, для получения материалов, образующих нерастворимые в воде покрытия, поливиниловый спирт модифицируют добавлением светочувствительных соединений или веществ, химически взаимодействующих с гидроксильными группами. Например, взаимодействуя с гидроксильными группами, диазониевые и тетразониевые соли образуют трехмерные структуры, поперечные связи в которых содержат фенилокси группы:



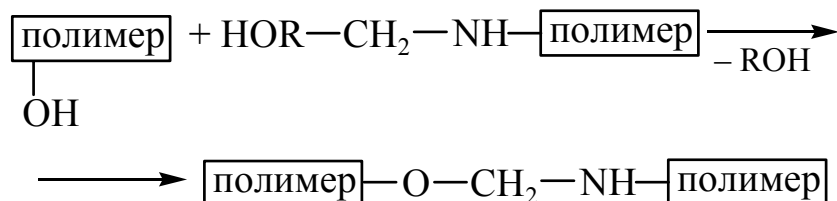
При модификации поливинилового спирта соединениями хрома (например, бихромата калия) также возникает трехмерная структура в результате образования координационных связей атомов хрома с гидроксильными группами в полимерных цепях. Поливиниловый спирт отверждают также в присутствии солей других металлов. При модификации борной кислотой поливиниловый спирт образует с ней циклический комплекс, в результате удаляются гидрофильные гидроксильные группы:



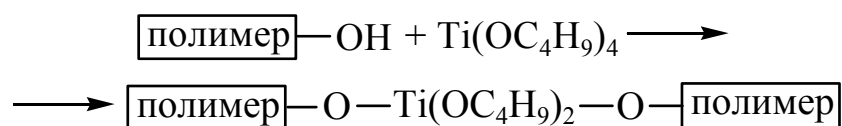
К удалению гидроксильных групп приводят также реакции с альдегидами и диальдегидами, в результате которых образуются ацетали:



Например, смесь диметилолмочевины и хлористого аммония можно использовать для того, чтобы выделить формальдегид в реакционной среде во время реакции для получения поливинилацетала при комнатной температуре. При повышенных температурах диметилолмочевина и другие amino- и фенолоформальдегидные смолы взаимодействуют с гидроксильными группами при каталитическом действии кислот:



Среди других модификаторов для поливинилового спирта необходимо отметить тетрабутилтитанат (*бис*-(3-метоксипропилиден)-пентаэритрит). В его присутствии отверждение полимера протекает следующим образом:



Поливиниловый спирт стоек к действию масел и жиров, углеводов и большинства органических растворителей.

Как правило, ПВС применяют в пластифицированном виде. Из него изготавливают коже- и каучукоподобные изделия, бензостойкие шланги, прокладки, пленки, волокна, клеи и другие материалы.

Учитывая биологическую безвредность, поливиниловый спирт используется в медицине для изготовления различных приборов и аппаратов, оболочек лекарств и т. д. Он применяется также в качестве стабилизатора в процессах суспензионной полимеризации. Из него вырабатывают синтетическое волокно «винол», которое идет на изготовление рыболовных сетей, шнуров, текстильных тканей и других изделий. В больших количествах ПВС используется для производства поливинилацеталей.

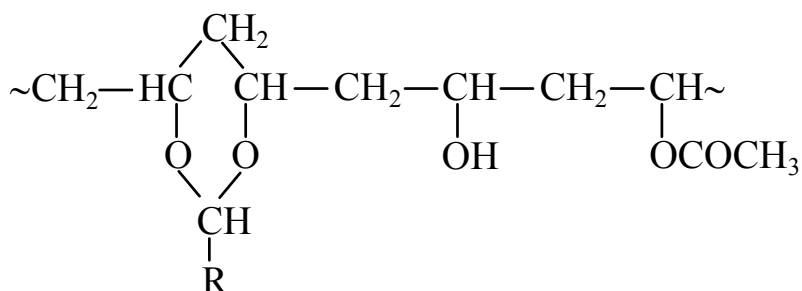
Остаточное содержание ацетатных групп сильно сказывается на растворимости ПВС в холодной воде, на его физико-механических и эксплуатационных свойствах. ПВС различается также по молекулярной массе (от 10 000 до 100 000), что проявляется в вязкости его 4%-ных водных растворов (6–65 МПа · с). Молекулярная масса ПВС обуславливается молекулярной массой ПВА. Регулируя технологические параметры полимеризации ВА, можно получать низко- или высокомолекулярный полимер.

6.3. Поливинилацетали

Поливинилацетали, как отмечено ранее, – это важнейшие производные поливинилового спирта. Они имеют очень большое техническое значение. Получают же их методом полимераналогичных превращений поливинилового спирта в присутствии карбонильных соединений (формальдегида, ацетальдегида, масляного альдегида или смесей последних).

Реакция протекает при нагревании и перемешивании реакционной среды в присутствии катализаторов (минеральных кислот или хлорида алюминия, олова и др.). При этом часть гидроксильных групп (15–20%) не вступает в реакцию, следовательно, степень ацеталирования ПВС составляет не более 80–85%. Вследствие этого поливинилацетали, по существу, являются сополимерами, содержащими три (иногда и более) типа функциональных групп.

Их строение может быть представлено формулой



В технике его также получают как одностадийным (гомогенным), так и двухстадийным (гетерогенным) способами.

По одностадийному способу поливинилацетат растворяют в уксусной кислоте (до образования 15–20%-ного раствора), вводят серную кислоту (2–3%) и немного воды, после чего загружают формальдегид в виде формалина или параформа (1 моль на 1 моль ПВС). Процесс ведут при 60–75°C. Затем в реакционную смесь постепенно добавляют воду, доводя концентрацию уксусной кислоты до 50%. Поливинилформаль осаждается в виде мелкого порошка. По окончании ацеталирования полимер выделяют и сушат до содержания летучих компонентов не более 3%.

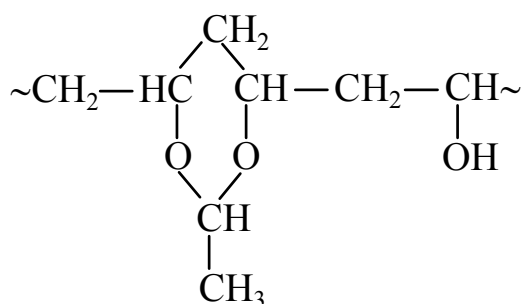
В соответствии с двухстадийным способом сначала в реактор загружают приготовленный 4–10%-ный водный раствор поливинилового спирта, затем вводят катализатор – 0,05–0,25% соляной кислоты или 35–70% (в пересчете на поливиниловый спирт) нефтяных сульфокислот (контакт Петрова). Реакционную смесь нагревают при перемешивании до 65–70°C в присутствии соляной кислоты и до 90–95°C в присутствии нефтяных сульфокислот.

Поливинилформаль – белый порошок плотностью 1240 кг/м³. Его теплостойкость по Мартенсу составляет 90–95°C, по Вика – 115–120°C. Степень ацеталирования поливинилформалия – 68–72%.

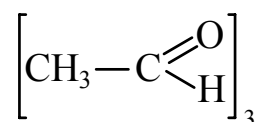
Полимер растворяется в муравьиной и уксусной кислотах, диоксане, пиридине, фенолах, фурфуроле, хлорированных углеводородах. Он применяется для получения электроизоляционных лаков, клеев, эмалей и пенопластов.

6.6. Поливинилэтилаль

Поливинилэтилаль имеет следующее химическое строение элементарного звена:



Его получают из поливинилацетата по одностадийному (гомогенному) способу. Поливинилацетат смешивают с бутилацетатом и бутанолом, ацеталирование осуществляют паральдегидом, так как ацетальдегид имеет низкую температуру кипения. Паральдегид представляет собой жидкость с $T_{\text{кип}} = 124^\circ\text{C}$:



и получается из ацетальдегида тримеризацией его в присутствии серной кислоты.

Ниже приведены нормы загрузки компонентов в реактор, мас. ч.:

Поливинилацетат	100
Бутилацетат	110
Бутанол	75
Паральдегид	33
Концентрированная серная кислота	13,6
Дистиллированная вода	11,6

Процесс проводят при 50°C . По окончании процесса реакционную массу нейтрализуют аммиаком, отгоняют с водяным паром летучие продукты и направляют их на ректификацию. Полимер промывают водой для удаления солей и сушат.

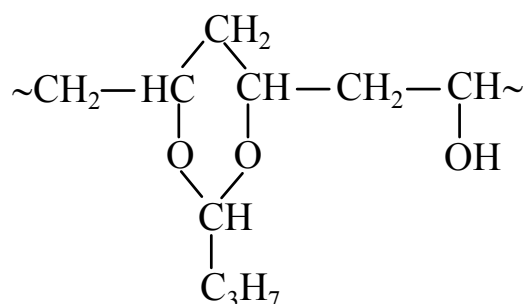
При гомогенном способе поливинилацеталь обычно выделяют осаждением полимера водой. Для получения порошкообразного полимера реакционный раствор иногда разбавляют растворителем до 10–15%-ной концентрации и подают тонкой струей в большой избыток воды. При этом поливинилацеталь выпадает в осадок в виде хлопьев или мелких зерен, его фильтруют и промывают. Далее полимер отжимают на центрифуге и сушат.

Поливинилэтилен можно получить также из поливинилового спирта. Поливинилэтилен представляет собой порошок белого цвета, плотностью 1240 кг/м^3 . Его теплостойкость по Мартенсу составляет $90\text{--}95^\circ\text{C}$, по Вика – $115\text{--}120^\circ\text{C}$. Поливинилэтилен обладает хорошей эластичностью. Его макромолекулы содержат 78–83% ацетальных, 14–19% гидрокетильных и до 2% ацетатных групп. Он хорошо растворяется в спиртах, сложных эфирах, кетонах и хлорированных углеводородах, совмещается с нитратом целлюлозы и некоторыми

алкидными и фенолоформальдегидными олигомерами. Применяется в основном для получения лаков. Пленки и покрытия из поливинилэтилала имеют хорошую стойкость к истиранию и атмосферным воздействиям. Пресс-композиции из поливинилэтилала с добавками пластификаторов (трикрезилфосфат, дибутилфталат и др.) и наполнителей используют для изготовления граммофонных пластинок и других изделий.

6.7. Поливинилбутираль

Химическое строение элементарного звена поливинилбутираля представлено ниже:



Поливинилбутираль (ПВБ) получают конденсацией поливинилового спирта с масляным альдегидом (рис. 6.4).

В аппарат 1 при перемешивании загружают поливиниловый спирт и воду и содержимое аппарата нагревают при 50–60°C в течение 5–6 ч до получения 10%-ного раствора. Полученный горячий раствор ПВС фильтруют на фильтре 2 и загружают в реактор (ацетальатор) 3 – это аппарат объемом 20 м³, снабженный рубашкой для обогрева и охлаждения и мешалкой. В ацетальатор подают масляный альдегид и соляную кислоту.

Ниже приведены нормы загрузки компонентов в ацетальатор, мас. ч.:

Поливиниловый спирт, 10%-ный раствор	1000
Масляный альдегид	60
Соляная кислота (37%-ная)	15

Температура ацеталирования повышается ступенчато: от 8–10 до 30°C (на протяжении 8 ч), а затем до 55°C (в течение 4–5 ч).

Образовавшийся ПВБ выпадает в виде порошка.

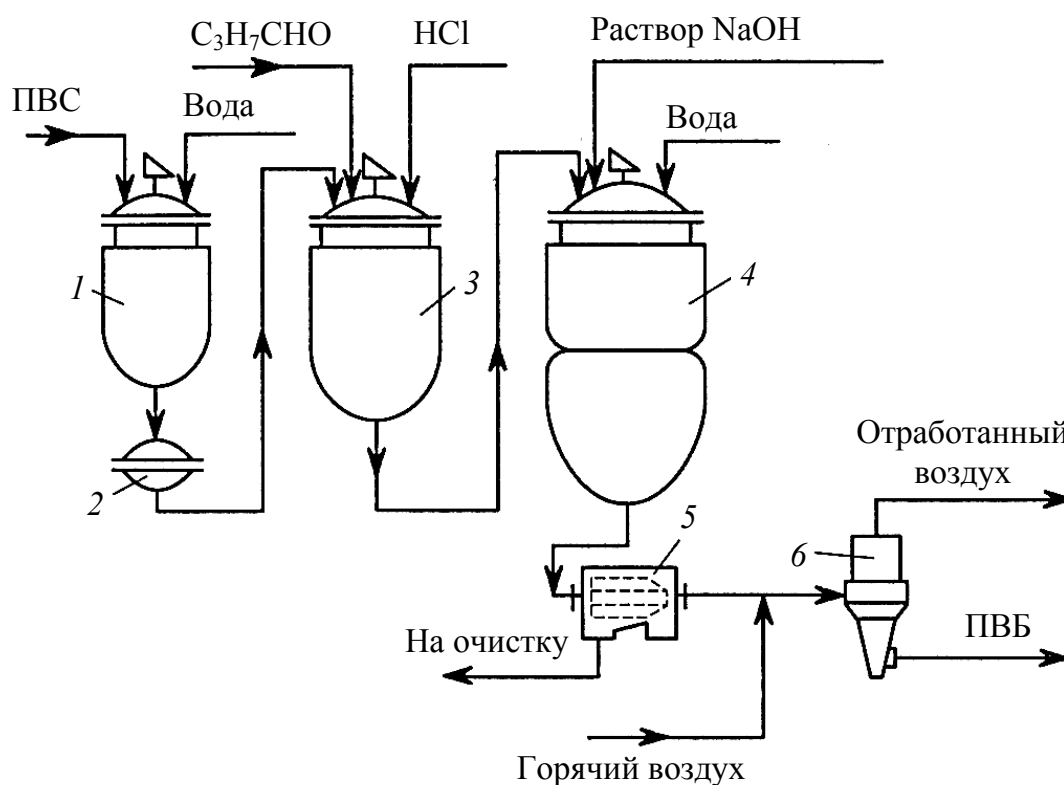


Рис. 6.4. Схема производства поливинилбутираля:
 1 – аппарат для растворения ПВС; 2 – фильтр; 3 – ацетальатор;
 4 – промыватель; 5 – центрифуга; 6 – аэрофонтанная сушилка

Водная суспензия поливинилбутираля далее перетекает в промыватель 4, где многократно промывается свежей водой, а оттуда – на отжим в центрифугу 5, затем в аэрофонтанную сушилку 6. Высушенный до 2%-ной влажности при температуре не выше 50°C готовый продукт поступает на расфасовку.

Для получения гранул порошок полимера направляют в гранулятор, куда вводят пигменты, другие добавки. ПВБ выпускают нескольких марок, которые отличаются молекулярной массой и содержанием бутиральных групп (40–48%). Другие поливинилацетали получают по аналогичной схеме.

Поливинилбутираль представляет собой аморфный порошок белого цвета с содержанием около 78% бутиральных и 2% ацетатных групп. Он обладает хорошими адгезионными свойствами.

Показатели основных физико-механических свойств поливинилбутираля приведены ниже (табл. 6.2).

Поливинилбутираль выпускают в непластифицированном и пластифицированном виде. Гибкий (пластифицированный) поливинилбутираль содержит 16–18% пластификатора. В качестве пласти-

фикаторов применяют дибутил- и диоктилфталаты, трикрезилфосфат, дибутилсебацинат и др.

Таблица 6.2

Основные физико-механические свойства поливинилбутирала

Показатель	Значение
Плотность, кг/м ³	1120
Разрушающее напряжение, МПа:	
– при растяжении	44,2–49,0
– статическом изгибе	78,5–98,1
Относительное удлинение при разрыве, %	15–25
Модуль упругости при изгибе, МПа	1960–2160
Ударная вязкость, кДж/м ²	60–100
Теплостойкость, °С:	
– по Вика	72–76
– Мартенсу	50–55
Температура стеклования, °С	57
Водопоглощение при 20°С за 24 ч, %	0,5–0,6

Поливинилбутираль хорошо растворяется в спиртах, органических растворителях и в хлорированных углеводородах. Наличие в полимере некоторого количества гидроксильных групп повышает растворимость поливинилбутирала в спиртах и увеличивает его сродство к воде.

Поливинилбутираль хорошо совмещается с феноло-, карбамидо- и меламиноформальдегидными олигомерами. Незначительные добавки поливинилбутирала к фенолоформальдегидному олигомеру улучшают его адгезионные свойства (клеи БФ).

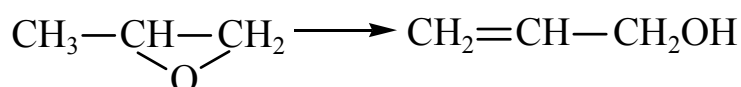
Поливинилбутираль обладает хорошей стойкостью к истиранию, высокой атмосферостойкостью, устойчив к действию солнечного света, кислорода и озона (разлагается при нагревании до 160°С и выше). Кислород воздуха способствует образованию гидропероксидов, выделению масляного альдегида и структурированию.

Пленки из поливинилбутирала обладают высокой прозрачностью и светостойкостью и применяются для склеивания силикатных и органических стекол в производстве многослойного безосколочного стекла «триплекс».

Поливинилбутираль используется для покрытия ткани, предназначенной для изготовления плащей, одежды, мешков и других изделий, а также для грунтовочных покрытий по металлу, для изготовления лаков и различных клеящих материалов.

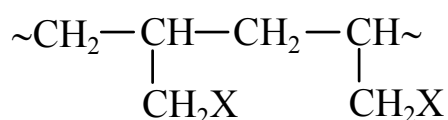
6.8. Полиаллиловый спирт и его эфиры

Синтез аллилового спирта осуществляют пропусканьем паров пропиленоксида над катализатором – фосфатом лития:



Аллиловый спирт представляет собой жидкость с острым запахом, плотностью 850 кг/м^3 и $T_{\text{кип}} = 96,7^\circ\text{C}$. Он обладает высокой реакционной способностью, причем реагирует и как спирт, и как олефин.

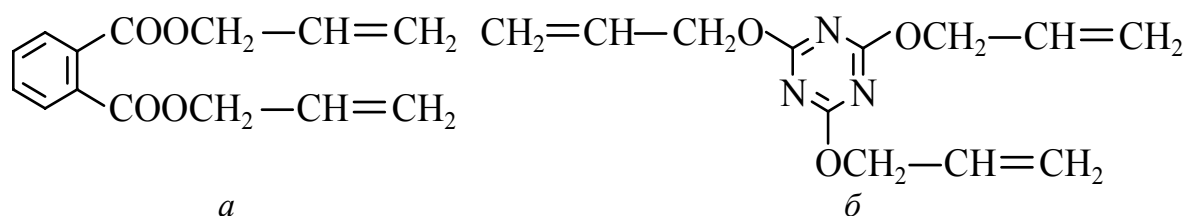
Полимеры аллиловых соединений



получают полимеризацией аллилового спирта и его производных.

Скорость полимеризации и молекулярная масса полимера зависят от природы заместителя, связанного с аллильной группой. В случае $X = \text{Cl}$, OH , OCH_3 и т. п. получение высокомолекулярных соединений весьма затруднительно.

Низкомолекулярный полиаллиловый спирт получают полимеризацией аллилового спирта в присутствии большого количества пероксида бензоила. Такой полиаллиловый спирт имеет густую вязкую консистенцию и растворим в воде. Полимер может образовывать полиацетали с альдегидами, полимерные сложные эфиры с кислотами, полимерные простые эфиры со спиртами. Во всех случаях получают низкомолекулярные маслообразные продукты. Техническое значение имеют эфиры аллилового спирта – диаллилфталат (*a*), триаллилцианурат (*б*) и др.:



Диаллиловые эфиры двухосновных кислот получают взаимодействием аллилового спирта с двухосновными кислотами или с их хлорангидридами, а также действием аллилхлорида или аллилбромиды на соли двухосновных кислот. Диаллиловые эфиры полимеризуются в присутствии пероксидных инициаторов, например пероксида бензоила, при постепенном нагревании от 70 до 120°C . Полученные

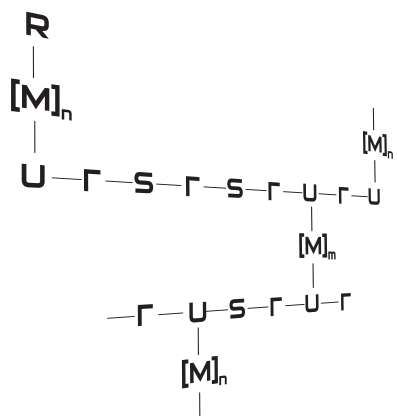
продукты представляют собой твердые стеклообразные полимеры пространственного строения, обладающие высокими теплостойкостью и поверхностной твердостью.

Наибольший интерес представляет политриаллилцианурат, получаемый полимеризацией триаллилового эфира циануровой кислоты в присутствии радикальных инициаторов. Триаллилцианурат используют и для сополимеризации, главным образом, в сочетании с ненасыщенными олигоэфирами. Эти композиции применяют как связующие для стеклопластиков; они обладают хорошими диэлектрическими свойствами при высоких температурах и сохраняют их при длительной эксплуатации.

6.9. Сведения по технике безопасности при производстве полимерных спиртов и их производных

Метанол, формалин и ацетальдегид, применяемые в производстве поливинилового спирта и поливинилацеталей, – легковоспламеняющиеся жидкости. Пары их в смеси с воздухом образуют взрывоопасные смеси. Концентрационные пределы воспламенения метанола составляют от 6,0 до 34,7 об. %, ацетальдегида – от 4 до 55 об. %. Пары метанола легко воспламеняются от источника огня при 13°C, а при 464°C самовоспламеняются. Метанол – ядовитая жидкость; отравление ею может происходить при вдыхании паров, всасывании через кожу, и в особенности при приеме внутрь. Небольшие количества метанола (0,010–0,015 кг), принятые внутрь, вызывают тяжелые отравления, приводящие к слепоте или смерти. Предельно допустимая концентрация в воздухе составляет $50 \cdot 10^{-6}$ кг/м³. Альдегиды вызывают сильное раздражение слизистых оболочек глаз и дыхательных путей. Дымящая соляная кислота приводит к отравлению. Предельно допустимая концентрация соляной кислоты в воздухе составляет $10 \cdot 10^{-6}$ кг/м³.

Ацетилен, пропиленоксид, спирты, катализаторы и мономеры, применяемые при получении полимеров аллилового спирта и его эфиров, легко воспламеняются, образуя с воздухом взрывоопасные смеси. Поэтому аппаратура должна быть герметична. Вредные и опасные продукты в жидком виде необходимо транспортировать в герметичной таре. Вентиляционные выбросы и сточные воды следует очищать.

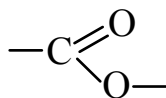


Глава 7

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ, СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ СЛОЖНЫХ ПОЛИ- И ОЛИГОЭФИРОВ

7.1. Сложные полиэфиры

Сложные полиэфиры – это гетероцепные полимеры, содержащие в основной цепи регулярно повторяющиеся сложноэфирные группы:



Их получают по реакции поликонденсации полиатомных спиртов с поликарбоновыми кислотами или их производными, а также по реакции полимеризации гетероциклов, например лактонов.

Двухатомные спирты:

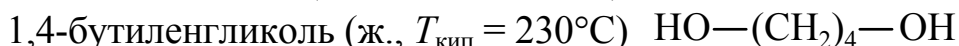
этиленгликоль (ж., $T_{кип} = 198^\circ\text{C}$)



диэтиленгликоль (ж., $T_{кип} = 244,8^\circ\text{C}$)

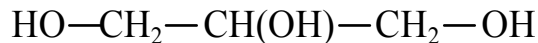


1,4-бутиленгликоль (ж., $T_{кип} = 230^\circ\text{C}$)



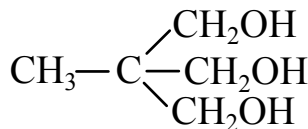
Трехатомные спирты:

глицерин (ж., $T_{кип} = 290^\circ\text{C}$)



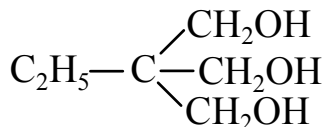
триметилолэтан (метриол)

($T_{пл} = 199^\circ\text{C}$)



триметилолпропан

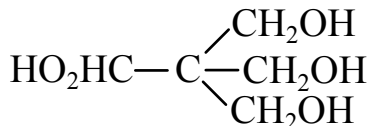
($T_{пл} = 57,6^\circ\text{C}$)



Четырехатомные спирты:

пентаэритрит

($T_{пл} = 260^\circ\text{C}$)



Карбоновые кислоты и ангидриды алифатического ряда:

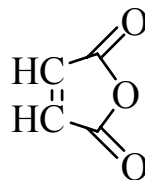
адипиновая кислота

 $(T_{\text{пл}} = 151^\circ\text{C})$

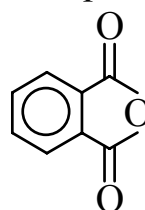
себациновая кислота

 $(T_{\text{пл}} = 133^\circ\text{C})$

малеиновый ангидрид

 $(T_{\text{пл}} = 52,8^\circ\text{C})$ *Карбоновые кислоты ароматического ряда и их производные:*

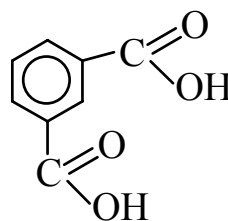
ангидрид ортофталевой кислоты



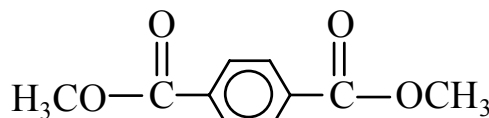
(фталевый ангидрид)

 $(T_{\text{пл}} = 130,8^\circ\text{C})$

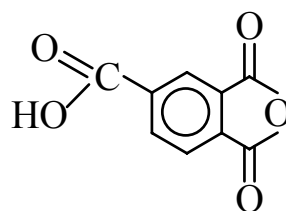
изофталеваая кислота

 $(T_{\text{пл}} = 345^\circ\text{C})$

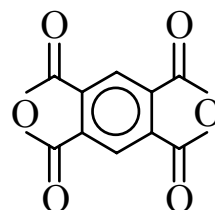
диметилтерефталат

 $(T_{\text{пл}} = 140^\circ\text{C})$

тримеллитовый ангидрид

 $(T_{\text{пл}} = 168^\circ\text{C})$

пиромеллитовый диангидрид

 $(T_{\text{пл}} = 286^\circ\text{C})$

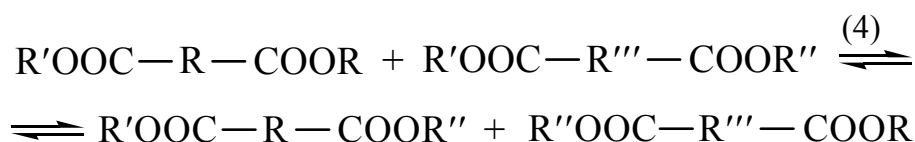
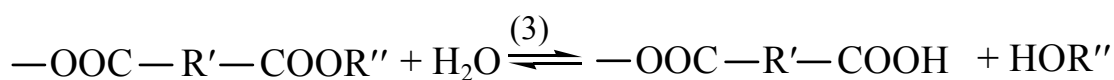
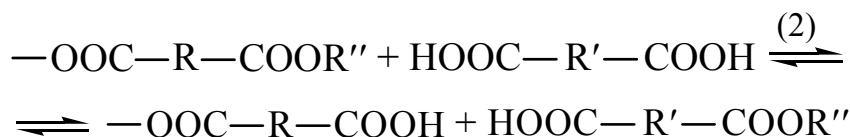
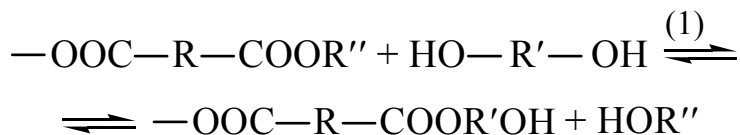
При выборе условий проведения технологического процесса синтеза сложных олигоэфиров и полиэфиров следует иметь в виду равновесный характер реакций полиэтерификации и полипереетерификации. Так, константа равновесия K_p полиэтерификации близка к единице и не зависит от температуры. Это объясняется близостью величин энергии активации прямой и обратной реакций (энергия

активации реакции адипиновой кислоты с этиленгликолем равна 597 кДж/моль, а обратной реакции гидролиза – 585 кДж/моль). Поэтому изменением температуры нельзя добиться увеличения относительной доли прямой реакции. Введение катализаторов может оказать некоторое воздействие на величину K_p . Основные катализаторы не влияют на скорость прямой реакции, но приводят к увеличению скорости гидролиза. При применении кислых катализаторов повышается скорость обеих реакций, и хотя скорость прямой реакции возрастает быстрее, доля обратной реакции остается высокой. Поэтому смещение равновесия реакции в сторону образования олигомера может быть достигнуто только при удалении побочного продукта (воды) из реакционной массы. При изменении температуры или при использовании специфического катализатора этого достичь нельзя.

Рассмотрим технологические параметры ведения процесса полиэтерификации. Относительно низкая активность исходных реагентов и их плохая растворимость в обычно применяемых органических растворителях обуславливают необходимость ведения процесса в расплаве. Из-за высоких температур плавления образующихся олигомеров, а в ряде случаев и мономеров, температуры ведения процессов достигают 200–300°C, причем верхний температурный предел лимитируется протеканием побочных процессов (деструкция полимерной цепи, декарбоксилирование). Такие высокие температуры обеспечивают принципиальную возможность удаления воды из зоны реакции отгонкой по мере ее образования. Процесс удаления воды интенсифицируют применением вакуума или продувкой реакционной массы инертным газом. Особое значение при удалении воды имеет перемешивание. Удалению воды из сферы реакции также способствует проведение процесса в тонком слое. Влияние толщины реакционного слоя при поликонденсации в расплаве сильнее всего сказывается на глубоких стадиях проведения процесса, когда отвод воды затруднен из-за большой вязкости системы. Часто при синтезе олигоэфиров воду удаляют в виде азеотропной смеси с растворителем (ксилол), который добавляют в расплав реакционной массы в небольшом количестве (3–5%) от общей массы. Этот способ ведения процесса называют азеотропным.

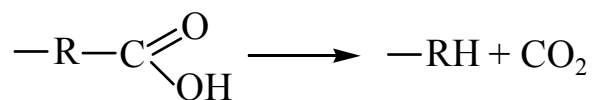
Процесс синтеза полиэфиров в силу своего равновесного характера обычно осложняется вторичными реакциями, протекающими с участием образующихся макромолекул. К реакциям по этому типу

относятся реакции алкоголиза (1), ацидолиза (2), гидролиза (3) и эфириза (4):

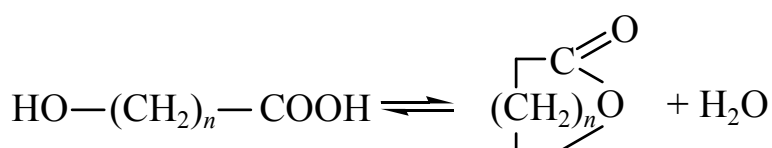


Реакцию (4) обычно называют реакцией межцепного обмена. При синтезе полиэфиров роль реакций ацидолиза и алкоголиза с ростом степени превращения будет уменьшаться из-за расходования функциональных групп, тогда как роль реакции эфириза будет возрастать вследствие накопления олигоэфирных продуктов. Протекание этих реакций накладывает существенный отпечаток на кинетические особенности синтеза и на молекулярно-массовую характеристику образующегося полиэфира. Количественно учесть влияние этих реакций на процесс поликонденсации в настоящее время не представляется возможным ввиду отсутствия данных по величинам K_p отдельных реакций.

Кроме того, синтез полиэфиров осложняется такими побочными реакциями, как декарбоксилирование, которое протекает при высоких температурах:



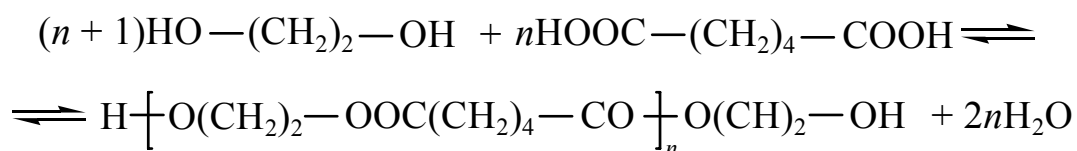
и внутримолекулярной циклизации:



где $n = 3-4$.

Последнюю реакцию следует принимать во внимание, если в реакционной системе возможно образование наименее напряженных пяти- и шестичленных циклов.

При применении бифункциональных мономеров образуются продукты линейного строения, как, например, при поликонденсации этиленгликоля и адипиновой кислоты:



Повышение функциональности спирта или карбоновой кислоты приводит к получению полиэфира разветвленного строения.

Полиэфиры, получаемые поликонденсацией двух- и полифункциональных спиртов и карбоновых кислот или их производных, принято называть *немодифицированными*. Среди них в отдельную группу обычно выделяют полиэфиры, полученные с использованием виниловых исходных компонентов, например малеинового ангидрида или акриловых кислот. Их называют *ненасыщенными*. Немодифицированные олигоэфиры – классический пример олигомеров, получаемых по реакции поликонденсации, не сопровождающейся процессами, протекающими по иным механизмам.

Помимо перечисленных основных исходных компонентов в состав пленкообразующих олигоэфиров могут вводиться монофункциональные кислотные компоненты, играющие роль модификаторов. Это – предельные и непредельные монокарбоновые жирные кислоты или их триглицериды (растительные масла), кислоты канифоли, ароматические монокарбоновые кислоты и др. Олигоэфиры, полученные с применением различных модификаторов, называют *модифицированными (алкидами)*.

Алкидные смолы благодаря разнообразию исходных соединений составляют самую большую группу пленкообразователей, используемых для изготовления лакокрасочных материалов. Термин «алкид» происходит из названий основных его составляющих мономеров – alcohol (спирт) и acid (кислота) и в широком смысле означает полиэфир.

7.1.1. Немодифицированные насыщенные олигоэфиры

Немодифицированные насыщенные олигоэфиры получают взаимодействием двух- или многоатомных спиртов с двух- или многоосновными кислотами (или их ангидридами). Насыщенные олигоэфиры

можно также получать поликонденсацией оксикислот и полимеризацией лактонов. Но в производстве пленкообразователей эти синтезы пока не используются.

В качестве спиртовых компонентов применяют чаще всего этиленгликоль, ди- и триэтиленгликоль, пропиленгликоль, а также глицерин, в качестве кислотных – янтарную, адипиновую, себациновую кислоты и фталевый ангидрид.

Синтез полиэфиров основывается на реакции полиэтерификации, относящейся к реакциям нуклеофильного замещения. Во взаимодействии двух- или многоатомных спиртов с ди- или полиосновными кислотами проводят в присутствии катализаторов при температуре выше 180°C. Завершающую стадию процесса осуществляют при 280°C и предпочтительно в вакууме. Вместо двух- и многоосновных кислот могут быть использованы их эфиры. Этиленгликоль вводят с небольшим избытком, регулируя тем самым молекулярную массу олигоэфира.

Олигоэфиры характеризуются бесцветностью и повышенной светостойкостью, однако в немодифицированном виде они недостаточно водо- и особенно щелочестойки. В связи с этим как самостоятельные пленкообразователи они применяются ограниченно – лишь в порошковых красках. В этом случае олигомерные молекулы должны содержать достаточное число (помимо концевых) гидроксильных групп в результате частичной замены двухатомного спирта на глицерин:



где R и R' – фрагменты двухатомного спирта и двухосновной кислоты соответственно. Такие полиэфиры отверждаются при 180–200°C многоосновными кислотами, например пиромеллитовым ангидридом.

7.1.2. Модифицированные насыщенные олигоэфиры

Модифицированные олигоэфиры являются наиболее распространенным типом пленкообразующих веществ, применяемых в лакокрасочной промышленности. Это обусловлено как комплексом ценных свойств покрытий на их основе, так и разнообразной сырьевой базой. На основе модифицированных олигоэфиров получают эластичные, атмосферостойкие покрытия с высокой механической прочностью, которые в большинстве случаев способны отверждаться на воздухе. Благодаря хорошим технологическим свойствам и

высокому качеству покрытий эти материалы составляют до 70% всей синтетической лакокрасочной продукции.

Варьирование свойств покрытий на основе модифицированных олигоэфиров достигается во многом за счет большого разнообразия модификаторов. В качестве модификаторов обычно используют свободные монокарбоновые кислоты или их производные. Наиболее часто в качестве модификаторов применяют растительные масла (или их жирные кислоты), синтетические жирные кислоты с линейной или разветвленной цепью, кислоты канифоли, ароматические монокарбоновые кислоты, талловое масло и др.

Доля модификатора оценивается критерием *жирность*. Это массовая доля одноосновных кислот-модификаторов в составе олигоэфира. В зависимости от содержания кислот-модификаторов различают: жирные, средние и тощие алкиды с содержанием кислот-модификаторов соответственно более 45, от 35 до 45 и менее 35 мас. %. Олигоэфиры, синтезированные с использованием перечисленных модификаторов, обычно называют алкидами. Среди алкидов наиболее распространены модифицированные продукты поликонденсации полиатомных спиртов – глицерина и пентаэритрита с фталевым ангидридом – соответственно глифтали и пентафтали. Из перечисленных модификаторов чаще всего применяют растительные масла. Из остальных модификаторов наибольшее значение имеют синтетические жирные кислоты с линейной и разветвленной цепью.

7.1.3. Модифицированные органорастворимые алкидные олигомеры

Органорастворимые алкиды, модифицированные маслами или жирными кислотами, используются для изготовления лаков, эмалей, шпатлевок и грунтовок. В качестве растворителей применяют смесь уайт-спирита и ксилола, сухой остаток (содержание основного вещества) таких пленкообразующих систем составляет обычно 50–60%. В последнее время разработаны алкидные пленкообразующие системы с содержанием основного вещества до 75–85%. Это обеспечивает снижение расхода органических растворителей.

В зависимости от природы алкидов лакокрасочные материалы на их основе отверждаются как при комнатной температуре, так и при температуре 80–120°C. Материалы холодного отверждения получают на основе жирных алкидов. Они имеют невысокую вязкость, высыхают за 5–8 ч (в присутствии сиккативов) и используются для

окраски помещений или для наружных покрытий в условиях умеренного климата.

Материалы на основе алкидов средней жирности отверждаются при 50–80°C, имеют более высокую вязкость, обеспечивают возможность формирования покрытий с высокой твердостью и предназначены для получения судовых, строительных и декоративных красок, которые применяются в различных областях.

Материалы на основе тощих алкидов имеют наиболее высокую вязкость и используются для получения лаков горячего отверждения.

Алкиды хорошо совмещаются со многими пленкообразователями, например карбамидо- и меламинаформальдегидными, эпоксидными, нитроцеллюлозными и др., что позволяет в широких пределах варьировать свойства получаемых покрытий. В табл. 7.1 приведены рецептуры наиболее распространенных алкидов, выпускаемых промышленностью.

Таблица 7.1

Рецептуры некоторых алкидов, выпускаемых промышленностью

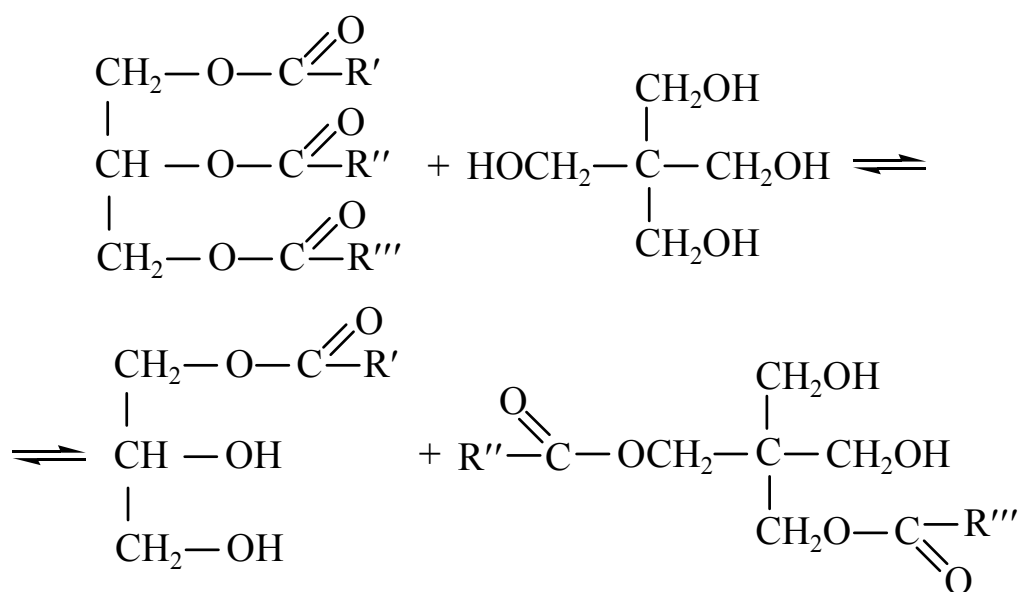
Компоненты	ГФ-01, жирность 40%	ПФ-060Н, жирность 51%	ПФ-053Н, жирность 53%
Масло льняное *	41,97	–	–
Масло подсолнечное	–	60,0	53,0
Масло тунговое	7,4	–	–
Глицерин	17,73	–	–
Пентаэритрит	–	14,62	13,7
Фталевый ангидрид	32,9	25,38	22,2
Канифоль	–	–	11,1

* Кальцинированная сода вводится в количестве 0,05–0,07% от массы масла. Ксилол для азеотропного синтеза загружается в количестве 1–3% от реакционной массы.

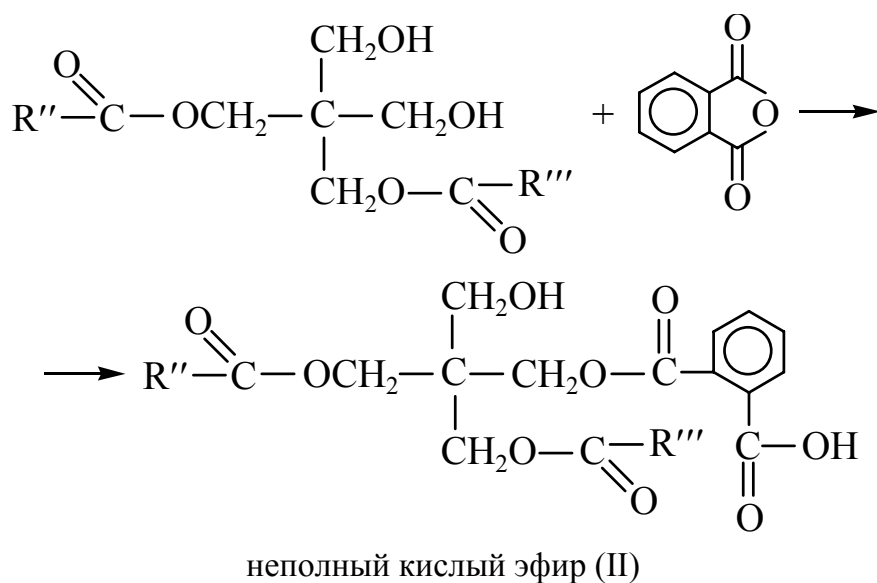
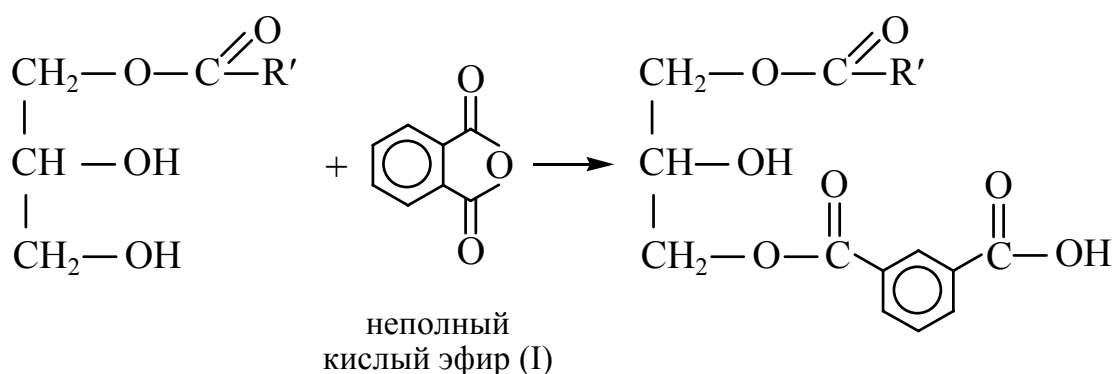
7.1.4. Сложные насыщенные олигоэфиры, модифицированные растительными маслами и их жирными кислотами

Синтез алкидов с использованием в качестве модификаторов растительных масел выполняют глицеридным методом, а алкидов, модифицированных их жирными кислотами, – жирнокислотным методом.

По *глицеридному методу* синтез проводят в две стадии. Первая стадия – алкоголиз растительных масел (перезтерификация); в результате образуются неполные эфиры полиатомных спиртов:



Реакцию переэтерификации проводят при 210–240°C в присутствии таких катализаторов, как PbO, CaO, Na₂CO₃. На второй стадии неполные эфиры взаимодействуют со фталевым ангидридом с образованием неполных кислых эфиров:



карбокисльных групп в реакционной массе, которая оценивается кислотным числом. Для контроля реакции алкоголиза растительных масел, при которой концентрация функциональных групп не изменяется, используют растворимость неполных эфиров полиатомных спиртов в этаноле. Иногда эту реакцию контролируют по электропроводности.

При получении алкидов, содержащих непредельные жирные кислоты, процесс может осложняться полимеризацией по двойным связям жирнокислотных остатков, приводящей к дополнительному увеличению молекулярной массы и вязкости продукта. Поэтому процесс контролируют и по вязкости реакционной массы.

Органорастворимые алкиды представляют собой разветвленные олигоэфиры с функциональными гидроксильными и карбокисльными группами, которые при модификации маслами или их свободными жирными кислотами содержат также и двойные связи. Их кислотные числа имеют величину от 15 до 30 мг КОН/г, а гидроксильные числа – от 100 до 120 мг КОН/г.

Отверждение алкидов в покрытиях может происходить как за счет дальнейшей поликонденсации разветвленных олигоэфиров, так и вследствие окислительной полимеризации фрагментов ненасыщенных жирных кислот-модификаторов. Вклад того или иного механизма определяется химическим составом исходных продуктов, а также условиями отверждения олигоэфиров.

Окислительная полимеризация относительно легко протекает уже при комнатной температуре и может быть в еще большей степени ускорена при добавлении сиккативов. Для отверждения за счет поликонденсации необходимы высокие температуры ($>150^{\circ}\text{C}$). Способность олигоэфира к высыханию в условиях комнатной температуры определяется содержанием двойных связей в их молекулах, что необходимо иметь в виду при составлении рецептур алкидов. Хорошо отверждаются олигомеры, молекулы которых содержат не менее 6–7 двойных связей. Это означает, что если для модификации олигоэфира использовать высыхающее масло (например, льняное), то в молекулу достаточно ввести 2–3 жирнокислотных остатка. При модификации полувсыхающими маслами (подсолнечным, хлопковым) необходимо ввести не менее 6 жирнокислотных остатков.

Способность к «высыханию» в условиях комнатной температуры является преимуществом алкидов, модифицированных растительными маслами. Вместе с тем при введении непредельных жирных кислот

в макромолекулу алкидов ухудшается светостойкость за счет процессов окислительной деструкции.

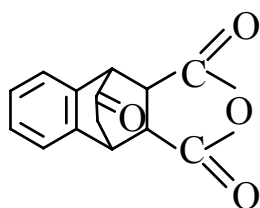
Получают также невысыхающие алкиды, модифицированные касторовым маслом. Их обычно называют резилами. Резилы не применяются в качестве пленкообразующих, а служат обычно пластификаторами хлорсодержащих полиолефинов, карбаминоформальдегидных олигоэфиров, эфиров целлюлозы.

Модифицированные маслами (или их кислотами) алкидные олигомеры могут быть органорастворимыми и водоразбавляемыми. Органорастворимые алкидные олигомеры используют обычно в виде растворов в органических растворителях (ксилол, уайт-спирит); водоразбавляемые – в водно-органических растворах (обычно в смесях целлозольвов или изопропанола с водой). Наиболее широкое применение в настоящее время находят органорастворимые алкидные олигомеры.

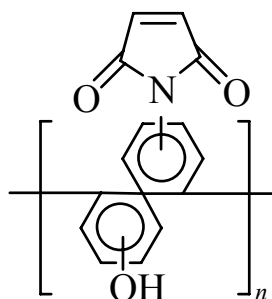
Алкидные полимеры, синтезированные из терефталевой и изофталевой кислот, характеризуются большей теплостойкостью, чем соответствующие полимеры ортофталевой кислоты.

Покрытия из алкидных полимеров, содержащих пиромеллитовую кислоту, обладают большей твердостью и быстрее высыхают, чем покрытия фталевой или изофталевой кислоты. Алкидные полимеры на основе хлорэндикового ангидрида имеют пониженную горючесть.

На основе ангидрида 5,6-бензбицикло-[2,2,2]октанон-8-дикарбоновой-2,3 кислоты (АББК)



в качестве кислотной компоненты, а также глицерина и пентаэритрита в качестве спиртовых компонентов, подсолнечного и льняного масла в качестве модификаторов получены алкидные полимеры с повышенной твердостью, адгезией к подложкам различной природы, водо- и солестойкостью, устойчивостью к воздействию УФ-облучения. Улучшение эксплуатационных свойств покрытий объясняется наличием в молекуле АББК конденсированных ядер и карбонильной группы в цикле. Модификация алкидных смол на основе АББК олигоmaleимидогидроксифениленом (ОМИГФ)



в количестве 0,5 мас. % обеспечивает получение покрытий не только с высокой твердостью и адгезией, но и с особенно высокой стойкостью к статическому воздействию воды. Нанесение модифицированного покрытия на металлическую поверхность повышает его защитное действие приблизительно в 1,5 раза (с 65 до 95 сут до появления подпленочной коррозии) по сравнению с немодифицированным. Этот эффект возрастает почти в 3 раза после предварительного нанесения грунтовочного подслоя из ОМИГФ. Такой эффект можно объяснить ингибирующим действием данного модификатора.

На основе хлорангидридов терефталевой и изофталевой кислот, бисфенолов и многоатомных спиртов, содержащих в молекуле более двух гидроксильных групп (глицерин, триметилпропан, триметилэтан, фтороглюцин), получены полиэфиры повышенной теплостойкости. Технологические процессы и аппаратное оформление различных алкидных полимеров, получаемых равновесной поликонденсацией, практически аналогичны, но различаются природой исходных мономеров, наличием или отсутствием растворителя, а следовательно, и режимами.

В табл. 7.2 приведены физико-механические показатели алкидных полимеров общего назначения.

Таблица 7.2

Физико-механические показатели алкидных полимеров

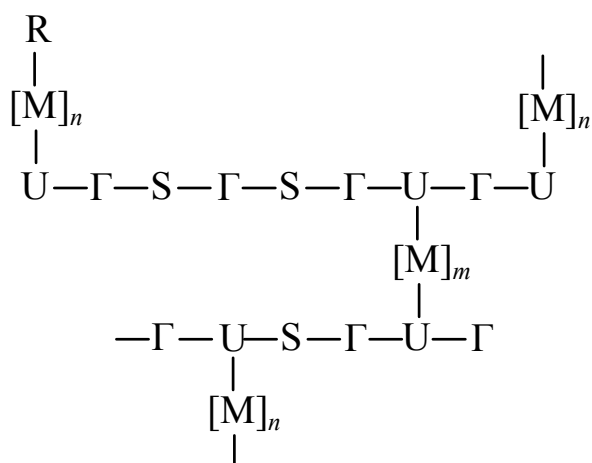
Показатель	Значение
Разрушающее напряжение, МПа:	
– при сжатии	112–140
– растяжении	21–28
– изгибе	490–700
Ударная вязкость, кДж/м ²	1,6–1,9
Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом · м	10 ¹²
Тангенс угла диэлектрических потерь при 60 Гц	0,050–0,060
Диэлектрическая проницаемость при 60 Гц	6,0–6,5
Водопоглощение за 24 ч, %	0,08–0,10
Максимальная температура эксплуатации, °С	176

7.2. Технология производства ненасыщенных полиэфирных смол

7.2.1. Композиции на основе ненасыщенных олигоэфиров с высокой вязкостью

Термин «ненасыщенный полиэфир» обычно относят к полимерным системам, в которых ненасыщенность обусловлена применяемыми двухосновными кислотами или многоатомными спиртами, двойные связи в которых содержатся в основной полимерной цепи, а не в боковых группах. Более четко различие ненасыщенных полиэфиров и алкидных смол проявляется в их отношении к кислороду: отверждение алкидной смолы активируется кислородом, в то время как отверждение обычного ненасыщенного полиэфира кислородом ингибируется.

Структуру отвержденной полиэфирной смолы можно представить следующим образом:



где R – остаток инициатора; M – остаток мономера; U – остаток ненасыщенной двухосновной кислоты; Γ – остаток гликоля; S – остаток насыщенной двухосновной кислоты.

Композиции ненасыщенных полиэфиров получают из линейного полимера (с двойными связями в основной цепи) диспергированием его в способном к полимеризации низкомолекулярном растворителе (мономере). К смеси добавляют также «промотор» или «активатор». Непосредственно перед употреблением в композицию вводят органический пероксид или гидропероксид.

В результате окислительно-восстановительных реакций пероксида и «промотора» возникают свободные радикалы, инициирующие отверждение (поперечное сшивание) линейных молекул. В итоге

после смешения всех компонентов полиэфирная композиция приобретает ограниченную стабильность (жизнеспособность).

Радикально-цепной механизм отверждения ненасыщенной полиэфирной композиции включает следующие стадии: образование свободных радикалов, инициирование полимерных цепей (в результате взаимодействия свободных радикалов с молекулами мономера или по двойным связям ненасыщенного полиэфира), сополимеризация и поперечное сшивание молекул ненасыщенного полиэфира с мономером.

7.2.2. Полимерный пленкообразователь

Основной составной частью ненасыщенных полиэфирных композиций является ненасыщенный полиэфир. Наличие двойных связей в его макромолекулах чаще всего определяется применением в процессе поликонденсации малеинового ангидрида. Этот выбор диктуется коммерческими соображениями, а также тем, что при использовании ангидридов в отличие от изомерных кислот (малеиновой или фумаровой) упрощается технологический процесс, так как при образовании одной молекулы диэфира выделяется только одна молекула воды. В этой связи при описании химических реакций образования ненасыщенного полиэфира нами будут рассмотрены только системы с малеиновым ангидридом.

В общем виде структуру олигоэфирмалеината можно представить следующим образом:



где R и R' – фрагменты, входящие в состав гликолей и насыщенных кислот; $x = 1-5$; $y = 0-5$; $n = 1-7$.

Формирование трехмерной структуры из этих олигоэфиров в процессе отверждения происходит с участием малеинатных (фумаратных) двойных связей. Однако 1,2-дизамещенные олефины, к числу которых относятся малеинаты и фумараты, не способны к радикальной гомополимеризации из-за пространственных затруднений. Поэтому олигоэфирмалеинаты обычно используют в сочетании с другими непредельными соединениями, чаще всего низкомолекулярными (одновременно выполняющими роль активных растворителей).

Отверждение происходит при сополимеризации эфирмалеинатов с этими соединениями под действием радикальных инициаторов.

В последнее время отверждение этих композиций проводится также под действием УФ-лучей или потока ускоренных электронов. Синтез олигоэфирмалеинатов подчиняется основным закономерностям равновесной поликонденсации, но имеет и свои специфические особенности.

Полиэфир, полученный конденсацией гликоля (например, этиленгликоля) с малеиновым ангидридом, обладает чрезмерно большой функциональностью в последующих реакциях поперечного сшивания, что приводит к получению изделий с недостаточными механическими свойствами. Поэтому функциональность полиэфира регулируют модификацией – частичной заменой малеинового ангидрида двухосновными кислотами или их ангидридами, не содержащими двойных связей, которые способны реагировать с радикалами инициатора или полимеризующегося мономера. Используют, например, смеси малеинового и фталевого ангидридов в соотношении от 1 : 3 до 3 : 1, адипиновую, себациновую, изофталевую кислоты, которые являются своеобразными модификаторами полимерной системы.

Химическое строение нереакционноспособной двухосновной кислоты также оказывает влияние на свойства формирующегося покрытия. Так, при введении изофталевой (*m*-фталевой) кислоты получают полиэфиры с более высокой температурой плавления, чем при использовании *o*-фталевой кислоты, о чем свидетельствуют показатели, приведенные в табл. 7.3.

Таблица 7.3

Зависимость температуры плавления полиэфира от содержания в нем нереакционноспособной двухосновной кислоты

Мольное соотношение изофталевой и <i>o</i> -фталевой кислот	0	1,0	3,0	∞
Температура плавления полиэфира (по методу кольца и шара), °С	66–69	80–82	84–88	78–81

Повышенная температура плавления изофталевых полимеров позволяет поставлять их в виде твердых смол. Для получения рабочих композиций заданной вязкости их растворяют в стироле.

Применение в качестве модификаторов-мономеров алифатических двухосновных кислот, например адипиновой или димеризованных жирных кислот, приводит к повышению эластичности отвержденного полимерного материала.

Следует отметить особенности процесса совместной полиэтерификации, которые вытекают из различной реакционной способности малеинового ангидрида и кислоты-модификатора. Известно, что состав олигоэфиров зависит от соотношения активностей мономеров с одноименными функциональными группами и степени завершенности реакции. При изучении кинетики процесса синтеза смешанных олигоэфирмалеинатов была установлена большая активность малеиновой и фумаровой кислот по сравнению с большинством модифицирующих кислот (дифеновая, фталевая). Исключение – янтарная кислота, ее реакционная способность близка к малеиновой и фумаровой. Большое различие в активности используемых кислотных компонентов и неполная степень завершенности реакции (небольшие величины молекулярных масс) не позволяют достичь статистического распределения последовательностей предельной и непредельной кислот из-за недостаточно глубокого протекания обменных реакций. Меняя порядок добавления реагентов и температурный режим на отдельных стадиях процесса, можно в той или иной степени регулировать распределение двойных связей в цепи олигоэфира и, соответственно, изменять свойства продукта.

При синтезе олигоэфирмалеинатов существует возможность протекания побочных процессов за счет химических реакций по двойной связи малеиновой или фумаровой кислоты (реакции нуклеофильного присоединения воды, карбоновых кислот и гликолей к двойным связям). В результате этих реакций в определенных условиях может происходить разветвление и даже сшивание молекул олигомера.

Например, если смесь двухатомного спирта и двухосновной кислоты является бифункциональной и должна поэтому приводить к образованию только линейных полимеров, применение малеинового ангидрида в составе смеси двухосновных кислот может обусловить разветвление цепи, особенно на ранних стадиях этерификации. Так, алкилзамещенные этиленгликоли, 2,3-бутиленгликоль и 1,2-пропиленгликоль присоединяются по двойным связям малеината (или фумарата) даже в относительно мягких реакционных условиях (нагрев в течение 24 ч при 100°C, 3 ч при 130°C и в конце процесса при 180°C). Гликоли, содержащие две первичные гидроксильные группы, например 1,4-бутиленгликоль, 1,3-пропиленгликоль и этиленгликоль, в этих условиях не присоединяются к малеинатным двойным связям. Однако при более высоких начальных температурах полимеризации (~150°C) даже этиленгликоль начинает присоединяться по двойным

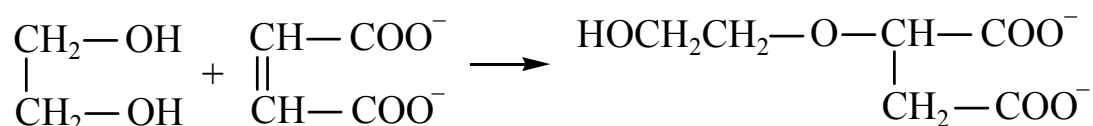
связям; эта реакция облегчается при еще большем повышении температуры, при увеличении продолжительности процесса и высоком содержании свободных гидроксильных групп, что подтверждается данными, приведенными в табл. 7.4.

Таблица 7.4

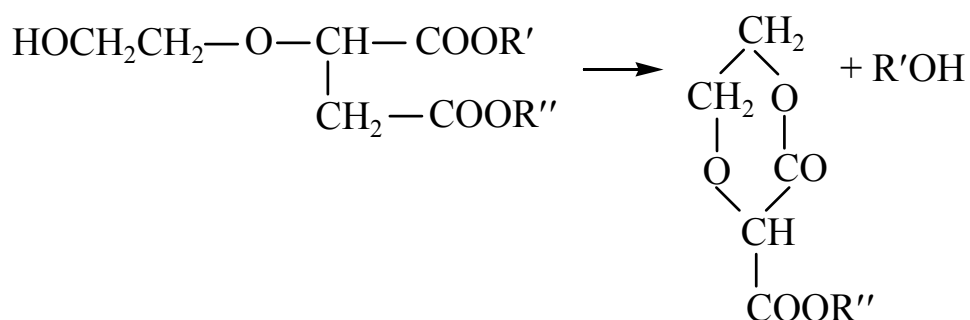
**Зависимость количества присоединенного этиленгликоля
от соотношения мономеров**

Соотношение этиленгликоль : малеиновый ангидрид, мас. ч.	1,1 : 1,0	1,2 : 1,0	4,0 : 1,0
Количество присоединенного этиленгликоля после реакции в течение 5 ч, %	10,5	12,0	24,0

Возможно, что взаимодействие гликоля и малеиновой кислоты протекает следующим образом:



Об образовании таких структур свидетельствует появление в инфракрасных спектрах двухосновных кислот, выделенных из продуктов омыления полиэфира, полос поглощения, характерных для простых эфирных связей. Аддукты такого типа потенциально трифункциональны, однако отсутствие гелеобразования при синтезе многих ненасыщенных полиэфирных композиций, в которых было установлено наличие продуктов присоединения гликолей к ненасыщенной кислоте, позволяет предположить, что имеет место внутримолекулярная циклизация с образованием монофункционального лактона:

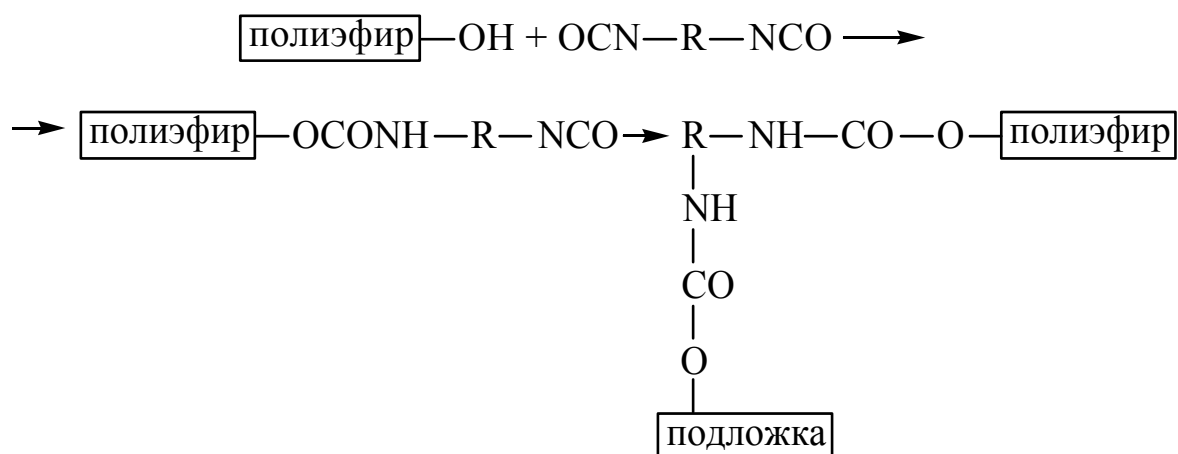


Склонность к циклообразованию определяется структурой гликоля: аддукт 1,2-циклогександиола обнаруживает большую склонность к циклизации, чем аддукт этиленгликоля.

Присоединение гликоля к главной цепи ненасыщенного полиэфира приводит к тому, что содержание двойных связей в полимере уменьшается, отличаясь от расчетного. Из-за этого сложно точно определить параметры сополимеризации. Кроме того, затрудняется контроль условий получения полимера, в итоге степень протекания этих реакций может варьироваться, а в результате могут изменяться и свойства композиции. Образование аддукта можно минимизировать введением малеинового ангидрида в реакционную смесь на завершающих стадиях конденсации. Кроме того, используя этот прием, возможно располагать двойные связи, участвующие в реакциях поперечного сшивания, преимущественно по концам макромолекул полимера, что улучшает характеристики конечного материала: повышается температура размягчения, при растворении его в стироле образуются растворы большей вязкости, получаемые материалы более термостабильны.

Карбоксильные и гидроксильные концевые группы в молекулах ненасыщенного полиэфира могут ухудшать свойства полиэфирной композиции, поэтому при необходимости их удаляют, используя модификацию полимерной системы путем введения изоцианатов.

При этом карбоксильные и гидроксильные группы реагируют с изоцианатными с образованием соответственно карбамидных и уретановых связей в полиэфирах. Известно, что реакция полиэфира с избытком диизоцианата приводит к образованию полимеров со свободными изоцианатными группами, которые способствуют повышению адгезии полиэфиров к различным поверхностям. Одной из причин этого явления считается возможное химическое взаимодействие полиэфирной композиции с поверхностными гидроксильными группами подложки (например, древесины):



7.2.3. Полимеризующийся растворитель

Выбор полимеризующегося растворителя (мономера) для композиций на основе ненасыщенных полиэфиров определяется рядом условий. Растворитель-мономер должен растворять полимерный пленкообразователь, а полученные растворы – иметь определенные величины сухого остатка и вязкости. Кроме того, мономер должен характеризоваться низкой упругостью пара, чтобы обеспечить сведение к минимуму потери в результате его испарения в процессе пленкообразования. Он должен легко сополимеризоваться по двойным связям ненасыщенного полиэфира, обеспечивая получение покрытий с заданными свойствами.

К числу наиболее распространенных мономеров, удовлетворяющих этим требованиям, относятся стирол, винилтолуол, метилметакрилат и некоторые аллиловые простые эфиры. Причем, как установлено, целесообразно заменять стирол хотя бы частично акрилатными производными, особенно с несколькими двойными связями, например триэтиленгликольдиметакрилатом МГФ-9, ТМГФ-11 и др., что позволяет упростить процесс формирования покрытий и улучшить их качество.

Полимеризация стирола и других виниловых или акриловых мономеров – процесс экзотермический. При отверждении композиций ненасыщенных полиэфиров выделяется значительное количество тепла, что способствует образованию свободных радикалов, но затрудняет теплоотвод из реагирующей системы. Тепловыделение можно регулировать использованием мономеров с меньшей теплотой полимеризации (например, α -метилстирол), или вводом в полимеризующуюся систему меркаптанов как регуляторов полимеризации. Однако это приводит к изменению свойств конечных продуктов. Скорость выделения и количество выделяющегося тепла можно регулировать также путем соответствующего подбора и модифицирования компонентов окислительно-восстановительной иницирующей системы.

7.2.4. Иницирующие системы

Наиболее распространенным методом иницирования полимеризации до сих пор является применение окислительно-восстановительных систем. Они достаточно активны при температуре окружающей среды, хотя полимеризацию можно иницировать и в результате медленного распада пероксидов при температурах около 60°C.

Но температура, до которой можно нагревать систему ненасыщенного полиэфира с мономером для начала процесса отверждения, ограничивается летучестью полимеризующегося растворителя.

Компоненты окислительно-восстановительной системы хранят раздельно вплоть до момента употребления композиции, поэтому композиции на основе ненасыщенных полиэфиров называют двухкомпонентными (или двухупаковочными) системами.

Обычно для отверждения ненасыщенных полиэфиров применяются смеси гидропероксида с растворимыми в углеводородах кобальтовыми солями длинноцепных органических кислот (октоаты, нафтенаты). Среди гидропероксидов широко используется пероксид метилэтилкетона.

Перспективным является метод фотохимического инициирования отверждения полиэфирных композиций. Метод состоит в облучении нанесенного покрытия светом с определенной длиной волны. Энергия облучения поглощается фотохимически активным соединением (модификатором), например некоторыми бензофенонами, с последующим образованием свободных радикалов, либо путем разложения самого активного соединения (сенсбилизатора), либо в результате инициированного под его воздействием распада других соединений. Например, установлено, что полиэфир, содержащий смесь пероксида диацетила и бензофенона, стабилен в течение по меньшей мере 6 сут, но образует гель при ультрафиолетовом облучении на протяжении 25 мин.

7.2.5. Стабилизация полиэфирных растворов

После введения окислительно-восстановительной инициирующей системы в раствор ненасыщенного полиэфира композиция приобретает ограниченную жизнеспособность (стабильность). Важной практической задачей является увеличение жизнеспособности композиций без снижения скорости отверждения.

Эту задачу можно решить как использованием ряда технологических приемов, так и путем модифицирования композиций, введением в систему химических добавок. Технологические приемы обычно основаны на разделении компонентов окислительно-восстановительной системы вплоть до получения изделий.

Для увеличения жизнеспособности полиэфирные композиции успешно модифицируют оксимами, количество которых в композиции зависит от природы пероксида. В полиэфирные композиции

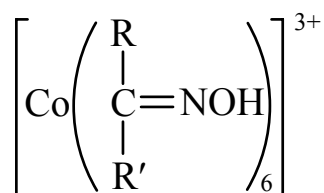
(содержащие 0,06% Со и имеющие одинаковое йодное число) для обеспечения жизнеспособности в течение 8 ч при 23°C без заметного влияния на продолжительность процесса отверждения необходимо вводить в зависимости от природы пероксида определенные количества ацетоксима (из расчета на 100 мас. ч. смолы), представленные в табл. 7.5.

Таблица 7.5

**Максимально допустимая концентрация ацетоксима
в полиэфирных композициях в зависимости от природы пероксида**

Пероксид	Концентрация ацетоксима, %
Метилэтилкетона	1,0
Циклогексанона	0,7
Кумола	0,3

Установлено, что действие оксимов альдегидов (альдоксимов) и кетонов (кетоксимов) состоит в дезактивации соединений кобальта и предотвращении окислительно-восстановительной реакции путем образования координационных комплексов:



Следует подчеркнуть, что некоторые летучие растворители (метилловый спирт, этилацетат) оказывают стабилизирующее действие на полиэфирные композиции, содержащие гидропероксиды, при этом практически не замедляя процесса отверждения, так как большая часть растворителя при формировании покрытий испаряется. Стабилизирующее действие таких растворителей обусловлено, вероятно, способностью их образовывать комплексы с гидропероксидами или с их участием в качестве восстановителя в протекающих реакциях.

7.2.6. Свойства и применение ненасыщенных полиэфирных смол

Ассортимент ненасыщенных полиэфиров многообразен. Среди них имеются смолы общего назначения, смолы с повышенной теплостойкостью, пониженной горючестью, повышенной эластичностью,

водо- и кислотостойкостью, пониженной токсичностью и улучшенной светопрозрачностью. Их применяют чаще всего в сочетании с наполнителями и различными добавками (пигменты и красители, разбавители и пластификаторы и т. п.). Большая часть их перерабатывается в виде композиций, армированных стекловолокнистыми наполнителями. Без наполнителей ненасыщенные полиэфирные смолы используются редко.

Растворы ненасыщенных сложных полиэфиров в мономере широко применяются в качестве связующих для пропитки тканей (хлопчатобумажных, синтетических, стеклянных), в производстве слоистых пластиков. Из стеклопластиков изготавливают корпуса лодок, шлюпок, катеров и небольших судов, контейнеры, химическую аппаратуру, трубы, спортивный инвентарь, детали автомобилей и самолетов.

Листовые материалы (плоские и волнистые) используют в строительстве. Композиции с порошковыми наполнителями (стеклянное волокно, слюдяная и кварцевая мука, асбест и др.) пригодны для изготовления заливочных и прессовочных изделий для строительства, в электротехнике – в качестве электроизоляционных и герметизирующих материалов.

Некоторые марки ненасыщенных полиэфиров широко применяют в качестве лаков для отделки мебели, корпусов радиоприемников и телевизоров. Покрытия отличаются высокой механической прочностью, твердостью, блеском, стойкостью к действию воды, масел, разбавленных кислот и щелочей.

Ненасыщенные полиэфирные смолы используют в смесях с другими смолами: эпоксидными, кремнийорганическими, полиизоцианатами. Материалы, получаемые в результате совместного отверждения, обладают более высокими физико-механическими свойствами.

7.3. Полиэтилентерефталат. Технология получения. Свойства. Применение

7.3.1. Технология получения полиэтилентерефталата

Полиэтилентерефталат (ПЭТ) – это полиэфир терефталевой кислоты и этиленгликоля, который можно получить из различных производных терефталевой кислоты и этиленгликоля.

Гранулированный ПЭТ впервые был получен компанией DuPont в США специально для замещения стеклопосуды для различных напитков. В мире в настоящее время его производят около 75 компаний. Наиболее крупными производителями являются: DuPont, Royal Dutch/Shell, ExxonMobil, BASF, Bayer, DSM, Eastman Chemical.

В августе 2003 г. ОАО «Сибур-ПЭТФ» (Тверь) ввело в эксплуатацию первое в России производство гранулированного бутылочного ПЭТ годовым объемом 52,6 тыс. т. Технологическое оборудование поставлено одной из крупнейших инжиниринговых компаний – ZimmerAG (Германия). Двухстадийное производство полностью автоматизировано.

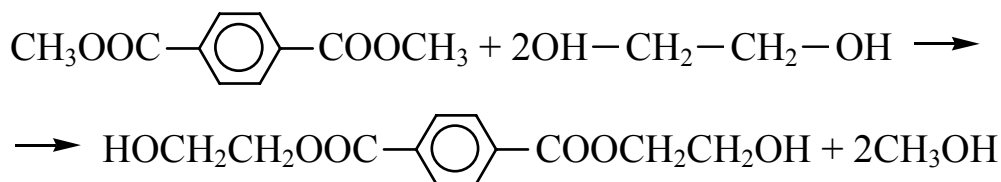
Полиэтилентерефталат можно получить тремя различными способами:

- 1) переэтерификацией диметилтерефталата и этиленгликоля;
- 2) прямым взаимодействием терефталевой кислоты и этиленгликоля;
- 3) реакцией дихлорангида терефталевой кислоты и этиленгликоля.

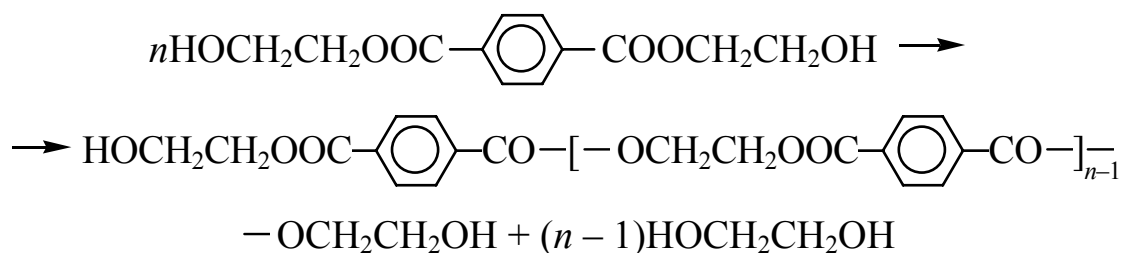
В промышленности наибольшее применение нашел первый способ. Технологический процесс производства ПЭТ из диметилтерефталата и этиленгликоля (рис. 7.1) состоит из следующих стадий: переэтерификация диметилтерефталата этиленгликолем, поликонденсация дигликольтерефталата, охлаждение и измельчение полимера.

При получении полиэтилентерефталата протекают следующие реакции:

– переэтерификация:



– поликонденсация:



В реактор *1* (рис. 7.1), нагретый до 140°C, загружают диметилтерефталат и раствор ацетата цинка в нагретом до 125°C этиленгликоле, взятые в следующих количествах, мас. ч.:

Диметилтерефталат	80
Этиленгликоль	100
Ацетат цинка	0,01

Переэтерификацию проводят в токе азота или углекислого газа при 200–230°C в течение 4–6 ч. Реактор снабжен насадочной колонной *2*, которая служит для разделения паров этиленгликоля и метилового спирта. Метиловый спирт из холодильника *3* собирается в приемник *4*, а возгоняющийся диметилтерефталат смывается в колонне этиленгликолем с насадки и возвращается обратно в реактор.

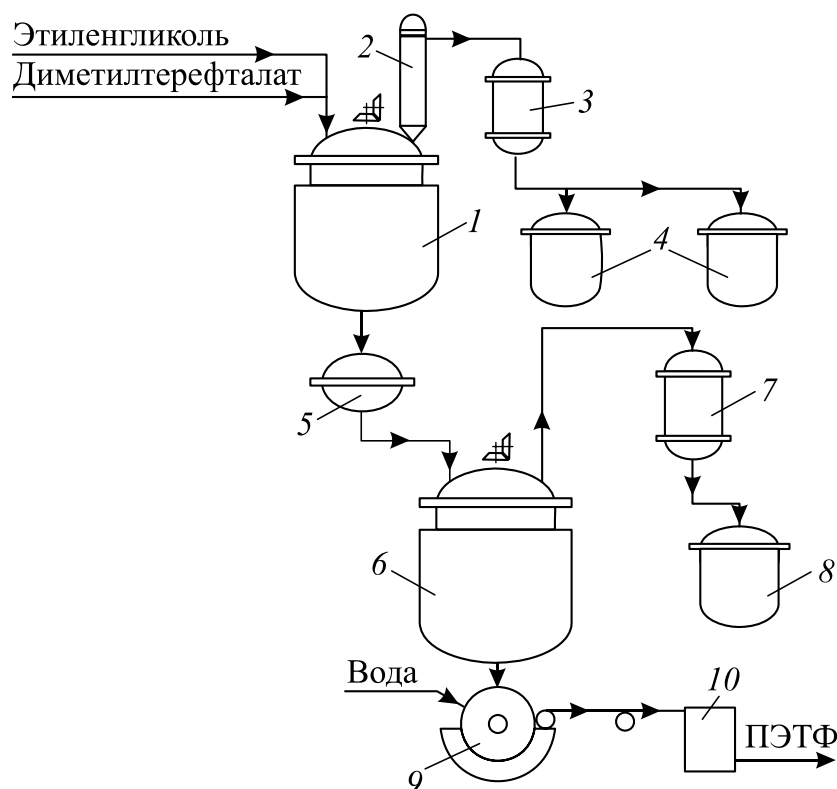


Рис. 7.1. Схема производства полиэтилентерефталата:
1, 6 – реакторы; *2* – насадочная колонна; *3, 7* – холодильники;
4, 8 – приемники; *5* – фильтр; *9* – охлаждаемый барабан; *10* – дробилка

После отгонки метилового спирта температуру в реакторе повышают до 260–280°C и отгоняют избыточный этиленгликоль.

Расплавленный диэтиленгликольтерефталат сливают через металлический сетчатый фильтр *5* в реактор *6*. После его загрузки

в течение 0,5–1,0 ч создают вакуум (остаточное давление 267 гПа). Поликонденсацию проводят при 280°C на протяжении 3–5 ч до получения расплава заданной вязкости. Выделившийся этиленгликоль отгоняют, конденсируют в холодильнике 7 и собирают в приемник 8. Расплавленный полиэтилентерефталат сжатым азотом выдавливают из реактора через щелевое отверстие в виде пленки на барабан 9, помещенный в ванну с водой. Лента полиэфира рубится на станке 10 и в виде крошки поступает на подсушку и упаковку.

В последние годы распространение получил одностадийный способ синтеза ПЭТ из этиленгликоля и терефталевой кислоты по непрерывной схеме. Среди специалистов этот способ считается наиболее перспективным. Это обусловлено тем, что из технологического процесса исключается метанол, уменьшается удельный расход этиленгликоля и терефталевой кислоты. Следует отметить, что в настоящее время в Республике Беларусь на предприятии «Могилевхимволокно» реализован способ синтеза ПЭТ именно по этой перспективной технологии.

7.3.2. Свойства и применение полиэтилентерефталата и полибутилентерефталата

Полиэтилентерефталат при нормальных условиях представляет собой прозрачное твердое вещество, устойчивое до 80°C. Выше 80°C полимер кристаллизуется. Температура плавления полиэтилентерефталата составляет 265°C, плотность равна 1380 кг/м³. При выдерживании в воде при 25°C в течение недели ПЭТФ поглощает менее 0,5% воды, практически не изменяя своих механических свойств. Полимер устойчив (даже при повышенных температурах) к действию многих растворителей (этилацетат, ацетон, ксилол, диоксан, ледяная уксусная кислота). Он растворяется только в фенолах, хлорированных фенолах, трифторуксусной кислоте, дифенилоксиде, концентрированной серной кислоте. При длительном воздействии щелочи разрушает полиэфир. Полиэтилентерефталат устойчив к действию микроорганизмов.

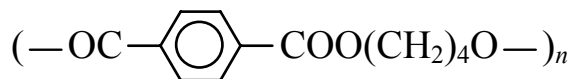
Из ПЭТ изготавливают пленку, волокна, монолитные изделия. В промышленности пленку получают методом экструзии. Для создания заданных прочностных характеристик аморфную пленку подвергают двухосной ориентации, выдерживая в растянутом состоянии при повышенной температуре заданное время. Этим достигается кристаллизация полимера и стабилизация его механических

показателей. Пленки, волокна и другие изделия из полиэтилентерефталата обладают высокой прочностью. Необходимо отметить, что она существенно ниже потенциально возможной, обусловленной строением этого полимера. Так, при теоретических значениях прочности и модуля упругости волокон из полиэтилентерефталата (24 000 и 140 000 МПа соответственно) достигнутые показатели составляют всего лишь 1300 и 25 000 МПа соответственно. Это открывает возможности увеличения упруго-прочностных свойств полиэтилентерефталата как за счет совершенствования технологических процессов изготовления изделий, так и за счет создания более совершенной, минимально разноразветвленной химической структуры полимера.

Полиэтилентерефталат способен выдерживать длительное нагревание при 150°C, не изменяя существенно своей прочности. Полиэтилентерефталатная пленка является высококачественным электроизоляционным материалом. Из металлизированной пленки изготавливают портативные конденсаторы. Пленка применяется для изоляции в электрических машинах, для звукозаписи, упаковки, теплоизоляции трубопроводов, как основа фотопленки и т. д. Полиэтилентерефталат широко применяется для изготовления синтетических волокон. Волокна из полиэтилентерефталата, выпускаемые в СССР под названием «лавсан», в Англии – «терилен», в США – «дакрон», обладают высокой механической прочностью. По прочности лавсан не уступает полиамидным волокнам. Изделия из него в 2–3 раза устойчивее к сминанию, чем шерстяные, они имеют хорошую светостойкость. Из лавсана получают всевозможные ткани для одежды, электроизоляции, драпировочные ткани. Его используют для изготовления веревок, канатов, корда, парусов, сетей, транспортерных лент, ремней, пожарных рукавов, фильтровальных тканей, брезента.

Свойства полиэтилентерефталата могут быть модифицированы введением в процессе синтеза в качестве сомономеров производных алифатических и ароматических дикарбоновых кислот, оксикислот, полиалкиленгликолей, разветвленных диолов, замещенных аминов и т. п. Так, волокна из полиэтилентерефталата, модифицированного диметиладипинатом, диметилгексагидротерефталатом, отличаются большей прочностью, меньшей ползучестью, большей устойчивостью к многократным деформациям. Введение в состав полиэтилентерефталата остатков адипиновой, изофталевой, оксиэтоксibenзойной кислоты существенно улучшает окрашиваемость полимера.

Полибутилентерефталат (ПБТ) – полиэфир терефталевой кислоты и тетраметиленгликоля:



Получают его из диметилтерефталата и бутиленгликоля. Это термопластичный, кристаллический полимер с $T_{\text{пл}} = 225^\circ\text{C}$ и плотностью 1310 кг/м^3 . Разрушающее напряжение ПБТ при растяжении и сжатии составляет около 60 и 90 МПа соответственно, удлинение при разрыве – 300%, ударная вязкость по Изоду с надрезом – 5 Дж/м^3 , влагопоглощение – 0,20%. Полибутилентерефталат – хороший диэлектрик (при 10^6 Гц тангенс угла диэлектрических потерь – 0,002, диэлектрическая проницаемость – 3,16, удельное объемное электрическое сопротивление – $4 \cdot 10^{14} \text{ Ом} \cdot \text{м}$). Он может быть переработан в монолитные изделия экструзией и литьем под давлением. Используется в электро- и радиотехнике, автомобилестроении и других областях. Применяется как в ненаполненном, так и в наполненном виде. Около 80–90% этого полимера выпускается в виде стеклонеполненного материала с разрушающим напряжением при растяжении и изгибе 200–210 и 130–140 МПа соответственно и ударной вязкостью по Изоду с надрезом 8–19 Дж/м³.

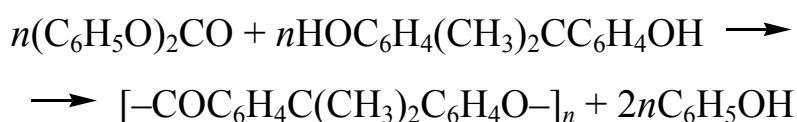
7.4. Поликарбонаты

Поликарбонаты – сложные полиэфиры угольной кислоты общей формулы $(-\text{OROCO}-)_n$. Среди них практический интерес представляют только поликарбонаты двухатомных фенолов. Наибольшее применение нашел поликарбонат на основе дифенилолпропана (диана), выпускаемый под названием «дифлон» (Россия), «лексан» и «мерлон» (США), «макролон» и «макрофол» (Германия) и др.

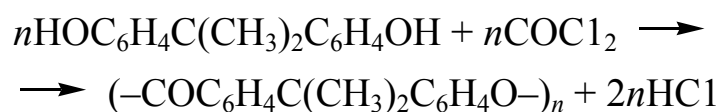
7.4.1. Получение поликарбонатов

В промышленности поликарбонаты получают:

1) обменным взаимодействием диарил- или диалкилкарбонатов (чаще диарилкарбонатов) с двухатомным фенолом:



2) фосгенированием двухатомного фенола:



Реакцию дифенилкарбоната с двухатомным фенолом обычно проводят в расплаве при 150–300°C в отсутствие кислорода. Скорость реакции можно увеличить применением вакуума и перемешиванием реакционной массы. Использование в начале процесса избытка дифенилкарбоната способствует более полному протеканию реакции, что весьма существенно в случае применения диана, который при температуре выше 180°C может разлагаться. Катализаторами реакции являются оксиды и гидроксиды щелочных металлов, оксиды цинка, свинца и др., которые добавляются в количестве 0,0001–0,1% от массы поликарбоната. Высокая вязкость расплава препятствует получению поликарбоната высокой молекулярной массы: обычно для полимера, синтезируемого этим методом, она не превышает 50 000.

Недостатками метода являются необходимость проведения процесса при высоких температурах, в вакууме, а также получение полимера с ограниченной молекулярной массой; достоинствами – отсутствие растворителя, возможность получения полимера с низким содержанием примесей и, следовательно, с более высокими термостойкостью и диэлектрическими показателями.

Наибольшее распространение в промышленности получил *метод прямого фосгенирования* гидроксилсодержащих соединений, который можно осуществлять в нескольких вариантах:

- как межфазный процесс;
- в среде пиридина;
- в смеси пиридина с другим, более дешевым, растворителем.

Наиболее широко применяемым является способ межфазной поликонденсации. По этому способу фосген пропускают через водный щелочной раствор бисфенола и органический растворитель. Реакцию проводят при 20–25°C при перемешивании. Катализаторы процесса – четвертичные аммониевые основания, ацетат натрия, третичные амины и их соли, триэтилфосфин и др.

При проведении фосгенирования по второму варианту пиридин служит одновременно растворителем, акцептором хлористого водорода и катализатором процесса. Полимер выделяют из реакционной смеси осаждением подкисленной водой, метанолом, изопропанолом и др. Для снижения стоимости процесс поликонденсации можно проводить

в бензоле, толуоле, хлорбензоле, метилхлориде и других растворителях, добавляя к ним пиридин в стехиометрических количествах (по отношению к выделяющемуся хлористому водороду) или в избытке. Молекулярную массу полимера варьируют, изменяя температуру процесса, концентрацию двухатомного фенола, скорость пропускания фосгена и другие факторы. Молекулярная масса поликарбоната может составлять от 200 000 до 500 000.

7.4.2. Свойства и применение поликарбонатов

Физические свойства поликарбонатов зависят от строения использованного для их синтеза бисфенола, а смешанных поликарбонатов – также от соотношения исходных компонентов и строения полимерной цепи. В ряду поликарбонатов бисфенолов типа $\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}$ самую высокую температуру плавления имеет поликарбонат дигидроксидифенилметана ($T_{\text{пл}}$ выше 300°C). При замещении водорода у центрального углеродного атома бисфенола алифатическими остатками температура плавления полиэфира понижается. Замена алифатического заместителя ароматическим или циклоалифатическим способствует повышению температуры плавления полимера. При более высокой температуре плавятся поликарбонаты с одинаковыми заместителями у центрального углеродного атома. Общей закономерностью в ряду поликарбонатов является уменьшение тенденции к кристаллизации с увеличением степени асимметрии и разветвленности замещающей группы у центрального углеродного атома бисфенола. Температура плавления поликарбоната дифенилолпропана составляет $220\text{--}230^\circ\text{C}$, температура стеклования – 149°C , температура разложения – $300\text{--}320^\circ\text{C}$.

Поликарбонаты хорошо растворимы в хлорированных углеводородах, фенолах, кетонах, тетрагидрофуране, диметилформамиде, частично – в ароматических углеводородах. Они устойчивы к действию алифатических и циклоалифатических углеводородов, высших спиртов, масел, жиров, воды, различных органических кислот, растворов минеральных кислот (в том числе HNO_3 и HF), окислителей, слабых щелочей. Едкий натр, едкое кали, аммиак и амины, а также низшие спирты разрушают поликарбонаты. Поликарбонат на основе дифенилолпропана характеризуется хорошей атмосферо- и светостойкостью. Изделия из поликарбонатов отличаются стабильностью размеров, не деформируются при длительном нагревании вплоть до температуры плавления и остаются гибкими до -100°C .

Поликарбонаты обладают хорошими механическими свойствами. Важным свойством изделий из поликарбоната на основе дифенилолпропана является высокая ударная прочность (в 9 раз большая, чем у полиамида) в широком интервале температур. Поликарбонаты дифенилолпропана имеют высокую прозрачность, которая в интервале волн видимого света 500–800 нм для образца толщиной 2 мм составляет около 85%. Поликарбонаты хорошие диэлектрики. Диэлектрические свойства поликарбоната на основе дифенилолпропана мало изменяются в широком интервале температур вплоть до 140°C.

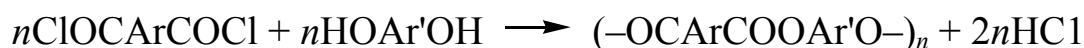
Из растворов поликарбонатов в органических растворителях легко формуются пленки и волокна. Поликарбонат на основе дифенилолпропана может перерабатываться в изделия на стандартном оборудовании: литьем под давлением, экструзией, вакуумным пресованием и т. п. Перед формованием поликарбонат высушивают на протяжении 10–12 ч при 110–120°C или в течение более короткого времени, если сушку осуществляют в вакууме. Литье под давлением проводят при 260–300°C и давлении до 220 МПа. Вязкость расплава полимера при 300°C составляет 400–600 Па · с (в зависимости от молекулярной массы). Заготовки из поликарбоната хорошо поддаются механической обработке на токарном и фрезерных станках, чеканке. Соединение различных частей из поликарбоната можно осуществить сваркой и горячей штамповкой.

Поликарбонаты применяют для получения прочных пленок, лаков, литьевых масс. Их используют в качестве конструкционного материала для изготовления шестерен, подшипников, болтов, гаек, труб, кранов и других изделий, кино- и фотопленки, электро- и радиодеталей, покрытий, упаковочного материала. Из них можно изготавливать смотровые окна и линзы, клеевые композиции, сохраняющие прочность в широком интервале температур. Поликарбонаты применяют в медицине (шприцы, зубные протезы, контейнеры для плазмы крови и т. п.), в производстве кухонной утвари и во многих других областях.

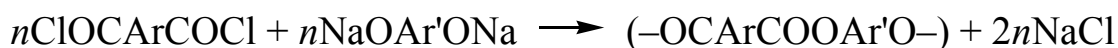
7.5. Полиарилаты

Полиарилаты представляют собой сложные полиэфиры двухатомных фенолов и дикарбоновых кислот. Наибольшее значение имеют полиарилаты ароматических дикарбоновых кислот. Синтез этих полимеров осуществляют через хлорангидриды дикарбоновых кислот:

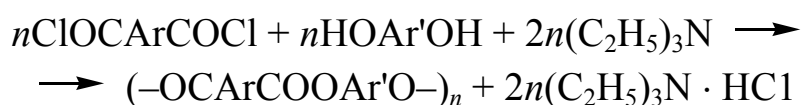
1) поликонденсацией в инертной среде при повышенной температуре в высококипящем растворителе (динил, дитолилметан, совол, хлорнафталин):



2) межфазной поликонденсацией при комнатной температуре:



3) акцепторно-каталитической поликонденсацией в среде органического растворителя при 0–50°C в присутствии третичного амина:



Первые два способа положены в основу промышленного получения полиарилатов. Использование для синтеза полиарилатов в качестве исходного кислотного агента реакционноспособных хлорангидридов дикарбоновых кислот дает возможность проводить поликонденсацию в растворе, что особенно важно для синтеза высокоплавких полиарилатов, так как в этом случае можно осуществить поликонденсацию до высокой степени завершенности реакции без разложения образующегося полимера.

7.5.1. Производство полиарилатов

При производстве полиарилатов высокотемпературной поликонденсацией в эмалированный обогреваемый реактор, снабженный мешалкой, загружают высококипящий растворитель, двухатомный фенол и хлорангидрид дикарбоновой кислоты. Полиарилаты наибольшей молекулярной массы получают при эквимольном соотношении исходных веществ. При использовании в качестве реакционной среды динила и дитолилметана концентрация раствора исходных веществ обычно составляет 0,6–1,0 моль/л. Синтез полиарилатов, особенно на основе фенолфталеина и хлорангидридов изофталевой (полиарилат Ф-1) и терефталевой кислот (полиарилат Ф-2), целесообразно проводить в концентрированных растворах (2–5 моль/л), используя в качестве растворителей хлорированные высококипящие соединения, например совол, хлорнафталин. При этом процесс более выгоден не только с технологической точки зрения (меньший расход растворителя, гомогенность реакционной массы, упрощение операций по выделению и очистке полимера), но и потому, что в данном случае полиарилаты получают фибриллярной структуры, а не глобулярной

(как при синтезе в дитоллилметане), что обуславливает лучшие механические показатели полимера.

Поликонденсацию проводят в токе инертного газа при постепенном повышении температуры от 100 до 200–220°C, выдерживая реакционную смесь при конечной температуре 5–6 ч. Выделяющийся в ходе реакции хлористый водород поглощается в приемниках щелочью. По окончании процесса реакционную смесь из аппарата пропускают через вальцы в сборник полимерной массы и передают на очистку и сушку. Молекулярная масса получаемых полиарилатов составляет 30 000–100 000, выход – 90% и выше.

На рис. 7.2 приведена технологическая схема получения смешанного полиарилата дифенилолпропана, хлорангидридов терефталевой и изофталевой кислот межфазной поликонденсацией.

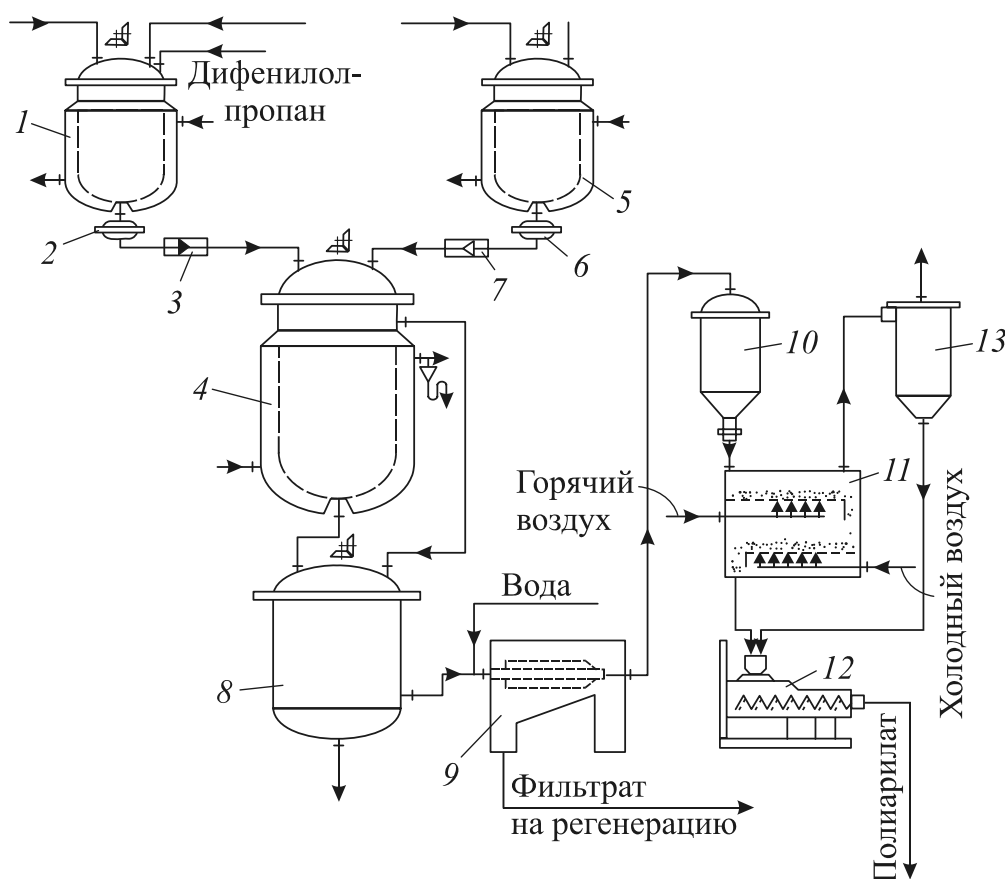


Рис. 7.2. Схема производства смешанного полиарилата дифенилолпропана, хлорангидридов терефталевой и изофталевой кислот:

- 1 – реактор для приготовления раствора фенолята натрия;
- 2, 6 – фильтры; 3, 7 – ротаметры; 4 – реактор поликонденсации;
- 5 – аппарат для приготовления раствора хлорангидридов;
- 8 – сборник суспензии; 9 – центрифуга НОГШ; 10 – бункер с питателем;
- 11 – сушилка с кипящим слоем; 12 – гранулятор; 13 – циклон

В реактор 1 загружают дифенилолпропан, водный раствор щелочи и эмульгатор. Образующийся дифенолят поступает в реактор 4, снабженный быстродействующей мешалкой и рубашкой для охлаждения, в который из аппарата 5 подается раствор хлорангидридов терефталевой и изофталевых кислот в *n*-ксилоле. Процесс проводят при 20–25°C и атмосферном давлении в течение 20–40 мин.

По окончании реакции суспензия полимера передается в сборник 8, затем на отжим и промывку водой в центрифугу 9. Через бункер 10 полимер поступает в сушилку и затем на грануляцию и упаковку.

Межфазной поликонденсацией могут быть получены полиарилаты с молекулярной массой до 150 000 и высоким выходом.

7.5.2. Свойства и применение полиарилатов

Полиарилаты ароматических дикарбоновых кислот обладают ценным комплексом свойств: высокими тепло- и термостойкостью, хорошими диэлектрическими показателями в широком интервале температур, стойкостью к действию многих химических агентов, ультрафиолетового и ионизирующего излучений.

Физико-химические свойства этих полимеров обусловлены их строением и зависят от расположения функциональных групп в исходных мономере, а также от природы заместителей. Наиболее высокие температуры плавления имеют полиарилаты, полученные из мономеров, содержащих функциональные группы в паразположении и не имеющих алифатических звеньев. Так, полигидрохинотерефталат, полиарилат *n*-оксибензойной кислоты (эконол) не плавятся до 500°C, температуры же размягчения полиарилатов фенолфталеина с терефталевой и изофталевой кислотами составляют 320 и 265°C соответственно, а дифенилолпропана с терефталевой и изофталевой кислотами – 350 и 275°C соответственно. Теплостойкость полиарилатов заметно повышается при увеличении числа ароматических ядер в исходных мономере.

Наличие алкильных заместителей в ортоположении к гидроксильным группам в бисфеноле способствует как бы «внутренней» пластификации полиарилатов на их основе. Полиарилаты терефталевой кислоты и таких бисфенолов имеют более низкие температуры размягчения, более высокое сопротивление ударной нагрузке и легче перерабатываются в монолитные изделия, чем полиарилаты соответствующих незамещенных в ядрах бисфенолов.

Уменьшение плотности упаковки полимерных цепей вследствие присутствия в исходных мономерях функциональных групп не в пара-, а в мета- или ортоположениях и наличие у двухатомных фенолов боковых заместителей благоприятствуют образованию аморфных полиарилатов. Способность полиарилатов к кристаллизации уменьшается также с появлением у центрального углеродного атома бисфенола асимметричного заместителя.

Химическое строение полиарилатов обуславливает также их растворимость. Полиарилаты ароматических дикарбоновых кислот типа терефталевой и изофталевой, 4,4'-дифенилдикарбоновой и таких бисфенолов, как гидрохинон, резорцин, практически нерастворимы в органических растворителях. Наличие в бисфеноле боковых заместителей увеличивает растворимость полиарилата. Полиарилаты изофталевой кислоты с дифенилолпропаном, 4,4'-дигидроксидифенил-2,2-бутаном, 4,4'-дигидроксидифенилметаном растворимы в крезоле, хлорированных углеводородах. Хорошей растворимостью обладают так называемые кардовые полиарилаты, т. е. полиарилаты бисфенолов или ароматических дикарбоновых кислот с объемистыми заместителями у центрального углеродного атома, замкнутыми в цикл. Так, полиарилаты фенолфталеина растворимы в хлороформе, дихлорэтано, метиленхлориде, диоксане, циклогексаноне, тетрагидрофуране. Большинство таких полиарилатов имеет аморфную структуру и хорошую растворимость сочетает с высокой теплостойкостью. Смешанные полиарилаты растворяются лучше, чем гомополимеры.

Полиарилаты обладают пленко- и волокнообразующими свойствами. Для проявления пленкообразующих свойств они должны иметь приведенную вязкость (в дихлорэтано или тетрахлорэтано) около 0,4–0,5 дл/г, для волокнообразования – примерно 1,0 дл/г. Разрушающее напряжение при растяжении неориентированных пленок полиарилатов составляет 60–100 МПа. Двухосновой ориентацией пленок это значение можно увеличить до 150–200 МПа.

Полиарилатные пленки способны сохранять хорошие механические показатели после длительного нагревания при повышенных температурах.

Полиарилаты перерабатываются методами литья под давлением и экструзией. Их применяют в качестве антифрикционных, абразивостойких, уплотнительных материалов в электро- и радиотехнической промышленности, приборостроении. На основе их готовят

лаки, связующее для стеклопластиков, пленочные материалы (конденсаторная и обмоточная пленка и др.), клеи и покрытия.

Лаки, представляющие собой 5–10%-ные растворы полиарилата марок Д в тетрахлорэтаноле с фенолом (80 : 20), используются для получения антикоррозионных покрытий по алюминиевым, латунным, стальным строительным конструкциям, электроизоляционных покрытий по проводам, антифрикционных покрытий по трущимся поверхностям, абразивостойких покрытий и материалов для авиационной, автомобильной промышленности и сельскохозяйственной техники.

Для облегчения переработки (снижение температуры, повышение текучести) полиарилаты модифицируют введением пластификаторов как низкомолекулярных – высококипящих органических веществ (совол, эфиры фталевой и фосфорной кислот), так и специальных высокомолекулярных полиэфиров на основе себациновой кислоты и фенолфталеина и др.

Термореактивные модифицированные полиарилаты применяют для изготовления термостойких стеклопластиков, работающих при повышенных температурах (200–300°C) и сохраняющих при этом высокую механическую прочность (до 150 МПа).

7.6. Сведения по технике безопасности при производстве сложных полиэфиров

Токсическое действие различных полиэфиров определяется свойствами самих полимеров, исходными веществами для их получения и всякого рода добавками.

Из многоатомных спиртов наиболее токсичен этиленгликоль. Вдыхание паров этиленгликоля обычно не приводит к острым отравлениям (мало летуч), но хронические отравления возможны. При попадании внутрь действует как сосудистый и протоплазмальный яд, оказывает влияние на центральную нервную систему и почки. При воздействии паров происходит раздражение глаз, верхних дыхательных путей. Предельно допустимая концентрация в воздухе составляет 0,1 мг/м³. Токсичны также вещества, образующиеся из этиленгликоля в организме, в частности щавелевая

кислота. Токсическое действие других гликолей подобно действию этиленгликоля, но выражено слабее.

Бисфенолы могут вызывать дерматоз, раздражать дыхательные пути, вызывать тошноту, головную боль.

Многоосновные кислоты и их производные, особенно хлорангидриды, действуют раздражающе; в ряде случаев они обладают и общетоксическим действием. Предельно допустимая концентрация в воздухе малеинового и фталевого ангидридов составляет 1 мг/м^3 , диметилтерефталата – $0,1 \text{ мг/м}^3$. Фосген – сильнодействующее отравляющее вещество удушающего действия; концентрация $0,1\text{--}0,3 \text{ мг/л}$ в течение 15 мин смертельна.

Токсичность большинства самих полиэфиров мала. Однако в ряде случаев отмечалось раздражающее действие порошкообразных полимеров. При работе с ненасыщенными полиэфиром необходимо учитывать возможность наличия в них стирола, ряда др. непредельных мономеров, органических пероксидов и др. Так, пары стирола оказывают наркотическое и сильно раздражающее действие, неблагоприятно действуют на нервную систему, кровь и кроветворные органы. Предельно допустимая концентрация паров составляет 5 мг/м^3 .

Производство полиэфиров, связанное с использованием таких веществ, как этиленоксид, стирол, пероксиды и др., относится к категории взрыво- и пожароопасных. Так, температура вспышки этиленоксида равна менее 0°C , пределы взрываемости паров в смеси с воздухом составляют $3\text{--}100 \text{ об. \%}$, температура вспышки стирола равна 31°C , пределы взрываемости смесей стирола с воздухом составляют $1,1\text{--}7,5 \text{ об. \%}$. Горящий этиленоксид тушат диоксидом углерода, тетрахлоридом углерода. При тушении водой количество ее должно составлять не менее 22 объемов на 1 объем этиленоксида.

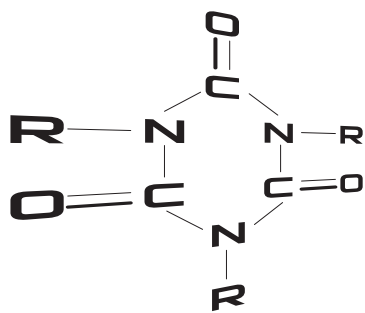
Ненасыщенные полиэфиром необходимо хранить в хорошо герметизированной таре в помещениях с освещением и электрооборудованием во взрывобезопасном исполнении; источники открытого огня и искрение недопустимы. Большие емкости для хранения целесообразно заземлять. Органические пероксиды, гидропероксиды, этиленоксид рекомендуется хранить в неотопливаемых помещениях.

Пылевоздушные смеси твердых мономеров и полиэфиров также взрывоопасны. Например, нижний предел взрываемости в воздухе мелкодисперсной терефталевой кислоты составляет 40 г/м^3 ; с точки

зрения техники безопасности предпочтительней использовать крупнодисперсную кислоту либо кислоту в гранулированном или таблетированном виде.

Нижние пределы взрываемости пылевоздушных смесей полиарилатов марок Ф-1 и Ф-2 составляют 20,8 и 15,6 г/м³ соответственно, а температуры воспламенения – 890 и 850°С соответственно. При сушке, встряхивании, пересыпании и транспортировании по трубопроводам токодисперсных порошков полиэфиров могут возникать заряды статического электричества; необходимо заземление оборудования и коммуникаций.

Предупредительными мерами защиты при производстве полиэфиров и работе с ними являются: герметизация оборудования, устройство общеобменной и местной вентиляции, снабжение помещения средствами пожаротушения (пенными и углекислотными огнетушителями, песком и т. п.), а также индивидуальные средства защиты (перчатки, фартуки, фильтрующие противогазы, халаты и т. п.), предупреждение образования взрывоопасных воздушных смесей, влажная уборка рабочих помещений.



Глава 8 ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА ПОЛИУРЕТАНОВ

Полиуретаны (ПУ) – это продукты взаимодействия полиизоцианатов с полиспиртами. Эти гетероцепные полимеры содержат в макромолекулах уретановые группы.

Полиуретаны относятся к числу перспективных полимеров среднетоннажного промышленного производства. Ведущее положение среди большого ассортимента производимых ПУ-материалов (почти 90%) занимают пенополиуретаны. Их используют в строительной индустрии, мебельном производстве, автомобиле-, судостроении и других отраслях. Другие полиуретаны применяют для получения заливочных и уплотнительных масс, клеев, искусственной кожи, а также покрытий различного функционального назначения.

Химические соединения, содержащие изоцианатную группу $-\text{N}=\text{C}=\text{O}$, обладают высокой реакционной способностью по отношению друг к другу и к веществам, имеющим подвижный атом водорода. Поскольку системы с изоцианатными группами входят в состав многих полимерных композиций, а полимераналогичные превращения, происходящие в них, в общем подобны реакциям низкомолекулярных изоцианатов, то, прежде чем описывать взаимодействия в процессах образования высокомолекулярных соединений, необходимо рассмотреть общие закономерности химических реакций мономерных изоцианатов.

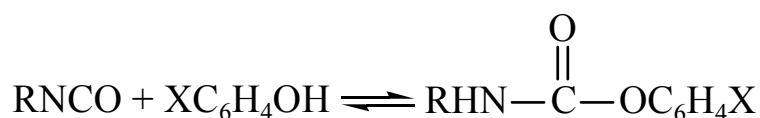
8.1. Реакции изоцианатной группы

Наибольшее значение в процессах получения пленкообразующих и их отверждении имеют следующие реакции изоцианатов.

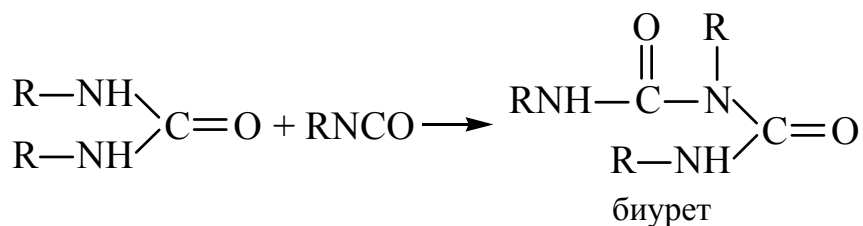
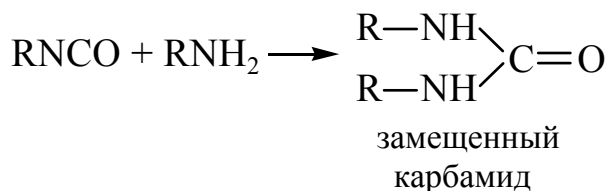
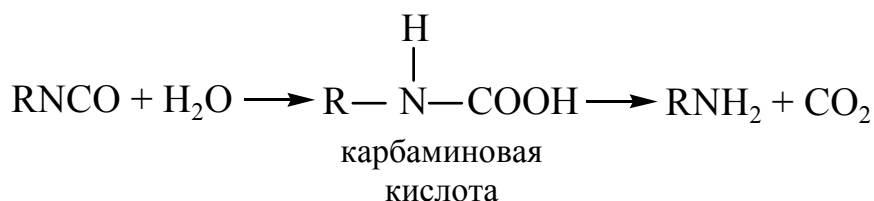
1. *Реакция изоцианатов со спиртами* приводит к образованию уретановой связи. Она лежит в основе процессов получения

полиизоцианатов. Реакция легко протекает при 20–30°C (прежде всего в присутствии катализаторов). Это особенно важно для получения ПУ лакокрасочных материалов естественной сушки. Первичные спирты активнее вторичных в реакциях уретанообразования; еще медленнее реагируют третичные спирты.

2. *Реакция изоцианатов с фенолами.* Фенолы гораздо медленнее реагируют с изоцианатами, чем алифатические спирты. Это объясняется их большей кислотностью (pK_a фенола – 9,99, pK_a алифатических спиртов – 16–18):



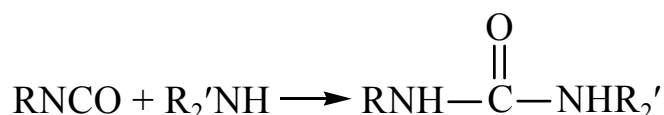
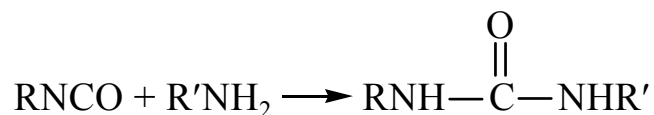
3. *Реакция изоцианатов с водой* положена в основу процесса получения полиизоцианатов биуретовой структуры, а также процесса отверждения некоторых полиуретановых композиций. Гидролиз изоцианатов – это многостадийный процесс. На первой стадии происходит нуклеофильное присоединение молекулы воды к группе NCO с образованием карбаминовой кислоты, быстро распадающейся на CO_2 и первичный амин. Последний затем присоединяется к другой молекуле изоцианата с образованием замещенного карбамида, который, в свою очередь, может взаимодействовать с NCO-группами:



Скорость гидролиза лимитируется скоростью первой стадии образования карбаминовой кислоты и ускоряется обычными

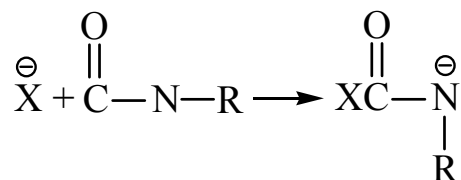
катализаторами реакций нуклеофильного присоединения к изоцианатной группе.

4. Реакция изоцианатов с аминами протекает с образованием замещенного карбамида:

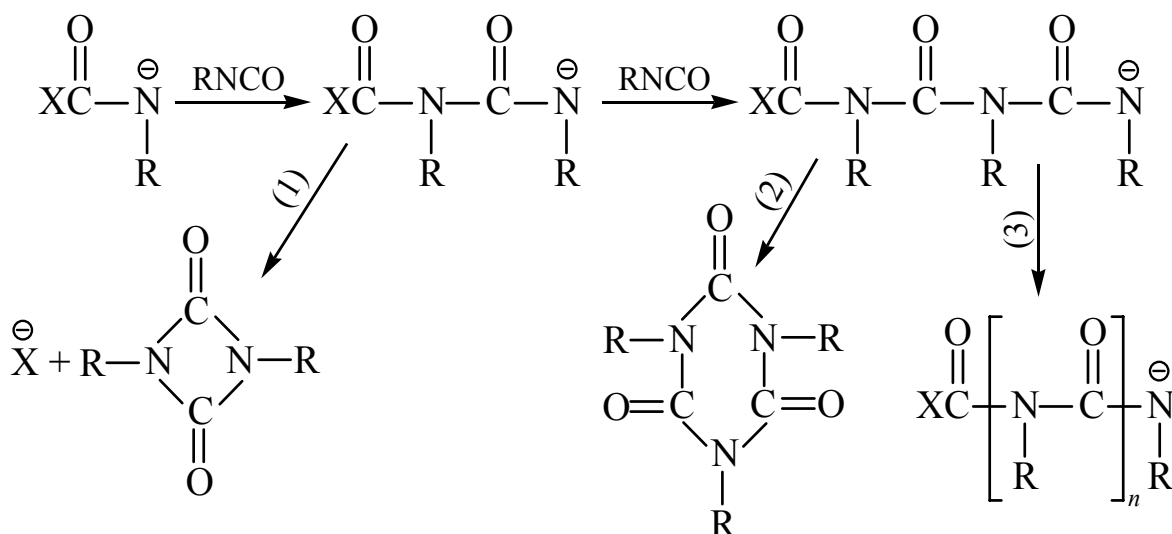


С алифатическими аминами реакция быстро идет при 0–25°C без катализатора. Ароматические амины реагируют аналогичным образом, хотя и с меньшей скоростью.

5. Полимеризация изоцианатов легко протекает по анионному механизму под действием третичных аминов, алколюлятов и карбоксилатов щелочных металлов и т. д. Иницируется взаимодействием соответствующего катализатора и мономера с образованием активного центра – азоаниона:



Рост цепи – это последовательное присоединение молекул мономера к активному центру. В зависимости от условий проведения реакции и типа инициатора образуются различные продукты:



Если цепь обрывается с потерей группы на стадии присоединения двух молекул мономера, то образуются циклические димеры (1). Если присоединяется третья молекула изоцианата, то образуется циклический тример (2). Если обрыв цепи происходит относительно редко, то образуется линейный полимер структуры N-замещенного полиамида (3).

Практическое применение в промышленности находят тримеры диизоцианатов изоциануратной структуры (2). Это обусловлено:

– возможностью получения на их основе полифункциональных изоцианатов;

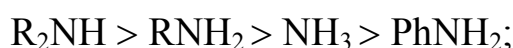
– высокой термостойкостью изоциануратного цикла.

Так, уретановое звено полимера рвется уже при 150–200°C, в то время как термическая деструкция изоцианурата начинается при 300°C.

В зависимости от реакционной способности по отношению к изоцианатной группе вещества, наиболее широко применяемые в промышленности, в том числе и в лакокрасочной, располагают в следующей последовательности:

первичные амины > первичные спирты > вода > мочевины >
> вторичные и третичные спирты > уретаны > карбоновые кислоты >
> амиды карбоновых кислот;

в ряду аминов:



в ряду других азотсодержащих соединений:



амин

карбамид

амид

уретан

Энергия активации взаимодействия нуклеофилов с изоцианатами, как правило, невысока (не превышает 21–42 кДж/моль).

Химическое строение изоцианата оказывает существенное влияние на его активность, а заместители, повышающие положительный заряд на углероде группы $-N=C=O$, облегчающие ее взаимодействие с нуклеофильными реагентами, ускоряют реакцию. Скорость реакции определяется как электронными, так и стерическими факторами. Введение электроноакцепторных заместителей в бензольное ядро арилизоцианатов увеличивает долю положительного

заряда на атоме углерода изоцианатной группы, облегчая атаку этого атома нуклеофилом и способствуя тем самым росту скорости реакции. Так, введение второй NCO-группы в пароположение увеличивает реакционную способность первой NCO-группы в 5 раз, а нитрогруппы – в 41 раз. Ароматические изоцианаты более активны, чем алифатические.

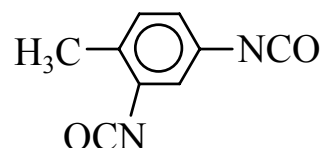
Влияние различных заместителей на скорость реакции изоцианатов со спиртами в присутствии каталитических количеств триэтиламина приведено в табл. 8.1.

Таблица 8.1

**Влияние различных заместителей на скорость реакции
изоцианатов со спиртами**

Заместитель	Константа реакционной способности	Относительная реакционная способность
Циклогексил	2,1	1
<i>n</i> -Метоксифенил	990	471
<i>n</i> -Метилфенил	1 230	590
Фенил	2 260	1 762
<i>n</i> -Нитрофенил	300 000	145 000

Помимо электронных эффектов заместителей, важную роль играют стерические факторы. Реакции ароматических изоцианатов тормозятся заместителями, находящимися в ортоположении, алифатических – разветвленными заместителями, расположенными вблизи реакционного центра. Так, введение CH₃-группы в ортоположение в фенилизотиоцианат вызывает уменьшение скорости в 25 раз, а в пароположение – только в 2 раза. В 2,4-толуилنديзоцианате



широко применяемом для получения полиуретанов, NCO-группы в положении 4 в 3–7 раз (в зависимости от условий реакции) активнее NCO-группы в положении 2 из-за находящейся в ортоположении CH₃-группы.

Сравнение констант скорости реакций $k \cdot 10^4$ (л · моль⁻¹ · с⁻¹) отдельных диизоцианатов с некоторыми соединениями, содержащими активный атом водорода, при 100°C представлено в табл. 8.2.

Таблица 8.2

**Константы скорости реакций отдельных диизоцианатов
с некоторыми соединениями**

Изоцианат	Полиэти- ленади- пинат	Дифе- нилмоче- вина	3,3'-Ди- хлор- бензидин	<i>n</i> -Фенилен- дибутил- уретан	Вода
<i>n</i> -Фенилендиизоцианат	36,0	13,0	17,0	1,8	7,8
2-Хлор-1,4-фенилендиизо- цианат	38,0	12,0	23,0	–	3,6
2,4-Толуилендиизоцианат	21,0	2,2	–	0,7	–
2,6-Толуилендиизоцианат	7,4	6,3	6,9	–	4,2
Гексаметилендиизоцианат	8,3	1,1	2,4	$2 \cdot 10^{-5}$	0,5

Здесь важно подчеркнуть, что при взаимодействии с водой 2,4-толуилендиизоцианат реагирует гораздо быстрее, чем 2,6-толуилендиизоцианат, а при взаимодействии с дифенилмочевинной, наоборот, 2,6-изомер является более реакционноспособным, чем 2,4-изомер.

На скорость реакции и стабильность образующихся продуктов оказывает влияние и строение реагента, содержащего подвижный атом водорода. Так, относительные скорости реакции изоцианатов с первичными, вторичными и третичными спиртами равны соответственно 1,0; 0,3 и 0,005. Различия в скорости этих реакций можно увеличить, варьируя параметры проведения процесса и используя подходящие катализаторы.

Высокая химическая активность изоцианатов часто не позволяет создать достаточно жизнеспособные композиции. Придать жизнеспособность композиции можно, используя вместо простых изоцианатов блокированные. Они сравнительно неактивны при комнатной температуре, но при повышенной температуре проявляют свойства, присущие изоцианатным группам. Для защиты (блокирования) изоцианатных групп используют фенолы и тиолы, третичные спирты, вторичные ароматические амины и 1,3-дикарбонильные соединения.

Например, при введении блокированных изоцианатов в растворы гидроксилсодержащих олигомеров получается материал, стабильный при комнатной температуре и отверждающийся при нагревании.

В процессе высокотемпературного ($>100^{\circ}\text{C}$) отверждения покрытия выделяется блокирующий агент, и изоцианат реагирует с гидроксилсодержащим олигомером с образованием уретановых связей. Блокированные ароматические изоцианаты имеют температуру

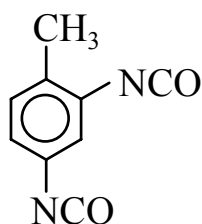
Проведение реакции полиолов с полиизоцианатами затруднено по крайней мере двумя *обстоятельствами*:

1) взаимодействием N=C=O-групп с водой, присутствующей в полиолах вследствие их гигроскопичности (следы влаги приводят к ряду побочных реакций);

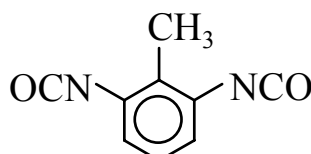
2) значительной экзотермичностью реакции.

В качестве полиолов в полиуретановых пленкообразующих нашли применение гидроксилсодержащие сложные и простые олигоэфиры, касторовое масло и продукты его переэтерификации, эпоксидные и алкидные олигомеры и т. д. Изоцианатным компонентом служат мономерные диизоцианаты и продукты их превращения различной структуры, содержащие две или более изоцианатных групп, — так называемые полиизоцианаты.

Сырьевые ресурсы. В качестве основного изоцианатного сырья для синтеза полиуретановых пленкообразующих используются 2,4-толуилендиизоцианат (*а*) и его смесь с 2,6-изомером (*б*):



а



б

а также 1,6-гексаметилендиизоцианат

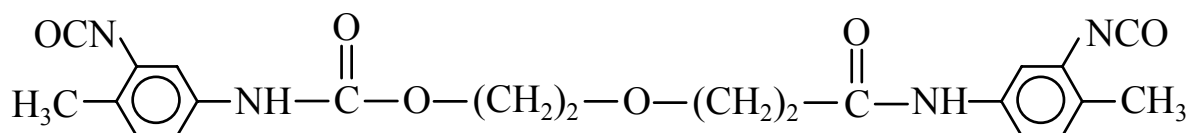


Сами эти мономеры имеют ограниченное применение из-за высокой токсичности и летучести. В промышленности получают их производные — полиизоцианаты. Они обладают пониженной токсичностью за счет большей молекулярной массы.

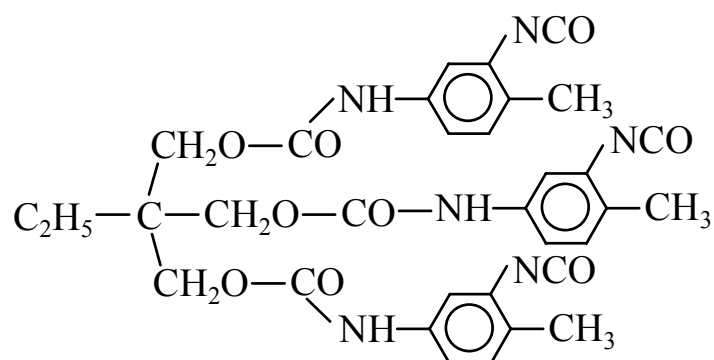
К полиизоцианатам относятся:

1) продукты взаимодействия 2,4-толуилендиизоцианата с многоатомными спиртами (так называемые аддукты):

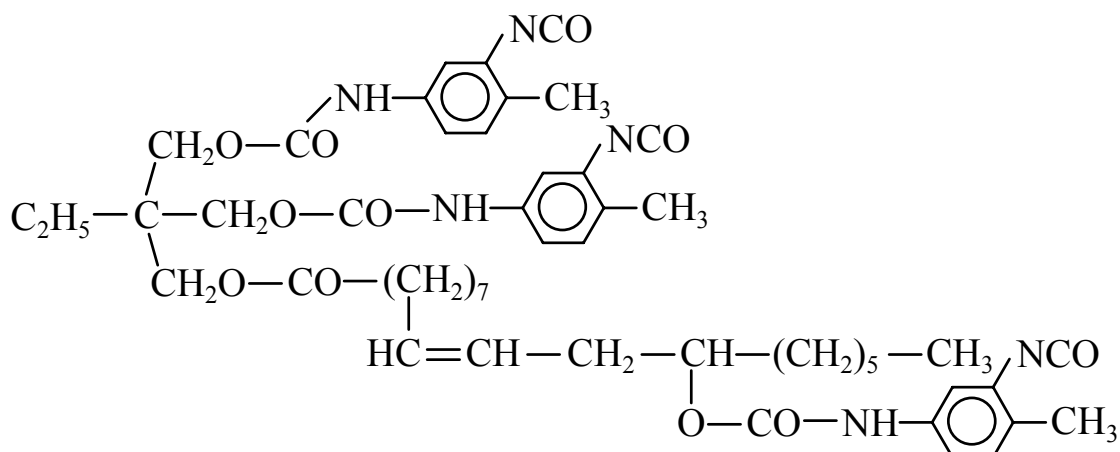
– с диэтиленгликолем (ДГУ)



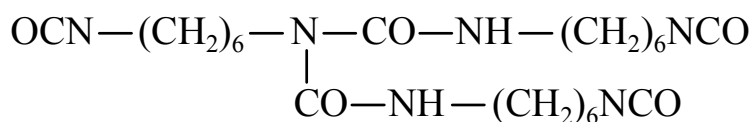
– с триметиллолпропаном (ТДИ-аддукт)



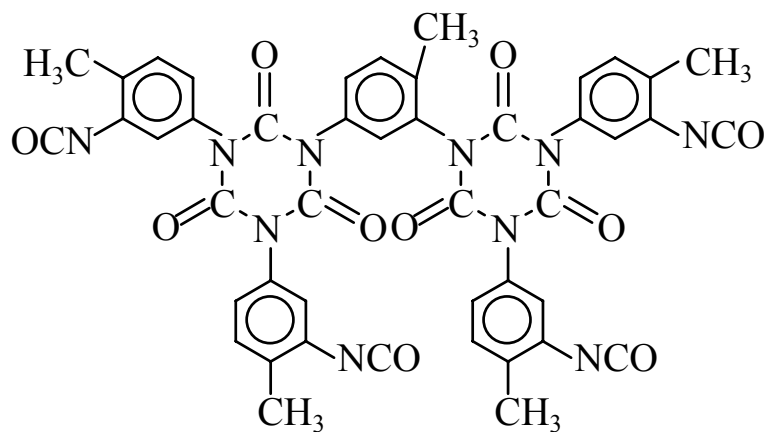
– с продуктами алкоголиза касторового масла (преполимер КТ)



2) полиизоцианат-биурет – продукт взаимодействия 1,6-гексаметилендиизоцианата с водой:

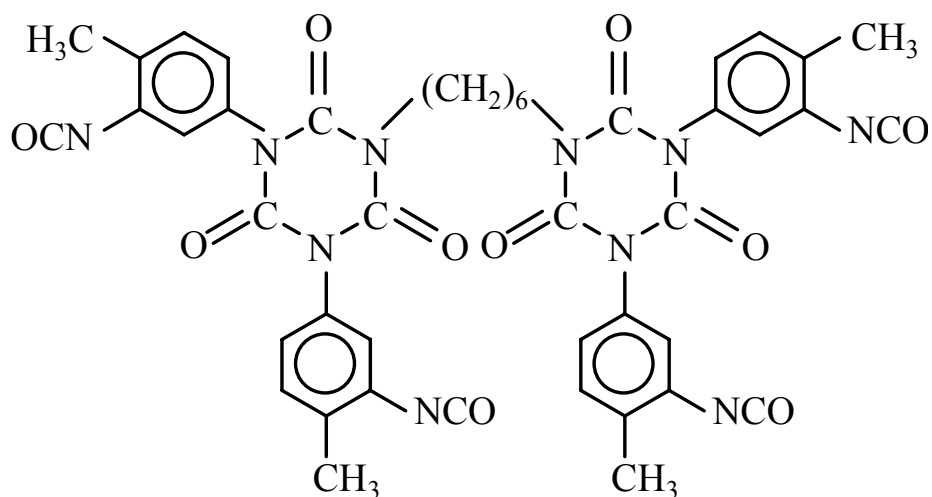


3) продукты олигоциклотримеризации изоцианатов по связи N=C с получением полиизоциануратов:



ТДИ-изоцианат

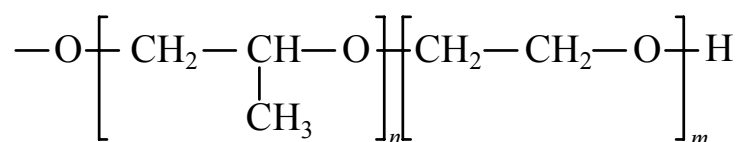
4) продукт олигоциклотримеризации 2,4-толуилنديизоцианата и 1,6-гексаметилендиизоцианата (ТДИ/ГМИ-изоцианурат):



Гидроксилсодержащими компонентами для получения полиуретановых полимеров служат низкомолекулярные диолы (1,4-бутандиол) и более высокомолекулярные жидкие простые и сложные олигоэфиры с молекулярной массой 400–6000.

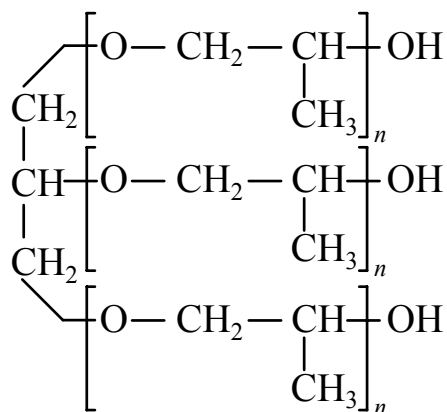
В качестве сложных олигоэфиров обычно используют олигомеры с гидроксильными группами, например, на основе адипиновой и себаценовой кислот и гликолей (этиленгликоля, диэтиленгликоля, пропиленгликоля). В рецептуры некоторых полиэфиров входят глицерин и триметилпропан.

Простые олигоэфиры получают полимеризацией этиленоксида или пропиленоксида в присутствии полифункциональных спиртов и аминов. Обычно применяют полимеры пропиленоксида, поскольку полиоксипропиленовая цепь обладает большей гидрофобностью, чем полиоксиэтиленовая, или блок-сополимеры пропиленоксида и этиленоксида с концевыми оксиэтильными группами:

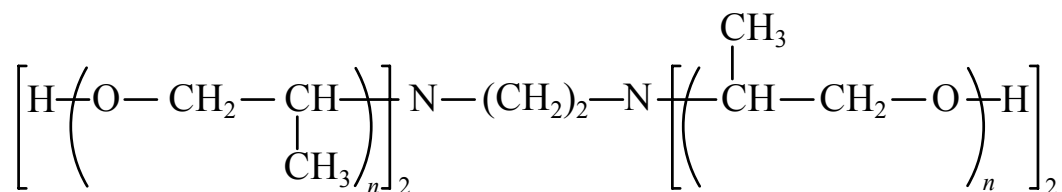


Полимеризацию алкиленоксидов чаще всего проводят в присутствии глицерина, триметилпропана и этилендиамина. Структуры образующихся полифункциональных гидроксилсодержащих олигомеров можно представить следующим образом:

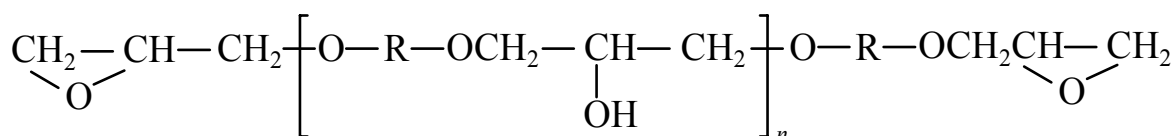
– полиоксипропилированный глицерин – олигомерный триол:



– полиоксипропилированный этилендиаминолигомерный тетраол:

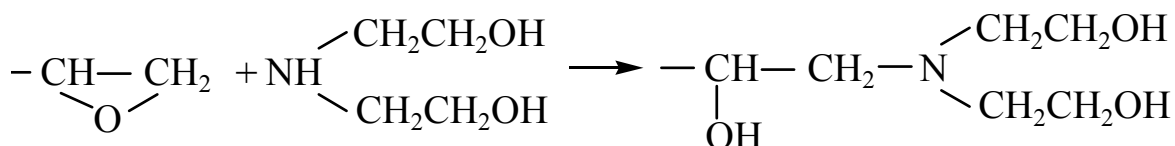


В качестве гидроксилсодержащих компонентов используют также диановые эпоксидные олигомеры с молекулярной массой более 1000:



где $n \geq 2$.

Иногда для полиуретановых материалов применяют и более низкомолекулярные эпоксидные олигомеры, обработанные для повышения содержания гидроксильных групп вторичными аминами, например диэтаноломином:



Используют и другие гидроксилсодержащие олигомеры и полимеры, например полиакрилаты с боковыми гидроксильными группами, частично омыленные сополимеры винилхлорида с винилацетатом и др.

8.3. Производство, свойства и применение полиуретанов

В зависимости от химического строения исходных компонентов, а также от структуры макромолекул полиуретаны (ПУ) могут быть термопластичными и терморезактивными, а изделия на их основе – пластичными, хрупкими, мягкими и твердыми.

Получают три *типа* ПУ:

- 1) линейные термопласты;
- 2) жидкие литьевые форполимеры, отверждающиеся в форме;
- 3) каучуки, способные к вальцеванию.

При соотношении компонентов, близком к эквимолярному, получают линейные термопласты. Молекулярная масса их составляет 30 000–60 000. Если использовать низкомолекулярные диолы, то образуются твердые и жесткие полимеры, а при применении высокомолекулярных диолов (простых и сложных ПЭФ с молекулярной массой 4000–6000) – эластичные и мягкие.

Из линейных и твердых полимеров наибольшее распространение получили ПУ на основе бутандиола и гексаметилендиизоцианата (ГДИ). Его получают либо в расплаве, либо в растворе. В первом случае в реактор загружают бутандиол, нагревают его до 85–90°C в атмосфере азота и при интенсивном перемешивании небольшими порциями вводят ГДИ. После окончания экзотермической реакции температуру повышают до 190–210°C и выдерживают смесь до полного завершения реакции. Затем в реакторе создают вакуум (остаточное давление 1,3–4,0 кПа) для удаления растворенного газа и сжатым азотом выдавливают полимер в виде ленты, которую охлаждают, дробят на куски и высушивают (технология получения ПУ подобна технологии изготовления полиамида П-66).

В растворе получение ПУ осуществляют следующим образом. В реактор загружают смесь растворителей (хлорбензол и дихлорбензол) и бутандиол. В раствор вводят ГДИ и при кипении выдерживают смесь 4–5 ч. При этом образующийся полимер выпадает в виде порошка или хлопьев. Его отфильтровывают, отгоняют растворители острым паром и подвергают сушке в вакууме при 65°C. Подобным образом готовят ПУ и на основе высокомолекулярных полиолов.

Жидкие литьевые форполимеры получают при взаимодействии сложных или простых ПЭФ (молекулярная масса около 2000)

с диизоцианатом при 130°C, взятом в количестве, необходимом для образования на концах форполимера изоцианатных групп (избыток непрореагировавшего изоцианата). Затем форполимер смешивают с низкомолекулярным гликолем (например, бутандиолом), который в данном случае служит удлинителем цепи. Жидкий ПУ заливают в формы и нагревают горячим воздухом (24 ч при 100°C) до отверждения. Механической обработкой блоков ПУ готовят изделия. Если часть низкомолекулярного гликоля заменить на триол (например, триметилпропан), то образующийся ПУ обладает трехмерной структурой. В присутствии полиаминов как катализаторов отверждение жидких ПУ происходит на холоду. Свойства ПУ представлены в табл. 8.3.

Таблица 8.3

Свойства полиуретанов

Показатель	Жесткий полиуретан	Эластичный полиуретан
Плотность, кг/м ³	1210	1110–1220
Разрушающее напряжение, МПа:		
– при растяжении	50–60	20–35
– изгибе	70–80	–
– сжатии	80–85	–
Относительное удлинение, %	50–150	400–650
Модуль упругости при растяжении, МПа	1250–1300	–
Ударная вязкость, кДж/м ²	50	Не ломается
Твердость по Бринеллю, МПа	100–120	–
Твердость по Шору (шкала А)	–	80–83
Водопоглощение, %	0,1	–
Температура плавления, °С	170–180	–
Температура размягчения по Вика, °С	150	–
Теплостойкость по Мартенсу, °С	60	–
Диэлектрическая проницаемость при 10 ⁶ Гц	3,0–3,5	–
Тангенс угла диэлектрических потерь при 10 ⁶ Гц	0,014–0,02	–
Удельное электрическое сопротивление:		
– поверхностное, Ом	10 ¹⁴	–
– объемное, Ом · м	1 · 10 ¹⁴ –2 · 10 ¹²	–
Электрическая прочность, МВ/м	20–25	–

Полигексаметилентетраметиленгликольуретан представляет собой твердый продукт типа слоновой кости. По озono- и атмосферостойкости он превосходит ПА. Перерабатывается ПУ в изделия литьем под давлением при 180–185°C, применяемые в радио- и

электротехнике. Они способны длительно работать при высокой влажности и температуре до 110°C.

Эластичные литые ПУ используют для изоляции узлов и деталей электро- и радиоаппаратуры, для покрытия дорог, трексов и спортплощадок (покрытия типа «тартан»), при изготовлении кровли в жилых домах и промышленных зданиях.

Из ПУ методом полива раствора на полированную металлическую поверхность с последующей сушкой от растворителя получают свободные пленки толщиной 100–200 мкм. Ткани с полиуретановым покрытием применяют в качестве искусственной кожи. Благодаря высокой адгезии ко многим поверхностям ПУ используют в качестве клеев горячего и холодного отверждения для металлов и пластмасс. Важной особенностью многих полиуретановых клеев является отсутствие растворителей. Применяют ПУ и для получения атмосферостойких защитных и декоративных покрытий по дереву, металлу и бетону.

8.4. Лакокрасочные материалы на основе полиуретановых пленкообразователей

Полиуретановые пленкообразователи используют для получения высококачественных покрытий с хорошей адгезией к различным подложкам. Повышение адгезии объясняется наличием в полимере свободных групп $-N=C=O$, которые за счет гидроксильных групп подложки образуют с ней прочную связь.

Покрытия на основе полиуретанов высокостойки к истиранию, термо- и морозостойкие, обладают блеском, хорошими диэлектрическими свойствами. По стойкости к различным агрессивным воздействиям (газы, кислоты, щелочи, ароматические углеводороды и др.) они превосходят большинство известных покрытий.

Недостатки полиуретановых лакокрасочных составов – повышенная токсичность, сравнительная дороговизна, пожелтение покрытий. Пожелтение покрытия вызывается различными причинами, одна из которых связана с наличием в них свободных легкоокисляющихся аминогрупп.

Полиуретановые лаки и эмали используются преимущественно для окраски самолетов, подвижного состава железнодорожного транспорта, мебели, кожи, паркета, изделий из цветных металлов и пр.

Классификация полиуретановых лакокрасочных материалов может быть представлена схемой (рис. 8.1).

Большинство неорганических пигментов не пригодны для композиций, содержащих свободные изоцианаты, ввиду присутствия примесей влаги, кислот и т. п. Кроме того, свинцовые пигменты и оксид цинка катализируют реакции изоцианатных групп. Для полиуретановых эмалей разработаны специальные марки пигментов (диоксида титана, железооксидных пигментов, сажи и пр.).

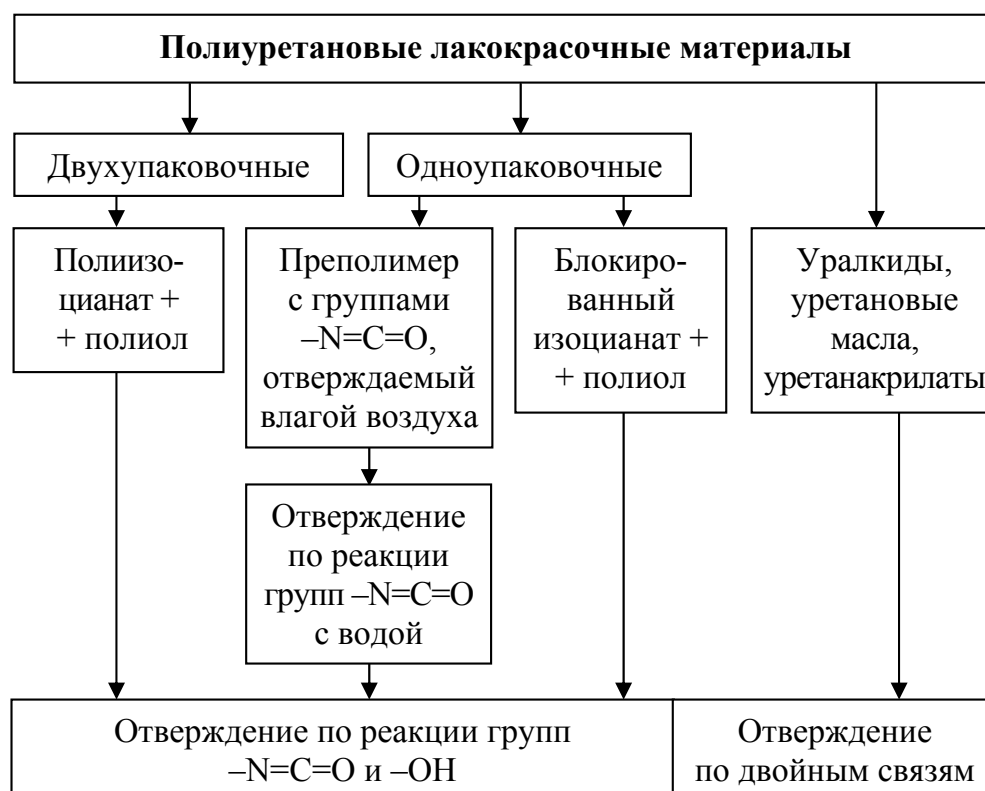
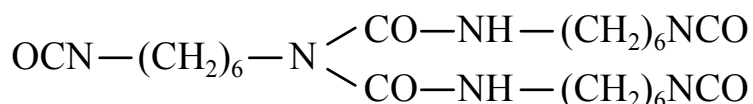


Рис. 8.1. Классификация полиуретановых лакокрасочных материалов

8.5. Технология получения полиизоцианата-биурета

В отечественной промышленности выпускается алифатический полиизоцианат-биурет на основе гексаметилендиизоцианата. Это продукт взаимодействия 3 молей гексаметилендиизоцианата с 1 молем воды:



Синтез ведут при избыточном количестве изоцианата, который подавляет побочные реакции образования полимочевин. Гексаметилендиизоцианат и вода плохо смешиваются друг с другом, поэтому воду вводят в смеси с растворителями (диоксаном или ацетоном). Из-за избытка гексаметилендиизоцианата содержание его в реакционной смеси после окончания процесса составляет 40–50%. Мономер удаляют до его содержания в целевом продукте не более 1,0–1,5%. Это обусловлено как высокой токсичностью гексаметилендиизоцианата, так и необходимостью регенерации дорогостоящего и дефицитного мономера. Его удаляют в тонкопленочных роторных испарителях при 120–160°C и остаточном давлении 0,26–0,40 кПа.

Технологическая схема производства полиизоцианата-биурета представлена на рис. 8.2. В реактор 9, снабженный пароводяной рубашкой, загружают гексаметилендиизоцианат и нагревают до 135–137°C.

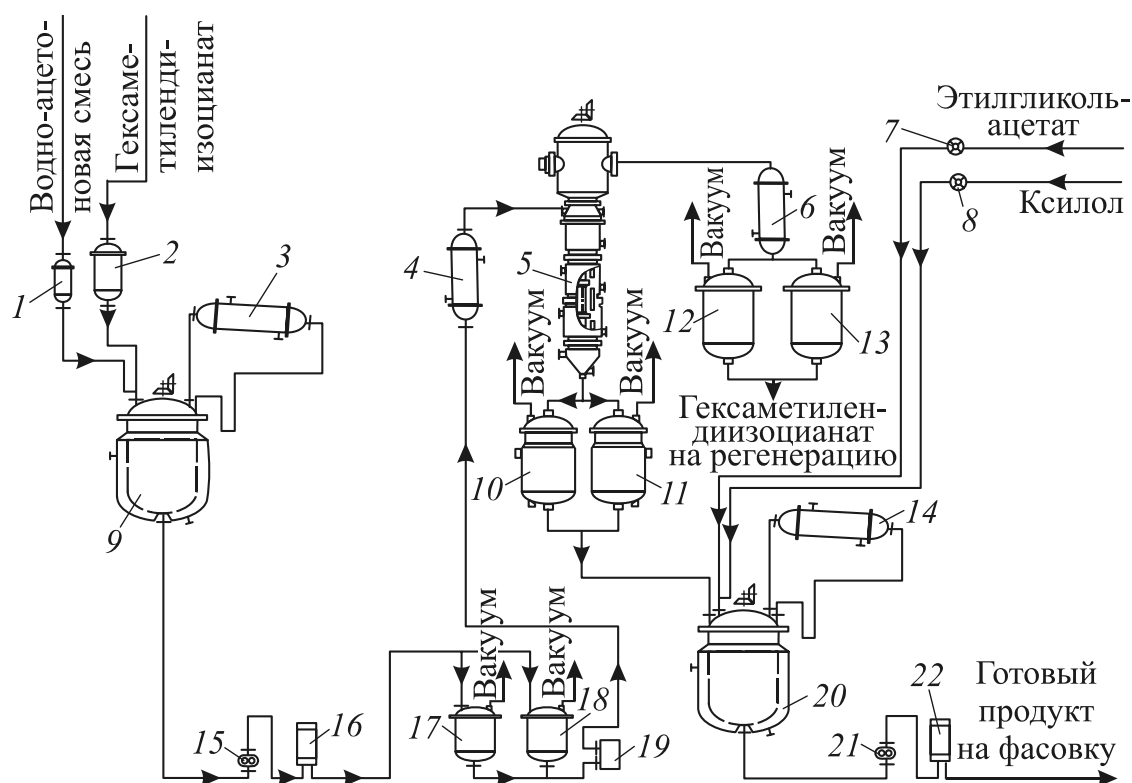


Рис. 8.2. Технологическая схема производства полиизоцианата-биурета:

- 1, 2 – объемные мерники; 3, 6, 14 – конденсаторы; 4 – подогреватель;
5 – тонкопленочный роторный испаритель; 7, 8 – жидкостные счетчики;
9 – реактор с пароводяной рубашкой; 10, 11 – приемники полиизоцианата-биурета;
12, 13 – вакуум-приемники; 15, 21 – шестеренчатые насосы; 16, 22 – патронные фильтры; 17, 18 – промежуточные емкости; 19 – насос-дозатор; 20 – смеситель

Затем порциями подают 50%-ную водно-ацетоновую смесь с таким расчетом, чтобы мольное соотношение диизоцианата и воды в реакционной массе составляло 3 : 1. Реакция экзотермична, поэтому во избежание перегрева предусмотрено охлаждение реактора водой.

По окончании процесса полиизоцианат-биурет отфильтровывают на патронном фильтре 16 от нерастворимых побочных продуктов реакции и отгоняют от него непрореагировавший гексаметилендиизоцианат в тонкопленочном роторном испарителе 5 при постепенном подъеме температуры от 110 до 160°C и остаточном давлении 0,26–0,67 кПа.

Отогнанный гексаметилендиизоцианат собирают в вакуум-приемниках 12 и 13, а полиизоцианат-биурет, не содержащий остаточного гексаметилендиизоцианата, – в приемниках 10 и 11. Затем полиизоцианат-биурет растворяют в смеси органических растворителей (этилглицоляцетат и ксилол) в смесителе 20 при 45°C, после чего фильтруют от механических примесей на патронном фильтре 22 и отправляют на фасовку.

8.6. Производство, свойства и применение пенополиуретанов

Пенополиуретаны (ППУ) получают жесткой, полужесткой и эластичной структуры с одинаковой плотностью по сечению и с переменной (интегральные ППУ) с закрытыми и открытыми порами.

Технологический процесс производства ППУ включает следующие стадии: смешение компонентов композиции (полиол, полиизоцианат, поверхностно-активное вещество, катализатор, вода, вспенивающий агент), розлив реакционной смеси в формы для вспенивания, отверждение вспененного материала.

В качестве полиолов применяют сложные и простые гидроксилсодержащие ПЭФ, например полиэтиленгликолядипинат, полипропиленоксид, сополимер тетрагидрофурана и пропиленоксида и др. Количество полиизоцианата выбирают таким образом, чтобы на 1 активный Н-атом полиола приходилось 0,8–1,2 NCO-групп. Из поверхностно-активных веществ используют натриевые соли сульфокислот, мыла, полидиметилсилоксановое масло, блок-сополимер полидиметилсилоксана и полиэтиленоксида с молекулярной массой 500–2500 и содержанием силоксана 40–70%. Катализаторами служат третичные амины (диметиланилин, диметилбензиламин и др.), оловоорганические

соединения (например, дибутилдилауратолово). Вода – необходимый компонент для вспенивания, но добавляют и другие вспенивающие агенты – хладоны (фтортрихлорметан, трифторхлорметан и др.). Ниже приведен пример композиции для вспенивания, мас. ч.:

Полиол	100
Полиизоцианат	30–100
Вода	1–6
Хладоны	0–40
Поверхностно-активное вещество	0,01–5,0
Катализатор	0,1–2,0

Можно также дополнительно вводить пластификаторы, наполнители, огнезащитные добавки, красители и пигменты.

Вспенивание композиции происходит сразу же после смешения компонентов. Первый медленный период (вспенивание на 2%) длится 1–2 мин, а затем протекает быстрое вспенивание – на 95% за 3–10 мин. Максимальная скорость вспенивания (30–200 мм/мин) наблюдается через 2,5–4,5 мин от начала вспенивания.

Вспенивание и отверждение ППУ происходит без нагревания и требует нескольких часов. Максимальная прочность достигается через 24–48 ч. Отверждение ускоряется нагреванием при 90–140°C. Плотность ППУ уменьшается при увеличении в композиции содержания воды (или при добавлении фреонов) и полиизоцианата. При вспенивании композиции и отверждении ППУ одновременно протекают четыре реакции, сопровождающиеся образованием уретановых, мочевиновых, аллофонатных и биуретовых структур.

Композиции для вспенивания перерабатывают путем заливки в формы (периодические и непрерывные процессы) и конструкции, а также напылением на поверхность изделий. Созданы высокопроизводительные установки на 1,5–7,5 кг/с. На рис. 8.3 приведена схема производства эластичного пористого полиуретана марки поролон, получаемого, например, по следующей рецептуре, мас. ч.:

ПЭФ (из адипиновой кислоты, диэтиленгликоля и 3-метилолпропана)	100
Смесь 2,4- и 2,6-ТДИ	39
Активаторная смесь:	
поверхностно-активное вещество	4,6
катализатор	1,4
вода	1,0
парафиновое масло	0,2

Активаторную смесь готовят в смесителе 5 (рис. 8.3), в который загружают из аппарата 1 катализатор – диметиланилин, из аппарата 2 парафиновое масло, регулирующее размер пор, из аппарата 3 натриевые соли сульфокислот и из аппарата 4 воду.

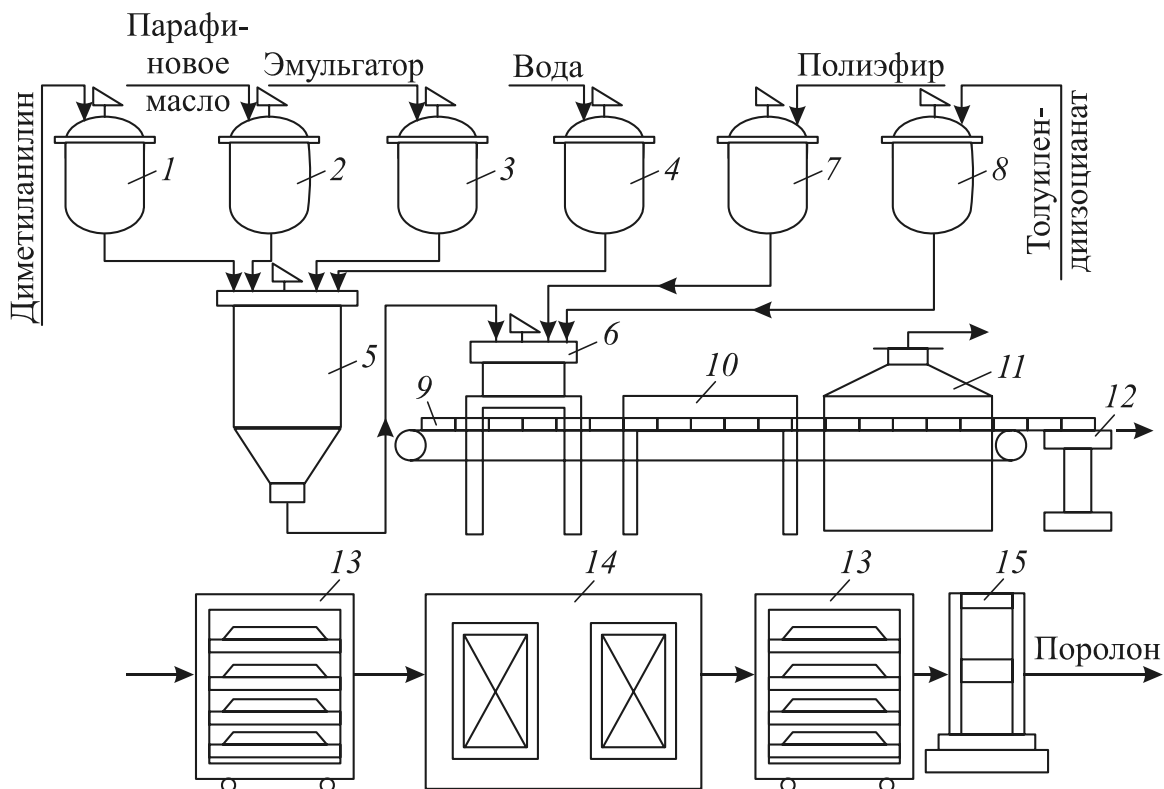


Рис. 8.3. Схема производства эластичного пористого полиуретана:
 1–4, 7, 8 – мерники; 5 – смеситель; 6 – смесительная головка;
 9 – бумажная форма; 10 – туннель для вспенивания; 11 – сушильная камера;
 12 – машина для нарезки блоков; 13 – этажерки; 14 – камера;
 15 – резательный станок

После перемешивания активаторную смесь непрерывно подают в смесительную головку 6 (туда же вводят ПЭФ и ТДИ из аппаратов 7 и 8), где в течение 1–2 мин создается однородная композиция. Затем она сливается на непрерывно движущуюся бумажную форму 9, установленную на транспортере. В форме композиция вспенивается выделяющимся углекислым газом. Форму после прохождения туннеля для вспенивания 10 направляют в сушильную камеру 11, а затем – в машину 12 для нарезки блоков заданных размеров. Блоки укладываются на этажерки 13, которые поступают в камеру 14 для отверждения (обдувка воздухом в течение 1–3 сут). Готовые блоки режутся на листы определенной толщины на резательном станке 15 и упаковываются.

Эластичный ППУ выпускают в виде блоков и листов определенного размера.

Поролон применяют в качестве амортизационного, набивочного и настилочного материала в автомобиле-, вагоне- и самолетостроении, а также при изготовлении мягкой мебели.

Заливкой композиции в конструкции получают жесткий самозатухающий пенополиуретан с закрытоячеистой структурой. Им заполняют объемы плавучести пластмассовых судов, обтекателей самолетов и других изделий.

ППУ с закрытоячеистой структурой и поропласты (с размером открытых пор от 0,4 до 3,2 мм) характеризуются небольшой плотностью (от 30 до 250 кг/м³), легкостью изготовления, широким ассортиментом по плотности и эластичности, низким коэффициентом теплопроводности (от 0,023 до 0,058 Вт/(м · °С)), рабочей температурой от –60 до 100–170°С (в зависимости от вида сырья и метода изготовления). Свойства ППУ представлены в табл. 8.4.

Таблица 8.4

Физико-механические свойства пенополиуретанов

Показатель	Жесткие ППУ (ППУ-ЭС)		Эластичные ППУ (ППУ-Э)	
	50	250	30	60
Кажущаяся плотность, кг/м ³	50	250	30	60
Разрушающее напряжение, МПа:				
– при растяжении	0,4	2,0	0,8	0,12
– сжатии	0,25	3,0	–	–
– изгибе	0,2	4,5	–	–
Относительное удлинение, %	–	–	100	250
Ударная вязкость, кДж/м ²	0,6	1,2	–	–
Водопоглощение, %	1,0	1,0	–	–
Остаточная деформация при сжатии на 50% высоты за 70 ч, %	–	–	10	8
Диэлектрическая проницаемость	1,05–1,25	–	–	–
Тангенс угла диэлектрических потерь	0,001–0,005	–	–	–

Хорошие тепло- и звукоизоляционные свойства, устойчивость к действию кипящей воды, бензина, смазочных масел, водных растворов солей, к плесени и гниению, отличная адгезия к дереву, металлу, тканям и неплохие электроизоляционные свойства обеспечивают жестким ППУ применение во многих областях техники. Однако оно ограничивается высокой стоимостью и токсичностью изоцианатов – основного вида сырья, а также горючестью и старением полимера при повышенных температурах.

8.7. Сведения по технике безопасности при производстве полиуретанов

Диизоцианаты и полиизоцианаты – невзрывоопасные, но горючие и ядовитые жидкости или твердые вещества, обладающие резким запахом (табл. 8.5). Они вызывают у людей раздражение глаз, раздражение и сухость в горле и тяжесть в груди, кашель. В серьезных случаях может развиваться более тяжелый астматический бронхит, а иногда и астма. Токсичность при действии на кожу может привести к раздражению аллергического характера. Наиболее опасным является гексаметилендиизоцианат (продукт 102Г) – сильно летучее вещество.

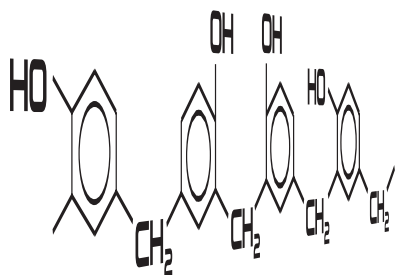
Таблица 8.5

Технические свойства изоцианатов

Показатель	Продукт 102Г	ТДИ 65/35	ТДИ 80/20	4,4'-МДИ
Молекулярная масса	168,1	174,1	174,1	250,2
Температура, °С:				
– кристаллизации	–67	4,3–6,0	12,5–14,5	38
– кипения	127 (1,3 кПа)	4,3–6,0	12,5–14,5	180–182 (400 Па)
– вспышки	126–132	110	130–135	216
– воспламенения	402	–	–	–
Предельно допустимая концентрация в воздухе рабочих помещений, мг/м ³	0,05	0,5	0,5	0,5

При работе с диизоцианатами необходима хорошая вентиляция (линейная скорость воздуха должна быть не менее 2 м/с) и использование работающими индивидуальных средств защиты. При необходимости следует пользоваться респиратором или противогазом.

ПУ и ППУ до температуры разложения нетоксичны, но при нагревании до 200°С они разлагаются. Продукты разложения и горения содержат токсичные газы.



Глава 9

ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА ФЕНОЛО- ФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ СМОЛ

Фенолоальдегидные полимеры образуются при взаимодействии фенола и его гомологов с альдегидами, главным образом формальдегидом. В промышленности выпускают широкий ассортимент разнообразных продуктов поликонденсации фенолов, крезолов, ксиленолов, многоатомных фенолов (как одноядерных, так и многоядерных) и формальдегида и в меньшей степени фурфурола, гексаметиленetetрамина, низкомолекулярных полиоксиметиленов.

Обычно на первой стадии получают олигомерные соединения, молекулярная масса которых относительно невелика и для большинства технических продуктов не превышает 1500–2000. Олигомеры имеют линейное или разветвленное строение; плавятся или размягчаются и хорошо растворяются в органических растворителях. Превращение их в полимеры сетчатого строения происходит, как правило, непосредственно на стадии переработки.

Фенолоальдегидные полимеры в чистом виде используются в ограниченной степени. В основном они входят в состав различных композиционных материалов. Их применяют в производстве пресс-порошков, волокнитов, слоистых пластиков, клеев и лаков. Кроме того, их используют в производстве формовочных и углеграфитовых материалов, на их основе получают сото- и пенопласты. Фенолоальдегидные полимеры хорошо совмещаются с такими полимерами, как поливинилхлорид, полиамиды, каучуки, поливинилбутираль, легко этерифицируются по фенольному гидроксилу, приобретая способность растворяться в неполярных растворителях, являются отвердителями для эпоксидных и карбамидных олигомеров. Изделия, полученные на их основе, отличаются высокими механической прочностью,

тепло-, водо- и кислотостойкостью, хорошими электроизоляционными показателями.

При высоких температурах в результате карбонизации из фенолоальдегидных полимеров образуются обуглероженные продукты, отличающиеся исключительно высокой термостойкостью. Процессы карбонизации лежат в основе получения так называемого стеклоуглерода – продукта высокотемпературного нагрева фенолоальдегидных полимеров в инертной атмосфере. Полимерные материалы на основе стеклоуглерода обладают высокой абляционной стойкостью, т. е. устойчивостью в условиях воздействия высокотемпературного газового потока, и широко используются в качестве тепловой защиты в авиации и космической технике.

Высокая адгезия фенолоальдегидных полимеров (особенно модифицированных) обеспечила их широкое применение для склеивания разнообразных материалов (металлов, стекла и стеклянных тканей, древесины и т. д.). Важную область использования фенолоальдегидных полимеров представляют различные лакокрасочные материалы. Низкая стоимость исходного сырья, его доступность, простота и высокая производительность технологических процессов получения и переработки фенолоформальдегидных олигомеров, хорошие потребительские свойства полимеров обеспечивают неуклонный рост объема производства этих важнейших крупнотоннажных поликонденсационных полимеров.

В настоящее время на основе фенолоальдегидных олигомеров изготавливают разнообразные пластические массы, называемые *фенопластами*.

9.1. Сырье для получения фенолоальдегидных полимеров

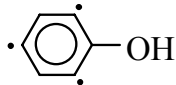
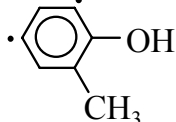
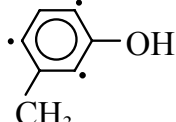
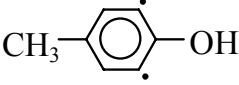
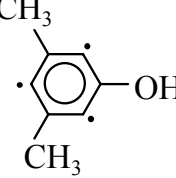
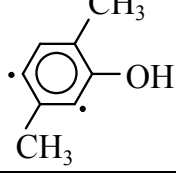
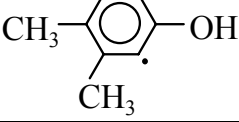
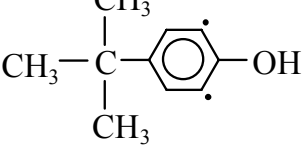
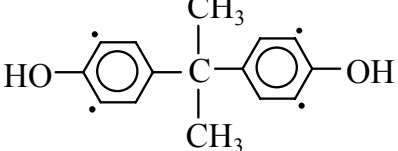
Основным сырьем для производства фенолоальдегидных полимеров служат фенол и формальдегид. Кроме фенола используют и некоторые гомологи (крезолы, ксиленолы) и двухатомный фенол – резорцин (таблица). Из других альдегидов все большее применение находит фурфурол.

В зависимости от характера исходных мономеров, а также структуры и свойств образующихся продуктов, все фенолоальдегидные

олигомеры, выпускаемые промышленностью, можно разделить на следующие *группы*:

- 1) немодифицированные;
- 2) модифицированные;
- 3) водорастворимые и водоразбавляемые.

Соединения для синтеза фенолоальдегидных пленкообразователей

Наименование	Структурная формула
Фенол	
Крезол	
<i>m</i> -Крезол	
<i>p</i> -Крезол	
3,5-Ксиленол	
2,5-Ксиленол	
3,4-Ксиленол	
<i>n</i> - <i>трет</i> -Бутилфенол	
4,4'-Дигидроксиdifенилпропан (дифенилолпропан)	

Окончание таблицы

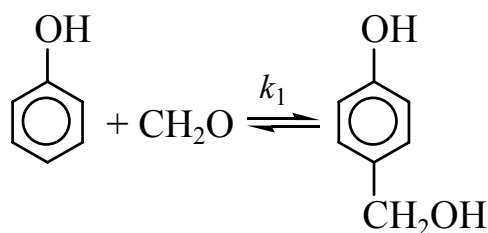
Наименование	Структурная формула
Резорцин	
Диметилфенил- <i>n</i> -крезол	
<i>n</i> -Октилфенол	

Примечание. Здесь • – активные реакционные центры, имеющие повышенную электронную плотность.

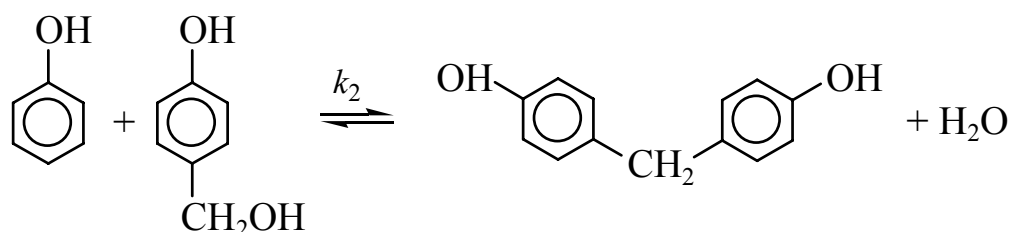
9.2. Поликонденсация фенола с формальдегидом

Поликонденсация фенола с формальдегидом – сложная совокупность последовательных и параллельных реакций. Наиболее типичные и многократно повторяющиеся – присоединение формальдегида к фенолу (гидрокси метилирование фенола) и поликонденсация образовавшихся метилолфенолов между собой и с олигомерными продуктами. При гидрокси метилировании формальдегид присоединяется к фенолу по орто- и параположениям, атомы углерода в которых имеют повышенную электронную плотность. По этим же активным центрам идут реакции поликонденсации с участием фенола.

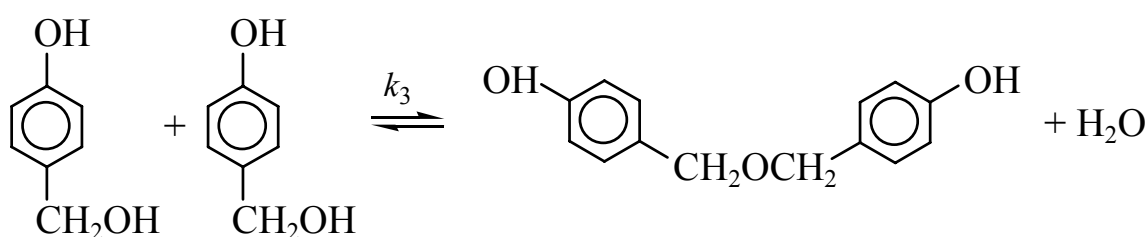
Основные реакции синтеза фенолоформальдегидных олигомеров, на примере протекающих в параположении, можно представить следующим образом. На первой стадии происходит образование метилольного производного фенола:



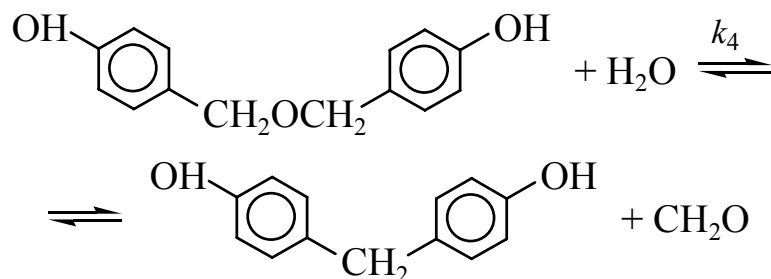
Монометиллолфенолы далее могут вступать в реакцию конденсации с фенолом с получением метиленовых мостиков между фенольными ядрами:



или друг с другом:



Кроме того, возможно разрушение диметиленэфирной связи $\text{---CH}_2\text{---O---CH}_2\text{---}$ с выделением формальдегида, что также приводит к образованию метиленовых мостиков:

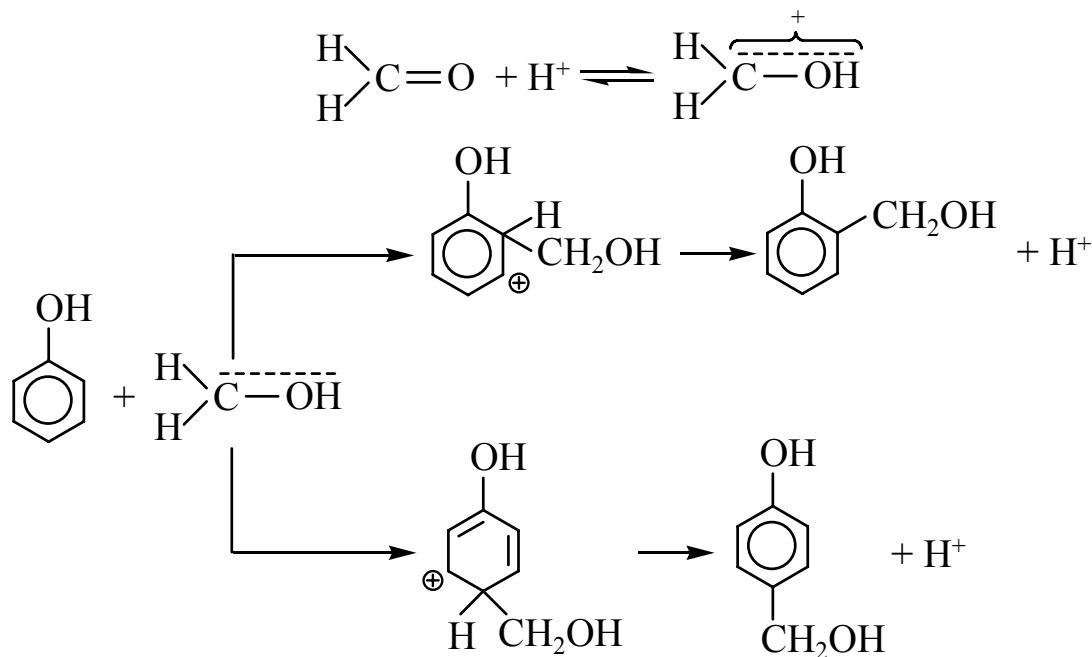


Превращения, аналогичные этим реакциям, протекают и по ортоположениям фенола. Процесс поликонденсации фенолов с формальдегидом в отсутствие катализаторов идет с невысокой скоростью. Поэтому реакцию чаще всего проводят при катализе кислотами или основаниями. Иногда катализ осуществляется солями металлов.

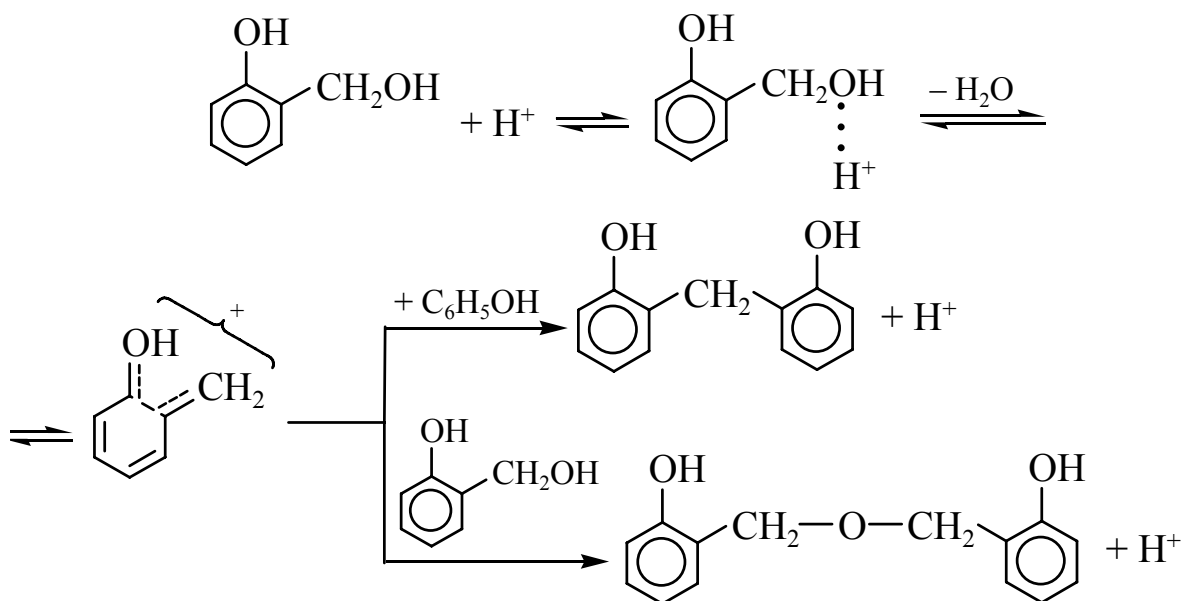
9.2.1. Поликонденсация фенола с формальдегидом при кислотном катализе. Новولاки

Кислотному катализу подвержены все основные реакции, идущие при поликонденсации фенола с формальдегидом. Это – гидроксиметилирование и конденсация, протекающая с участием метиллольных производных.

Сущность кислотного катализа гидросиметилирования – повышение электрофильности формальдегида за счет его протонирования:



В кислой среде *o*- и *n*-метилольные производные нестабильны и образуют сравнительно устойчивые и долгоживущие ионы карбония, которые, в свою очередь, реагируют как электрофильные агенты с фенолом или с метилольными производными. Возможная схема реакции *o*-метилольных производных показана ниже:



Аналогичным образом может быть представлено образование *o*-, *n*-дигидроксibenзилового эфира и *o*-, *n*-дигидроксиdifенилметана.

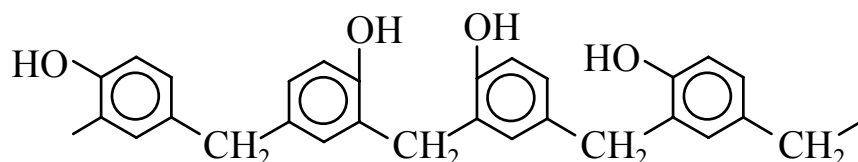
Образовавшиеся по вышеприведенным реакциям двухатомные фенолы вступают в аналогичные превращения, в результате которых получают олигомерные продукты.

Кислотный катализ эффективен в области рН, равном 1–4. В более кислых средах проводить процесс нецелесообразно, поскольку в этих условиях снижается активность фенольного компонента вследствие его протонирования по гидроксильной группе.

Все рассмотренные реакции протекают легко при довольно низких температурах и сопровождаются значительным выделением тепла (88 кДж/моль фенола, вступившего в реакцию).

При конденсации фенола с формальдегидом в кислой среде по достижении определенной степени конверсии (50–70% по формальдегиду) происходит расслоение реакционной массы. И далее процесс протекает в гетерогенной системе. После расслоения системы мономеры и продукты реакции распределяются между фазами. Концентрация фенола больше в органической фазе, а формальдегида – в водной.

Структура продуктов конденсации фенола с формальдегидом определяется соотношением исходных веществ. При избытке формальдегида (мольное соотношение $\text{CH}_2\text{O} : \text{фенол} > 1$) нельзя получить плавкие растворимые продукты. Высокая функциональность фенола ($f = 3$) и нестабильность метилольных производных в кислой среде приводят к образованию полимера с неограниченно развитой пространственной структурой. Поэтому процесс синтеза фенолоформальдегидных олигомеров в кислой среде можно проводить лишь при недостатке формальдегида (т. е. при мольном соотношении $\text{CH}_2\text{O} : \text{фенол} < 1$). В этом случае получают термопластичные фенолоформальдегидные олигомеры, не содержащие в своей структуре метилольных групп. Их обычно называют **новолачными**. Структура новолачного олигомера представляется следующим образом:



Изомерный состав новолачных олигомеров (соотношение *o,o*-, *o,n*- и *n,n*-структурных фрагментов) определяется соотношением скоростей реакций, протекающих по орто- и параположениям фенольных ядер. Следует иметь в виду, что реакционная способность

параположения несколько выше, чем ортоположения. Это различие особенно значительно в случае реакции конденсации с участием метилольных производных, но с повышением температуры и рН среды оно уменьшается.

Молекулярная масса новолачных олигомеров определяется соотношением мономеров в исходной смеси, составляя 600–700 (среднечисловая молекулярная масса). Отношение \bar{M}_w / \bar{M}_n для этих олигомеров 2,0–2,4, что близко к наиболее вероятному распределению по Флори.

Отсутствие в структуре новолачного олигомера диметиленэфирных мостиков обусловлено низкой долей реакции конденсации метилольных производных из-за избытка фенола и склонностью дигидроксибензилового эфира к гидролизу и деструкции с выделением формальдегида в кислых средах.

Спирторастворимые новолачные олигомеры – линейные продукты конденсации фенолов с формальдегидом. Их получают при проведении процесса с избытком фенола в кислой среде. Такие олигомеры не содержат в своей структуре реакционноспособных метилольных групп, и их принято рассматривать как термопластичные.

Это твердые, хрупкие продукты с температурой размягчения от 70 до 90°C. Небольшая молекулярная масса и относительно высокая доля полярных фенольных гидроксильных групп в структуре молекулы обуславливают хорошую растворимость этих олигомеров в спиртах. В то же время новолачные олигомеры не растворяются в неполярных органических растворителях. Относительно высокие температуры размягчения и растворимость в спиртах позволяют использовать новолачные олигомеры в виде спиртовых лаков и политур для получения термопластичных покрытий по дереву. Основное достоинство этих материалов – их дешевизна и широкая доступность, однако качество покрытий невысокое: они хрупкие, со временем приобретают красноватый оттенок за счет окисления свободного фенола, всегда присутствующего в небольших количествах (до 7 мас. %) в новолачных олигомерах.

Новолачные олигомеры могут быть использованы и как терморезактивные материалы. В этом случае они применяются в сочетании с другими компонентами (мономерными или олигомерными), способными реагировать с ними с образованием трехмерной структуры.

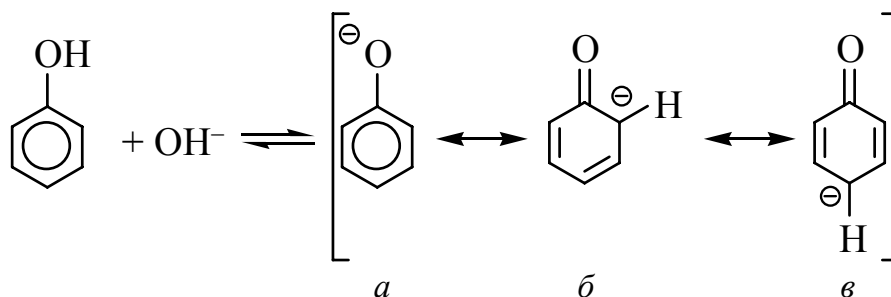
Новолачный олигомер может принимать участие в реакции отверждения за счет фенольных гидроксильных групп, а также за счет *o*- и *n*-положений ароматических ядер, оставшихся свободными при его синтезе. Так, например, новолачные олигомеры могут быть переведены в трехмерную структуру добавлением к ним уротропина (гексаметилентетрамина), способного разлагаться при повышенных температурах в присутствии воды на формальдегид и аммиак:



Выделяющийся формальдегид реагирует с новолачным олигомером по *o*- и *n*-положениям ароматических ядер, за счет чего образуются метилольные группы, способные в этих условиях к дальнейшей поликонденсации. Этот метод используется в промышленности пластических масс. В лакокрасочном производстве для их отверждения применяются эпоксидные олигомеры, которые реагируют с новолачными по фенольным гидроксильным группам. Способность новолачных олигомеров реагировать с эпоксидными положена в основу создания эпоксидно-новолачных лакокрасочных материалов, обладающих исключительно высокими механическими, защитно-декоративными свойствами.

9.2.2. Поликонденсация фенола с формальдегидом при основном катализе. Резолы

Основной катализ сводится к повышению активности фенола в реакции с электрофильными агентами (например, с формальдегидом). Эффективность основного катализа обусловлена, в первую очередь, способностью фенола реагировать с формальдегидом в форме псевдокислоты (С-Н-кислоты). Образование анионов псевдокислоты с высокой нуклеофильностью можно представить следующей схемой:



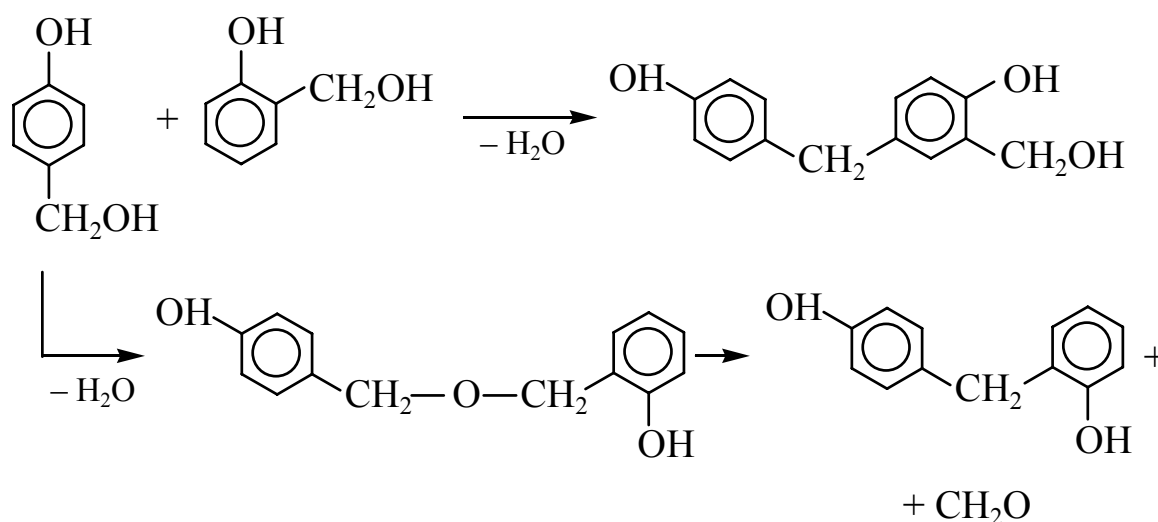
Локализация отрицательного заряда в орто- и паразоложениях соответствующих анионов псевдокислоты (*б* и *в*) обеспечивает их высокую реакционную способность с формальдегидом:

В результате этих реакций, которые протекают при взаимодействии фенола с формальдегидом в присутствии щелочи, и других аналогичных превращений могут образоваться моно-, ди- и триметилольные производные фенола.

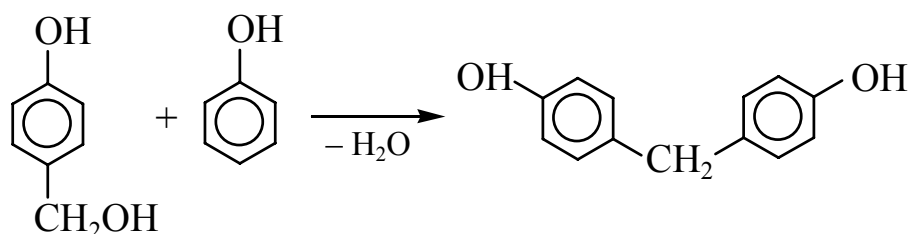
Следует отметить, что активность орто- и параположений метиллолфенолов в щелочной среде выше, чем у исходного фенола, поэтому образование ди- и триметилольных производных происходит даже при избытке фенола в реакционной массе.

Образующиеся метилольные производные в щелочной среде (в отличие от кислот) вполне устойчивы до температуры $\approx 60^\circ\text{C}$ и не подвергаются дальнейшим превращениям. При более высоких температурах с их участием происходят реакции, показанные ниже на примере метилольных производных. Основной катализ эффективен при $\text{pH} \geq 9$.

Гомоконденсация метилольных производных:



Конденсация метилольных производных с фенолом:



В полученных продуктах ароматические ядра связаны в основном метиленовыми мостиками. Образующиеся наряду с метиленовыми диметиленэфирные мостики в щелочной среде неустойчивы и разлагаются с выделением формальдегида.

Конденсация фенола с формальдегидом в щелочной среде – экзотермическая реакция, однако тепловой эффект ее (≈ 58 кДж/моль

Полярность и низкая молекулярная масса этих продуктов обуславливают их способность растворяться даже в воде. При повышении температуры поликонденсации (70–95°C) получают полиядерные олигомеры с молекулярной массой 700–900 и содержанием метилольных групп 10–15%. Это высоковязкие или твердые продукты с температурой размягчения 70–80°C. Резолы хорошо растворяются в спиртах, кетонах, эфирах, но не растворяются в неполярных органических растворителях и маслах. Используются резолы в лакокрасочной промышленности в виде спиртовых лаков с содержанием основного вещества 20–50% (бакелитовые лаки).

Разветвленные резолы – терморезактивные олигомеры, способные переходить при нагревании в трехмерные структуры (отверждаться) за счет дальнейшего углубления реакции поликонденсации. Основные реакции при отверждении – гомоконденсация метилольных групп, а также взаимодействие метилольных групп по орто- и параположениям ароматических ядер, оставшихся свободными при синтезе резольных олигомеров. Отверждение протекает при температуре >100°C. При $T > 200^\circ\text{C}$ покрытия темнеют и их свойства ухудшаются за счет деструктивных процессов.

Отверждение резолов можно проводить и при более низкой температуре (до комнатной), в присутствии кислых катализаторов, повышающих реакционную способность метилольных групп. В качестве катализаторов используют соляную, серную, фосфорную, щавелевую кислоты и *n*-толуолсульфо кислоту. Их добавляют до $\text{pH} \leq 4$ незадолго до нанесения лака во избежание преждевременного отверждения. Наиболее активны серная и соляная кислоты. Но вводить их можно только в композиции, предназначенные для покрытий по дереву. В покрытиях по металлу эти кислоты вызывают коррозию.

Покрытия на основе таких лаков обладают высокой твердостью, однако другие их механические показатели невысокие. Они отличаются очень хорошей стойкостью к действию органических растворителей и кислотостойкостью. Щелочи разрушают покрытия (образование фенолятных групп). Резолы относительно термостойки, и их можно длительно эксплуатировать при 160–170°C. Атмосферостойкость покрытий невысокая. Под действием солнечного света и высоких температур покрытия темнеют и становятся более хрупкими. Основное применение резолов – антикоррозионная защита черных металлов и электроизоляционные покрытия. Кроме того, бакелитовые лаки используют в качестве клеев и пропиточных материалов.

В промышленности выпускаются *крезолоформальдегидные и фенолокрезолоформальдегидные полимеры* новолачного и резольного типов. В целом технология получения крезоло-, фенолокрезоло- и фенолоксиленолоформальдегидных полимеров не отличается от технологии производства фенолоформальдегидных полимеров.

В промышленном производстве *фенолоформальдегидных олигомеров из двухатомных фенолов* используют только резорцин. Присутствие двух фенольных гидроксиллов в одной молекуле придает резорцину весьма высокую реакционную способность по отношению к электрофильным агентам. Резорциноформальдегидные полимеры обладают более высокими теплостойкостью и твердостью, чем фенолоформальдегидные. Они имеют хорошую адгезию ко многим материалам. Из резорциновых поликонденсатов готовят клеи, водные дисперсии и замазки. Клеи отверждаются без нагревания и в отсутствие катализаторов, что позволяет использовать их при изготовлении крупногабаритных изделий. В отличие от фенольных, резорциновые полимеры нетоксичны, вследствие чего они находят применение в такой специфической области, как зубопротезная техника (изготовление пломб).

Для снижения стоимости олигомеров часть резорцина в рецептуре заменяют фенолом. Такие резорцинофенолоформальдегидные олигомеры превосходят фенолоформальдегидные по твердости и теплостойкости.

Особое место занимают продукты конденсации *бисфенолов*. Продукты конденсации бисфенолов с формальдегидом, например 4,4'-дигидроксидифенилметан или фенолфталеин, образуют разветвленные олигомеры, дающие после отверждения полимеры, отличающиеся повышенной тепло- и термостойкостью, высокими значениями коксового остатка. Конденсация при избытке формальдегида приводит к образованию ди-, три- и тетрагидроксиметильных производных. Часто для улучшения тепло- и термостойкости осуществляют совместную конденсацию фенола и бисфенолов с формальдегидом.

При взаимодействии *фенола с ацетальдегидом, масляным и бензальдегидом* образуются лишь термопластичные низкомолекулярные продукты. Они имеют низкие температуры размягчения и высокую хрупкость, поэтому не нашли практического применения. Ограниченно используются фенолоацетальдегидные олигомеры в сочетании с этилцеллюлозой (20%) и канифолью (15%) для приготовления

спиртовых лаков. Несколько большее применение получили фенолофурфурольные олигомеры.

При конденсации с фенолом вместо альдегидов можно использовать *гексаметилентетрамин*. Поликонденсацию проводят при большом мольном избытке фенола ((3–6) : 1) в водном или спиртовом растворе при температуре кипения массы либо в расплаве при 115°C. Получаемые фенологексаметилентетраминовые олигомеры содержат до 8% связанного азота в виде дигидроксидибензиламинов или тригидрокситрибензиламинов.

Отверждение олигомеров сопровождается выделением аммиака и превращением лабильных аминометиленовых групп в термически более стойкие метиленовые. Фенологексаметилентетраминовые олигомеры применяют в качестве связующих в производстве пресовочных порошков, слоистых пластиков, а также лакокрасочных материалов.

Модифицирование фенолоформальдегидных смол можно осуществлять и путем их совмещения с другими полимерами: эпоксидами, полиамидами, поливинилхлоридом, каучуками, поливинилбутиралем.

Полимеры, совмещенные с поливинилбутиралем. Фенолоформальдегидные олигомеры резольного типа совмещают с поливинилбутиралем для получения полимеров с высокой адгезией к коже, хлопчатобумажным и стеклянным тканям, древесине и т. д. Такие полимеры используют в качестве клеев в промышленности и быту. Они выпускаются под разными марками (БФ-1, БФ-2, БФ-3 и т. д.), различающимися соотношением фенолоформальдегидного олигомера и поливинилбутирала.

При покрытии серебряной амальгамы зеркал применяют зеркальную эмаль, представляющую собой фенолоформальдегидные олигомеры резольного типа с добавками небольшого количества поливинилбутирала (1 мас. ч. на 5 мас. ч. олигомера). Технология производства зеркальной эмали не отличается от технологии изготовления клеев.

Кроме поливинилбутирала в производстве клеев находит применение поливинилформальэтираль. Его растворяют при 45–55°C в смеси спирта с ацетоном. К полученному раствору добавляют стабилизатор – этиловый эфир ортокремневой кислоты, после чего вводят водно-спиртовой раствор резольного фенолоформальдегидного олигомера. Клей используют в качестве связующего в производстве стеклопластиков.

Полимеры, совмещенные с карбамидоформальдегидными и другими олигомерами. В промышленности широко применяют продукты совмещения фенолоформальдегидных олигомеров с карбамидо- и меламиноформальдегидными, получаемые как смешением соответствующих готовых олигомеров, так и совместной поликонденсацией фенола, карбамида, меламина или анилина с формальдегидом.

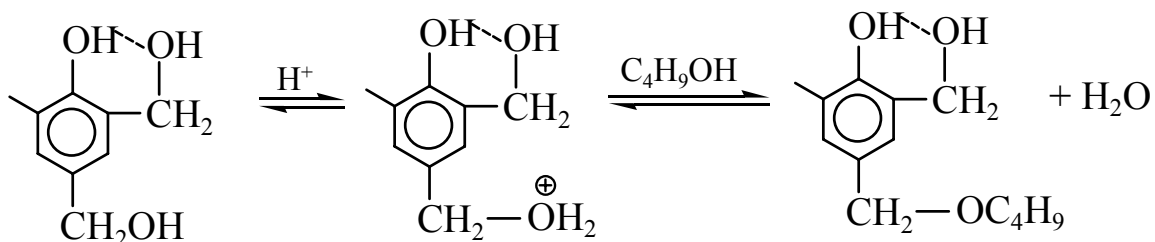
Следует отметить, что производство фенолоформальдегидных олигомеров (вместе с гомологами фенола) составляет более 95% от общего объема производства всех фенолоальдегидных олигомеров.

9.3. Модифицированные фенолоформальдегидные олигомеры

Цель модификации – улучшение физико-механических свойств фенолоформальдегидных олигомеров. Химическое взаимодействие модификатора с фенолоформальдегидными олигомерами возможно лишь с участием метилольных групп последних, поэтому для модификации используются олигомеры резольного типа.

Для получения этерифицированных фенолоформальдегидных олигомеров чаще всего применяют *n*-бутанол. Использование спиртов с меньшим числом атомов углерода не обеспечивает эластичности и достаточной растворимости олигомеров в ароматических углеводородах и маслосодержащих пленкообразующих веществах. Применение спиртов с более длинной алифатической цепью (например, гексилового) приводит к сильному снижению твердости покрытий.

Основная реакция при этерификации – взаимодействие метилольных групп резола с бутанолом. В случае кислотного катализа она идет при 40°C. Наиболее активны при этом метилольные группы *n*-положения. В *o*-положении они менее реакционноспособны из-за внутримолекулярной водородной связи:



В случае основного катализа эта реакция протекает при более высокой температуре.

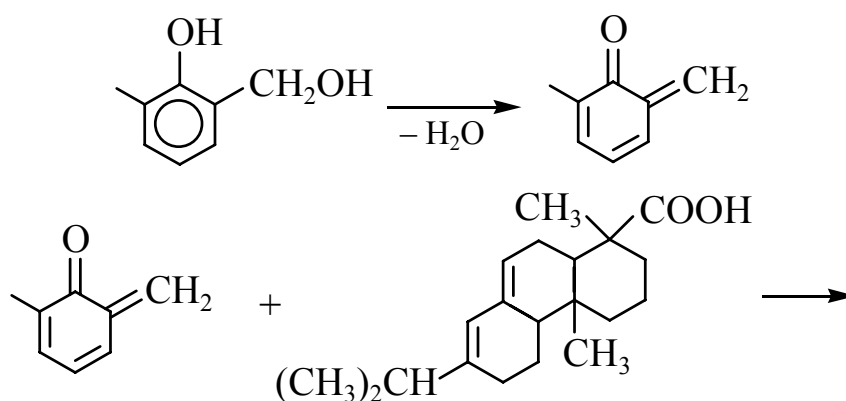
Для бутанолизаии используют низкомолекулярные резо́лы или фенолоспирты, полученные в основном катализе при температуре 20–70°C. Бутанолизацию проводят в кислой (при 40°C) или щелочной (при 100–110°C) среде. Способ определяется дальнейшим назначением бутанолизированного олигомера. При этом в обоих случаях протекает и процесс дальнейшей поликонденсации с участием метилольных групп по обычной схеме.

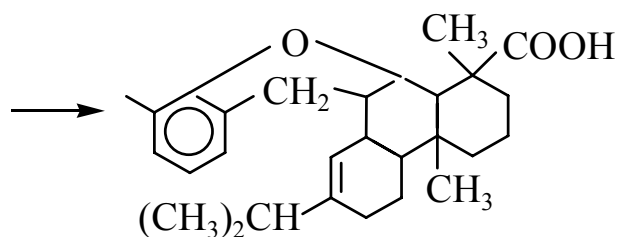
Бутанолизированные фенолоформальдегидные олигомеры получают с использованием самых различных фенолов – фенола, крезолов, ксиленолов, диоксидифенилпропана и их смеси. Этерифицированные спиртами резо́лы – терморективные олигомеры. Они так же, как и немодифицированные резо́лы, способны отверждаться за счет дальнейшей конденсации с участием свободных метилольных групп. В этой реакции могут принять участие при $\approx 150^\circ\text{C}$ и алкоксильные группы.

Этерифицированные олигомеры сами по себе не употребляются как пленкообразующие. Их используют в композициях с эпоксидными олигомерами. Такие материалы обладают высокой химической стойкостью в сочетании с хорошей эластичностью. Их применяют для защиты консервной тары и аэрозольных баллонов, предназначенных для продуктов бытовой химии.

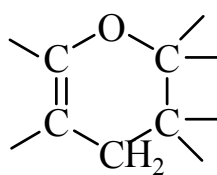
При взаимодействии фенолоформальдегидных олигомеров с канифолью получают высокоплавкие твердые продукты ($T_{\text{пл}} = 100\text{--}135^\circ\text{C}$) – так называемые искусственные копалы, которые используются как добавки к различным пленкообразующим (маслам, алкидам, нитроцеллюлозе) для повышения твердости покрытий.

При нагревании (плавлении) резо́лов с канифолью ($T = 180^\circ\text{C}$) взаимодействие происходит по схеме:





Метилольные производные при нагреве превращаются в хинон-метидные. Взаимодействие последних с канифолью по одной из ее двойных связей приводит к образованию хромановых колец:

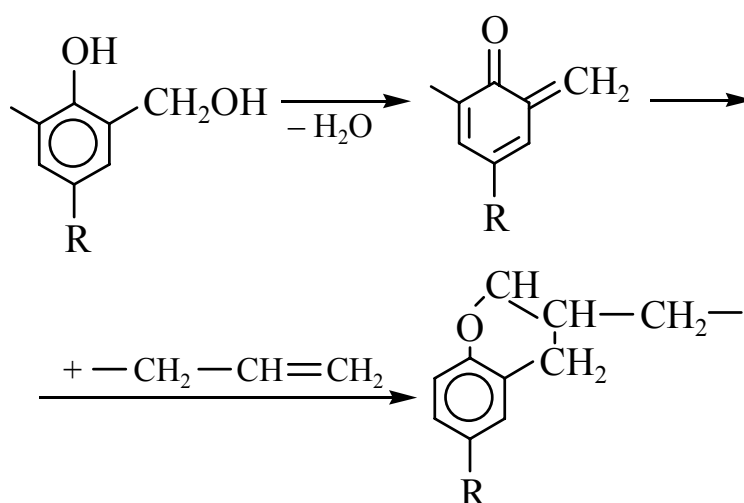


Канифолью обычно модифицируют маслорастворимые резолы. Сплавление резолов с канифолью проводят при большом избытке последней (до 80–90% от массы резола), что обуславливает высокое кислотное число полученных продуктов. Для снижения кислотного числа карбоксильные группы смоляных кислот канифоли можно этерифицировать многоатомными спиртами (например, глицерином или пентаэритритом) при 200–205°C. Этерифицированные спиртами продукты имеют высокую температуру плавления (150–180°C) и отличаются повышенной водо- и щелочестойкостью.

Иногда для сплавления с канифолью используют и новолачные олигомеры. Однако из-за отсутствия в них метилольных групп происходит лишь диспергирование новолачного олигомера в канифоли, а не химическое взаимодействие.

Для модификации маслами применяются маслорастворимые фенолоформальдегидные олигомеры, как немодифицированные (на *n*-трет-бутилфеноле), так и модифицированные (этерифицированные спиртами и продукты взаимодействия с канифолью).

Совмещение с маслами олигомеров резольного типа на основе *n*-трет-бутилфенола и этерифицированных спиртами резолов не является простым физическим процессом взаимного растворения, а представляет собой химическое взаимодействие обоих компонентов, протекающее с участием метилольных групп резола и двойных связей масла. Как и в случае канифоли, эта реакция протекает при 170–180°C (через хинонметидные структуры с образованием хромановых колец):



В маслах в реакцию вступают лишь активированные сопряжением двойные связи. Протекание этих процессов возможно как при получении лакокрасочных материалов (высокотемпературное совмещение компонентов), так и при формировании покрытий на подложке в условиях высокотемпературного отверждения. Во всех случаях процесс отверждения покрытий на основе модифицированных маслами фенолоформальдегидов происходит, главным образом, за счет окислительной полимеризации по двойным связям растительных масел.

9.4. Фенопласты

Фенопласты – это разнообразные пластические массы, которые получают на основе фенолоальдегидных олигомеров. Широкое практическое значение имеют прессовочные материалы на основе фенолоформальдегидных олигомеров. В зависимости от применяемого наполнителя и степени его измельчения все пресс-материалы можно разделить на три типа: с порошкообразным наполнителем (пресс-порошки), волокнистым наполнителем (волокниты, фаолиты, асбомассы и др.) и листовым наполнителем (слоистые пластики).

9.4.1. Компоненты пресс-порошков

Пресс-порошки используются для изготовления различных бытовых и технических изделий. В зависимости от назначения изделий к ним предъявляются разные требования. Технология изготовления пресс-порошков различных марок во многом сходна, хотя и имеются существенные различия.

Пресс-порошки представляют собой композиции, в состав которых входят олигомер, наполнитель, отвердитель и ускоритель отверждения олигомера, смазывающее вещество, краситель и различные специальные добавки.

Связующие. Олигомер является связующим в пресс-материале, обеспечивающим пропитку и соединение остальных компонентов в гомогенную массу при определенных давлении и температуре. За счет отвержденного олигомера достигается монолитность и сохранение заданной формы готового изделия. Свойства олигомеров определяют основные свойства пресс-материалов. В производстве пресс-порошков применяют как новолачные, так и резольные олигомеры, в соответствии с чем порошки называют новолачными или резольными.

Наполнители. Наполнители влияют прежде всего на механическую прочность, водо- и теплостойкость, диэлектрические свойства и химическую стойкость пресс-порошков. В производстве пресс-порошков используют как минеральные, так и органические наполнители. Из органических наполнителей наиболее важное значение имеет древесная мука – тонко измельченная древесина хвойных и лиственных пород (обеспечивает получение пресс-масс с улучшенными диэлектрическими свойствами), и ограниченно применяют лигнин. Минеральные наполнители – каолин, литопон, слюда, кварцевая мука, плавиковый шпат и другие используются реже. Изделия, наполненные минеральными наполнителями, имеют относительно невысокие физико-механические показатели, но превосходят пресс-порошки с органическими наполнителями по водо- и теплостойкости. Кроме того, при применении порошков с минеральным наполнителем допустимы более высокие температуры переработки, тогда как древесная мука при температуре выше 200°C разлагается, что резко ухудшает качество материала. Поэтому в промышленности часто сочетают наполнители обоих типов, с тем чтобы получить материалы с нужным комплексом свойств. Некоторые наполнители придают порошкам специфические свойства. Например, слюда применяется в пресс-материалах, используемых для изготовления дугостойких изделий и деталей высокочастотной изоляции, плавиковый шпат увеличивает дугостойкость изделий, а асбест – теплостойкость, графит придает изделиям полупроводниковые свойства.

Механизм взаимодействия наполнителя с полимером достаточно сложен. Предполагают, что в случае минерального наполнителя

происходит лишь обволакивание его частиц полимером, а при использовании органических наполнителей – химическое взаимодействие полимера с наполнителем, например с целлюлозой и лигнином, входящими в состав древесной муки.

Отвердители и ускорители отверждения. В качестве отвердителя в производстве новолачных пресс-порошков применяют гексаметилентетрамин (уротропин). Иногда его добавляют в небольших количествах и для ускорения отверждения резольных олигомеров. Наряду с отвердителями в состав композиции часто вводят ускорители отверждения: оксиды кальция или магния. Использование оксидов металлов позволяет улучшить некоторые свойства пресс-порошков, например теплостойкость.

Смазывающие вещества улучшают таблетруемость пресс-порошков, предотвращают прилипание изделий к форме в процессе переработки и облегчают извлечение их из формы после прессования. Кроме того, смазывающие вещества, по-видимому, уменьшают трение между частицами пресс-материала, вследствие чего повышаются пластичность и текучесть материала в процессе прессования. В качестве смазывающих веществ в производстве пресс-порошков применяют кислоты растительного происхождения – олеиновую и стеариновую и их соли, например стеарат кальция, цинка.

Красители и пигменты. Для изготовления окрашенных пресс-изделий используют органические и минеральные красители и пигменты, обладающие высокими термостойкостью и светопрочностью. Их вводят либо непосредственно в связующее, либо при смешении компонентов. Обычно большинство технических изделий из фенопластов окрашено в черный цвет. Для их окраски применяют органический краситель – спирторастворимый нигрозин.

Окраска пресс-изделий в процессе эксплуатации изменяется. Это в основном обусловливается взаимодействием красителя с фенолом, формальдегидом и катализатором, частично остающимся в свободном состоянии в полимере. Процесс протекает под действием солнечного света, тепла, влаги и т. д., причем скорость изменения окраски различными красителями неодинакова.

Наиболее высокую механическую прочность имеют изделия из пресс-порошков на основе новолачных олигомеров, совмещенных с полиамидами. Изделия, получаемые из пресс-порошков на основе продуктов совмещения новолаков с бутадиеннитрильным каучуком, характеризуются высокой стойкостью к действию ударных нагрузок.

Изделия из пресс-порошков на основе продуктов совмещения с поливинилхлоридом отличаются стойкостью к агрессивным средам.

Особо следует отметить пресс-порошок, получаемый на основе фенолоформальдегидного олигомера и графитированных продуктов, – антегмит. От неметаллических материалов его отличает высокая тепло- и электропроводность, а от металлических – высокая стойкость к действию различных агрессивных сред.

Пресс-порошки с высокими диэлектрическими показателями получают на основе фенолоформальдегидных новолаков, отвержденных оксазолидинами. Изделия из таких пресс-порошков характеризуются стабильностью диэлектрических свойств в условиях повышенной влажности и больших температур. По скорости отверждения они почти не уступают фенолоформальдегидным олигомерам, наиболее быстро отверждающимся уротропином.

9.4.2. Применение пресс-порошков

Пресс-порошки используют для изготовления изделий методом горячего прямого или литьевого прессования при 160–200°C и давлении 20–120 МПа. Для получения профильных изделий (труб, стержней, уголков и т. п.) пресс-порошки перерабатывают методом профильного прессования. Некоторые пресс-порошки перерабатывают литьем под давлением, на машинах специальной конструкции.

В зависимости от назначения различают следующие основные группы пресс-порошков.

Пресс-порошки общетехнического назначения – новолачные пресс-порошки на основе фенолоальдегидных олигомеров и древесной муки. Применяются для изготовления ненагруженных армированных и неармированных деталей широкого потребления (штепсели, розетки, вилки, патроны, рукоятки и т. д.). Электрические свойства изделий из пресс-порошков этой группы ухудшаются при работе с ними во влажной среде.

Жаростойкие пресс-порошки – новолачные пресс-порошки на основе фенолоальдегидных олигомеров и минеральных наполнителей (слюда, асбест). Предназначены для изготовления радиодеталей и электроустановочных изделий, работающих в условиях высоких температур.

Электробоизоляционные пресс-порошки – резольные пресс-порошки на основе фенолоальдегидных олигомеров и древесной муки. Используются для изготовления армированных и неармированных деталей электротехнического назначения и деталей автотракторного

электрооборудования, эксплуатация которых допустима в среде бензина и масла.

Высокочастотные пресс-порошки – резольные пресс-порошки на основе фенолоальдегидных олигомеров и минеральных наполнителей (слюда, кварцевая мука, плавиковый шпат). Предназначены для изготовления ненагруженных и слабоармированных деталей радиотехнического назначения, работающих на воздухе в условиях повышенной влажности. Изделия могут эксплуатироваться в условиях тропиков. К той же группе материалов относятся пресс-порошки на основе фенолоальдегидных новолаков, отвержденных оксазолидинами или совмещенных с полиамидами.

Безаммиачные пресс-порошки – резольные пресс-порошки на основе феноланилиноформальдегидных олигомеров и древесной муки. Применяются для изготовления деталей слаботочной и радиотехнической аппаратуры, соприкасающихся или находящихся рядом с поверхностью серебряных контактов.

Влагохимстойкие пресс-порошки – пресс-порошки на основе новолаков, совмещенных с поливинилхлоридом, и минеральных или органических наполнителей (каолин, кокс, графит, древесная мука). Предназначены для изготовления водо- и кислотостойких изделий, например крышек и пробок аккумуляторных баков, деталей стиральных машин, радиотехнических деталей, и антифрикционных изделий.

Ударопрочные пресс-порошки – пресс-порошки на основе новолаков, совмещенных с каучуком с наполнителем – древесной мукой. Используются для изготовления деталей общетехнического назначения, армированных деталей сложной конфигурации.

Антегмит предназначен для изготовления антифрикционных самосмазывающихся изделий. Для повышения химической стойкости и теплостойкости изделия подвергаются термической обработке.

9.4.3. Производство пресс-порошков непрерывным методом

Промышленность выпускает много марок новолачных и резольных пресс-порошков.

Пресс-порошки на основе твердых смол производят вальцовым и экструзионным методами, а на основе жидких смол (эмульсия или раствор) – мокрым методом.

Вальцовый способ. Данный способ наиболее распространен для получения новолачных пресс-порошков (рисунок).

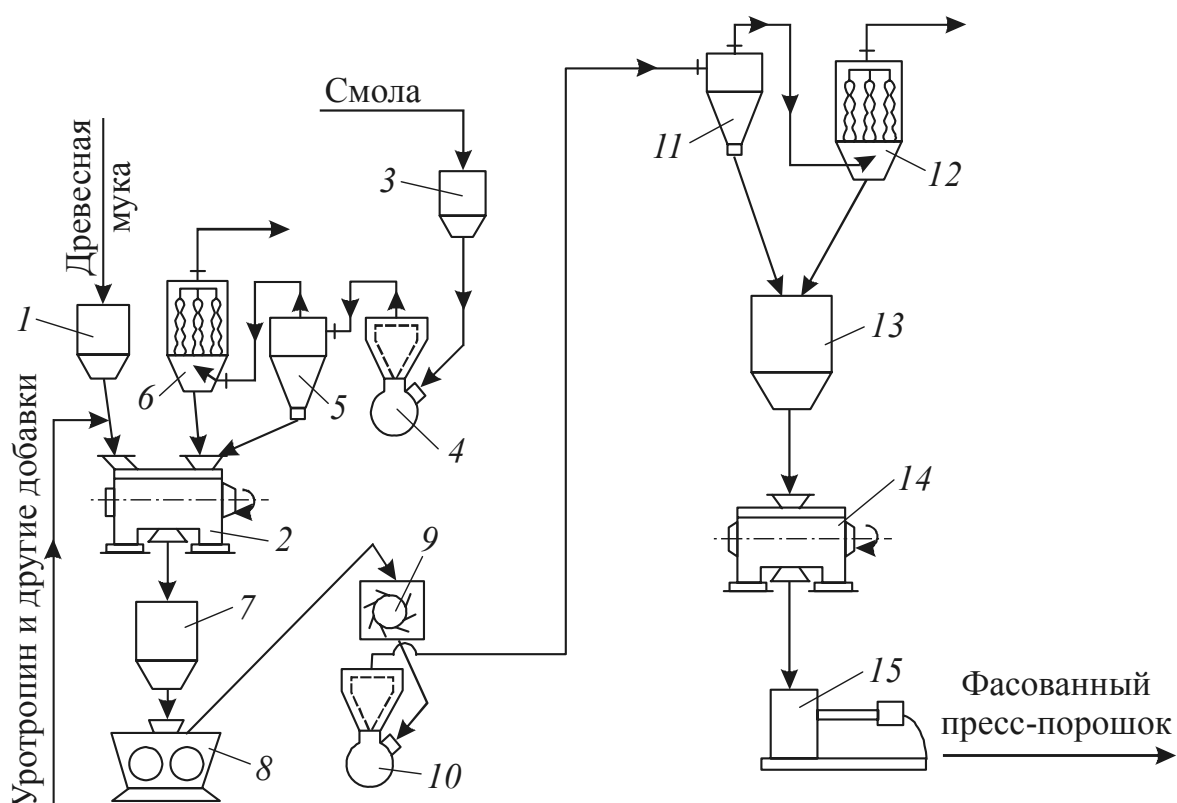


Схема производства новолачных пресс-порошков непрерывным вальцовым способом:

- 1, 3, 7, 13 – бункеры-дозаторы; 2 – барабанный смеситель;
 4, 10 – молотковые дробилки; 5, 11 – циклоны; 6, 12 – рукавные фильтры;
 8 – вальцы; 9 – зубчатая дробилка; 14 – смеситель;
 15 – автомат для расфасовки порошка

Древесная мука сыпается из бункера-дозатора 1 в барабанный смеситель 2. Новолачную смолу подают из бункера-дозатора 3 на измельчение в молотковую дробилку с воздушной сепарацией (мельницу тонкого помола) 4 и сыпают из циклона 5 и рукавного фильтра 6 в барабанный смеситель 2.

В смеситель 2, снабженный винтообразными лопастными мешалками, загружают также уротропин и другие добавки. Ниже приведена рецептура одного из новолачных пресс-порошков, мас. ч.:

Смола	34–45
Наполнители	40–60
Уротропин	3–7
Краситель	1–2
Оксид кальция или магния	1–3
Смазывающие вещества	1–3

На 1 м³ объема смесителя загружают 200–250 кг смеси компонентов. После перемешивания в течение 20–30 мин смесь поступает в бункер-дозатор 7, из которого непрерывно подается на вальцы 8 для термической пластикации.

Вальцы состоят из двух стальных пустотелых валков цилиндрической формы диаметром 600 мм и длиной 1800 мм, установленных на станине. Обогрев валков осуществляется паром, а охлаждение – водой, подаваемой тогда, когда температура валков превышает заданную. Поскольку при вальцевании в результате трения материала о поверхность валков и экзотермической реакции взаимодействия новолачной смолы (НС) с уротропином происходит выделение тепла, приходится отключать обогрев и охладить валки водой.

При вальцевании смола плавится и пропитывает все компоненты смеси. Этому способствует повышенная температура валков (холостой валок имеет температуру 100–130°C, а рабочий – 70–110°C), непрерывное перемешивание массы от середины к краям валков (масса с целью лучшего перемешивания и удаления летучих разрезается и переворачивается специальными ножами, расположенными вдоль валков), вращение валков с разной скоростью навстречу друг другу (фрикция валков 1 : 1,17; холостой валок вращается медленнее – с частотой 0,17 об/с, приводя к развитию больших усилий сдвига в зазоре между валками). Взаимодействие расплавленной НС с уротропином способствует частичному переходу ее в резитольное состояние, что проявляется в повышении температуры размягчения.

Качество вальцованного материала зависит как от продолжительности вальцевания, так и от зазора между валками (1,5–4,0 мм). Композиции на основе НС вальцуются около 1 мин. Масса, достигнув краев валков, срезается лентами шириной 50 мм с помощью дисковых ножей. Ленты отделяются от валков и направляются на транспортер. Вальцованный материал подается транспортером на предварительное измельчение в зубчатую дробилку 9, при транспортировке для охлаждения он обдувается воздухом, а выделяющиеся пары фенола и формальдегида отсасываются. Раздробленный материал поступает в молотковую дробилку 10, откуда порошок затягивается воздухом в циклон 11. Воздух из циклона 11 попадает в рукавный фильтр 12, а порошок самотеком поступает в бункер-дозатор 13 и далее в барабанный смеситель 14 для стандартизации. В смесителе порошок перемешивается в течение 20–30 мин, после чего автоматом 15 расфасовывается в тару.

Производство резольных пресс-порошков вальцовым методом аналогично производству новолачных пресс-порошков, но некоторые операции проводятся по другому режиму, учитывающему особенности резольной смолы (РС). Вальцевание смеси на основе РС длится 3–5 мин, т. е. дольше, чем вальцевание смеси, содержащей НС. Это объясняется тем, что РС медленнее отверждаются при температуре вальцевания, чем новолачные с добавкой уротропина. Кроме того, резольные смолы, обладая большей вязкостью, требуют большего времени для достижения хорошей пропитки. Но охлаждать вальцованные листы следует более интенсивно, чтобы сохранить требуемую текучесть резольного пресс-материала.

Экструзионный способ. Достоинствами экструзионного способа являются хорошая пропитка наполнителя смолой, легкость перехода с производства одной марки порошка на другую, лучшие санитарно-гигиенические условия в цехе вследствие большей герметизации оборудования. Но он отличается более низкой производительностью, чем вальцовый способ, из-за необходимости более длительной пластикации.

Технологический процесс производства новолачных пресс-порошков экструзионным способом включает те же стадии, что и при вальцовом способе, но пластикация происходит в экструдере. Обычно тонко измельченная и хорошо перемешанная смесь компонентов подается в приемный бункер экструдера, снабженный мешалкой. С помощью шнека смесь проталкивается к головке экструдера.

В первой секции (загрузочная часть) цилиндр и полость вала охлаждаются водой и поддерживается температура до 40°C. Во второй секции (занимаемой шнеком) – температура 80–95°C, а в последней (у выхода) при помощи электрического обогрева создается температура 95–130°C. Под влиянием тепла и давления смола плавится и пропитывает составные части смеси.

На выходе из цилиндра экструдера материал грубо измельчается стальными пластинами (ножами) и в виде кусков падает на транспортер. По мере продвижения по транспортеру материал охлаждается воздухом. Одновременно масса еще раз измельчается ножами, установленными в средней части транспортера.

Пресс-материал от нескольких экструдеров подается в молотковую мельницу, измельчается в ней и током воздуха от мельницы направляется в циклон. Из циклона пресс-порошок переводится

в бункер, снабженный вертикальной лопастной мешалкой, для перемешивания в течение 6–8 ч. В нижней части бункера имеется тарельчатый дозатор, с помощью которого порошок через электромагнитный сепаратор передается в другой промежуточный бункер. Затем пресс-порошок расфасовывается на автоматических весах в многослойные бумажные мешки.

9.4.4. Производство пресс-материалов с волокнистым наполнителем

Повышенная хрупкость изделий на основе фенолоальдегидных смол может быть в значительной степени устранена, если порошковые наполнители заменить волокнистыми: хлопковой целлюлозой, длиноволокнистым асбестовым или стеклянным волокном. Для их изготовления применяют спиртовые растворы твердых и жидких резольных смол. Общим в получении таких пресс-материалов является пропитка и сушка наполнителя.

Каждый из наполнителей сообщает пресс-материалам определенные свойства. Хлопковая целлюлоза придает повышенные по сравнению с порошковыми наполнителями механические свойства, длиноволокнистый асбест – теплостойкость и антифрикционные свойства, стеклянное волокно – наибольшую механическую прочность и теплостойкость.

Технологический процесс производства волокнита включает следующие стадии: подготовка сырья, смешение компонентов, сушка сырого волокнита, стандартизация и упаковка готового пресс-материала.

В смеситель (дисковый, бегунковый, лопастной), обогреваемый горячей водой, загружают неотбеленную хлопковую целлюлозу в виде рыхлой массы, а затем из мерника подают водно-спиртовой раствор резольной смолы, смешанный с олеиновой кислотой, вязкостью 250–350 мПа · с. Все компоненты смешивают на протяжении 15–20 мин, после чего сырой волокнит опудривают смесью минеральных добавок (тальк, оксид магния или кальция) и выгружают в приемный бункер. Сушка волокнита проводится в сушилке горячим воздухом с температурой 55–95°C в течение 1 ч до содержания летучих 3,5–5,5%. Сухой волокнит поступает затем в бункер, а после в смеситель-стандартизатор для перемешивания и выравнивания влажности. Готовый волокнит направляется на упаковку.

При изготовлении пресс-материалов на основе асбестового волокна (асбоволокниты) вводятся дополнительные стадии: вальцевание с целью лучшего обволакивания волокна смолой и измельчение вальцованной массы.

Жидкую резольную смолу после разбавления до вязкости 400–500 мПа · с из мерника сливают в двухлопастной смеситель. Туда же загружают распушенный хризотилковый асбест сортов полужесткой группы (при производстве асбоволокнитов фрикционного назначения) или чесаное асбестовое волокно, освобожденное от токопроводящих примесей (при производстве асбоволокнитов электроизоляционного назначения). Затем добавляют теплопроводящий наполнитель – металлическую стружку (при изготовлении фрикционных асбоволокнитов) и перемешивают все компоненты на протяжении 1–2 ч (в зависимости от марки материала).

Смесь компонентов вальцуют на вальцах без фрикции (оба вала вращаются с одинаковой скоростью) при охлаждении водой, пропуская каждую порцию материала через вальцы от 3 до 12 раз при постепенном уменьшении зазора между вальцами с 12 до 1–2 мм в зависимости от марки материала.

Вальцованный материал измельчают на дробилке на куски и подают в непрерывно работающую ленточную сушилку для сушки при 65–80°C в течение 0,5–1,0 ч. Высушенный материал поступает в шкаф для быстрого охлаждения до 30–40°C.

Мелкие партии его смешивают вместе в стандартизаторе до получения крупной партии.

На основе асбестового волокна и порошкообразных наполнителей по технологии, включающей смешение компонентов, вальцевание и каландрование, готовят листы из неотвержденного материала (сырой листовой фаолит), а по технологии, включающей после стадии бесфрикционного вальцевания экструзию или прессование, – трубы из неотвержденного материала (сырые фаолитовые трубы) или изделия из фаолита. Рецепт фаолита приведена ниже, мас. ч.:

	<i>I</i>	<i>II</i>
Резольная смола	100	100
Асбест антофиллитовый	95–165	–
Асбест хризотилковый	5–10	20–26
Графит	80	105
Стеарин	0–3	–

Жидкую резольную смолу после подогрева в ванне до 50–65°C сливают в двухлопастной смеситель, в который затем загружают асбест, другие наполнители и добавки. Антофиллитовый асбест более кислотостоек, чем хризотилловый, но последний имеет более тонкие и прочные волокна.

Смешение компонентов проводится при 50–65°C в течение 1 ч при периодическом изменении направления вращения лопастей смесителя. Сырая масса пригодна для применения в качестве замазки и для изготовления листовых или фасонных изделий.

Листы готовят из сырой массы, пропуская ее через фрикционные вальцы и двухвалковый каландр. Вальцевание проводят при температуре переднего валка 60–70°C и заднего 20–30°C. Каландрованием провальцованной массы при регулируемом зазоре от 20 до 3 мм завершается образование сырого фаолитового листа требуемой толщины.

Трубы получают из сырой провальцованной массы, подогретой до 50–60°C, на экструдере при температуре 70–80°C. Труба по выходе из экструдера принимается на оправку (металлическую трубку, ввернутую в мундштук головки экструдера). Фасонные изделия из сырой массы (вентили, краны, тройники и др.) изготавливают прессованием на гидравлических прессах.

Листы, трубы и изделия подвергаются отверждению – термообработке в камере при постепенном повышении температуры от 60 до 130°C в течение 25–30 ч. После этого изделия обрабатываются на токарных станках, обрезаются пилой, лакируются с поверхности спиртовым раствором РС и после сушки и новой термообработки в камере приобретают товарный вид.

Стекловолокниты – прессовочные и литьевые материалы – получают как на основе однонаправленных лент из ориентированных крученых или некрученых стеклянных нитей, пропитанных связующим (например, раствором резольной смолы, модифицированной поливинилбутиралем), так и на основе рубленого стекловолокна, пропитанного связующим (длина волокна 6–20 мм). При получении полуфабрикатов однонаправленное волокно или сматываемые со шпуль ленты пропитывают связующим в пропиточной ванне, сушат в сушильной камере и наматывают на приемные устройства либо рубят на отрезки необходимой длины. Прессованием полуфабриката готовят изделия в виде плоских плит и деталей с невысокими тонкими вертикальными или наклонными

стенками. Литьевым прессованием полуфабриката получают изделия более сложной конфигурации с разной толщиной стенок и с повышенной точностью размеров. Изделия могут быть подвергнуты термообработке для завершения отверждения и приобретения более стабильных эксплуатационных свойств.

9.4.5. Производство пресс-материалов с листовым наполнителем

Пресс-материалы с листовым наполнителем (слоистые пластики) получают на основе РС и бумаги (гетинакс), ткани (текстолит), стеклянной ткани (стеклотекстолит), стеклянного шпона (стеклопластик СВМ), асбестовой ткани (асботекстолит), древесного шпона (древеснослоистые пластики). Все они имеют слоистую структуру. Технологический процесс получения слоистых пластиков включает пропитку наполнителя раствором смолы, его сушку от растворителя и прессование пакетов из наполнителя в листы и плиты.

Гетинакс. Для пропитки бумаги применяют растворы феноло-, крезоло-, фенолокрезоло-, фенолоанилиноформальдегидной или эпоксидно-резольной смолы в этиловом спирте или смеси спирта с ацетоном. Пропитка и сушка осуществляются на горизонтальной пропиточно-сушильной машине, аналогичной принятой в производстве декоративного слоистого пластика. Содержание смолы и летучих веществ в бумаге для различных марок гетинакса находится в пределах 38–68 и 0,5–12,0% соответственно.

Листы пропитанной бумаги собирают в пакеты и укладывают между полированными листами из нержавеющей стали. При изготовлении тонких листов собранный пакет укладывается между двумя пачками (подушками) из непропитанной бумаги или картона. Между каждыми двумя плитами пресса вставляется несколько пакетов, переложённых прокладочными стальными листами. Пакеты прессуют в многоэтажных гидравлических прессах при 150–160°C и удельном давлении 10–15 МПа. Продолжительность прессования составляет 4–5 мин на 1 мм толщины (в расчете на готовый материал), но не менее 30 мин. После охлаждения листов до 20°C в прессе под давлением их отделяют от прокладок и обрезают до стандартных размеров.

Изготавливают несколько марок (I, II, III, IV и др.) электротехнического гетинакса толщиной 0,2–5,0 мм и размером листов от 550×700 до 930×1430 мм.

Из плотной небеленой сульфатной бумаги, лакированной бакелитовым лаком, получают намотанные изделия (трубы и цилиндры) на намоточных станках.

Текстолит. Текстолит – слоистый пластик, выпускаемый в виде листов из хлопчатобумажной ткани полотняного (гладкого) переплетения, пропитанной резольной смолой. Наиболее употребительными являются следующие ткани: бязь, миткаль, шифон, гринсбон, нанка, бельтинг.

Процесс производства текстолита состоит из следующих стадий: подготовка, пропитка и сушка ткани, сборка и прессование пакетов в листы и плиты. Для пропитки ткани применяют спиртовые растворы твердых феноло- и крезолоформальдегидных смол.

Пропитку и сушку ткани проводят на вертикальных пропиточно-сушильных машинах.

Пропитанная ткань после отжима поступает в сушильную часть машины. По температуре горячего циркулирующего воздуха, нагнетаемого через перфорированные трубы, сушильное отделение подразделяется на четыре зоны (I–IV). Температура воздуха регулируется с точностью $\pm 2^\circ\text{C}$. В зоне I из ткани удаляется часть растворителя по всей толщине слоя смолы. В зоне II из перегретой ткани испаряется значительное количество растворителя и побочные продукты поликонденсации (вода, избыток формальдегида). После огибания обогреваемого направляющего валика, покрытого фторопластом-4, ткань поступает в зону III с наиболее высокой температурой ($140\text{--}150^\circ\text{C}$) и затем в зону IV с более низкой температурой. Общая длина сушильных камер достигает 20 м (по 5 м в каждой зоне).

Высушенная ткань, огибая покрытый фторопластом-4 и охлаждаемый водой валик, проходит охлаждающие валики, направляющие валики с резиновой обкладкой и вместе с целлофановой или полиэтиленовой пленкой (или без нее) сматывается в рулон.

Продолжительность сушки для тяжелой ткани составляет 3,5 мин, а для легкой – 2 мин. При сушке смола частично (на 10–20%) переходит в резитольное состояние. Содержание смолы и летучих веществ в тканях после сушки находится в пределах соответственно 47–57 и 0,8–8,0% в зависимости от типа ткани. Из разрезанной ткани собирают пакеты, как в производстве гетинакса. Прессование проводят в многоэтажных прессах при $150\text{--}160^\circ\text{C}$ и удельном давлении 9–12 МПа. Продолжительность прессования составляет 3–5 мин на 1 мм толщины листа (в расчете на готовый материал), но не

менее 30 мин. После прессования листы текстолита охлаждают в прессе под давлением для предотвращения коробления при дальнейшей переработке и эксплуатации. Кромки листов обрезают с помощью дисковых пил.

Стеклотекстолит. Стеклотекстолит – слоистый листовой материал на основе модифицированных фенолоформальдегидных смол и стеклянной ткани. Обычно для изготовления стеклотекстолита применяются ткани толщиной 0,06–0,31 мм. Стеклянные ткани отличаются друг от друга составом стекла, поверхностной плотностью, видом замасливателя для покрытия волокон, частотой и характером переплетения нитей и другими параметрами.

Для изготовления стеклопластиков конструкционного назначения на основе фенолоформальдегидной смолы наибольшее применение нашли ткани марки Т из бесщелочного алюмоборсиликатного стеклянного волокна.

Электротехнические стеклотекстолиты получают на основе специальных стеклотканей из алюмоборсиликатного и кремнеземного стекла.

Технология производства стеклотекстолита аналогична технологии производства текстолита. В качестве связующих применяют РС, в том числе модифицированные поливинилбутиралем или эпоксидными смолами, и НС, модифицированные эпоксидными смолами.

Сушка ткани проводится при температуре в нижней части сушильной камеры 50–80°C, в середине – 80–125°C, в верхней части – 60–100°C. Скорость движения ткани составляет 1,0–1,5 м/с. Высушенная ткань содержит 23–33% смолы и 1,5–2,0% летучих веществ.

Полотнища ткани укладывают в пакеты нужной толщины, а затем покрывают с двух сторон целлофаном и металлическими листами (целлофан предотвращает прилипание стеклопластика к металлу). Пакеты загружают на плиты пресса, предварительно нагретые до 80°C, и прессуют при температуре 145–200°C, удельном давлении 5–8 МПа и выдержке 5–15 мин на 1 мм толщины листа. К концу выдержки нагревание плит прекращают и охлаждают их до 30°C, после чего приступают к разгрузке пресса. Выпускают листы размером до 1000×2400 мм.

Асботекстолит. Асботекстолит изготавливается на основе асбестовой ткани из хризотилового асбеста и спирторастворимой РС. Технологический процесс производства включает те же стадии, что

и производство текстолита. В пропитанной и высушенной ткани должно содержаться 40–50% смолы. Пакеты прессуют при 150–160°C и удельном давлении 8–10 МПа. Продолжительность прессования составляет 4–6 мин на 1 мм толщины. После окончания прессования плиты пресса охлаждают до 40–45°C, затем снимают давление и выгружают изготовленный материал. Его подвергают дополнительной обработке при 120°C в продолжение 24–48 ч.

Асботекстолит выпускают в виде листов размером (600 + 1400) × (400–800) × (6–30) мм.

Древеснослоистые пластики. Древеснослоистые пластики (ДСП) получают прессованием тонкого лущеного шпона, пропитанного смолой, при повышенной температуре и высоком давлении. Широкое распространение нашли жесткие пластики марок ДСП-А, ДСП-Б, ДСП-В, ДСП-Г и др.

Технологический процесс производства ДСП состоит из подготовки шпона, его пропитки и сушки, сборки и прессования пакетов. Для изготовления шпона наиболее пригодна березовая древесина.

Свойства ДСП зависят от качества пропитки древесины смолой, продолжительности пропитки и толщины шпона. С понижением температуры и повышением концентрации растворов вязкость всех видов смол сильно повышается и они хуже впитываются древесиной. Пропитку шпона проводят в открытых ваннах или в автоклавах.

В ванну (обычно металлическую) шпон загружают в специальном контейнере. Пачки шпона по 15–20 листов вставляют в контейнер и перекладывают проволоочной сеткой. Пропитка длится 1–2 ч, после чего контейнер поднимают над ванной для стекания избытка раствора.

Наиболее совершенным методом является пропитка шпона в автоклавах. В этом случае улучшается качество пропитки и получается материал с повышенной водостойкостью. Шпон, подлежащий пропитке, укладывают в контейнер и загружают в автоклав, в котором с помощью вакуум-насоса создают разрежение до 0,05 МПа, после чего вводят раствор смолы и нагнетают воздух до давления 0,4–0,5 МПа. Через 0,5–1,5 ч пропитки раствор смолы вытесняют из автоклава в мерник, а пропитанный шпон с помощью тельфера вынимают и подвергают сушке при 65–90°C в сушилках периодического или непрерывного действия. После сушки содержание летучих веществ в шпоне должно быть 3–7%, содержание смолы – 16–25% в зависимости от марки ДСП.

Из шпона собирают пакеты бесконечной длины и затем разрезают их. Расположение волокон в слоях шпона определяется типом пластика, например ДСП-А имеет параллельное направление волокон во всех слоях шпона, а ДСП-Б – смешанное расположение волокон. Через каждые 10–20 слоев, расположенных параллельно, один слой шпона укладывается под углом 90° . Пластик ДСП-В имеет перекрестное расположение волокон в смежных слоях шпона; для ДСП-Г характерно звездообразное направление волокон: в каждом из двух смежных слоев шпона волокна расположены под углом 30° .

Прессование проводится в многоэтажных прессах при $140\text{--}150^\circ\text{C}$ и удельном давлении до 15 МПа. Выдержка изменяется от 3 до 5 мин на 1 мм толщины материала. После окончания прессования плиты пресса охлаждают водой до $40\text{--}50^\circ\text{C}$ и выгружают листы ДСП. После обрезки кромок они приобретают заданные размеры.

9.4.6. Производство газонаполненных фенопластов

К газонаполненным пластмассам на основе фенолоформальдегидных смол относятся ячеистые, или пенистые, пластмассы (пенофенопласты) и сотовые пластмассы (сотофенопласты).

Пенофенопласты – пластмассы, в которых газ заполняет несообщающиеся между собой макро- или микроскопические полости (ячейки), образовавшиеся в результате вспенивания исходного материала. Их получают на основе новолачных и резольных смол двумя *методами*:

1) вспениванием размягченной композиции газом, выделяющимся при разложении газообразователя, и ее отверждением при нагревании в присутствии отвердителей (беспрессовый метод);

2) вспениванием жидкой композиции газом, выделяющимся при разложении компонентов, или паром легколетучих жидкостей с последующим отверждением при помощи отвердителей (заливочный метод).

Производство пенофенопластов беспрессовым методом на основе НС включает две основные стадии: приготовление смеси компонентов и вспенивание композиции. Компонентами являются НС, вспенивающий агент – динитрил азо-*бис*-изомасляной кислоты (профор) и катализатор отверждения – уротропин. Для снижения хрупкости пенопласта вводят акрилонитрилбутадиеновый каучук, а для повышения теплостойкости и прочности – наполнитель (алюминиевую пудру, асбест, перлит, стеклянное волокно и др.).

9.4.7. Свойства и применение пресс-материалов с листовым наполнителем

Слоистые пластики широко применяются в качестве конструкционных, поделочных, электротехнических, отделочных, фрикционных и антифрикционных материалов. Свойства слоистых пластиков зависят от вида и количества связующего, типа листового наполнителя и технологии его изготовления, поэтому изменяются в широких пределах. Поскольку для их производства используются термореактивные смолы, то полученные материалы обладают неплавкостью и нерастворимостью.

При температурах, превышающих температуру стеклования смол, наблюдается появление некоторой гибкости и пластичности слоистых пластиков, а при более высоких температурах (200–300°C) происходит разложение органического наполнителя (бумаги, ткани, шпона) или смолы, сопровождающееся разрушением материала (обугливанием, вспучиванием, расслоением).

Основное назначение гетинакса – электроизоляционные изделия (панели, колодки зажимов, изолирующие шайбы, прокладки, крышки и т. п.). Особенно большое значение имеет гетинакс фольгированный – листовый пластик, облицованный с одной или с двух сторон медной электролитической фольгой. Он применяется в производстве печатных схем для радиоприемников и телевизоров, в конструкциях переключателей, сопротивлений и для других устройств радиоэлектроники (синхронно следящие системы, сервомеханизмы, программные и счетно-решающие устройства и т. д.).

Гетинакс нестоек к сильным кислотам и особенно к щелочам, но хорошо противостоит действию жиров и минеральных масел. Он хорошо поддается механической обработке (сверлению, фрезерованию, распиловке) и штампованию.

Электроизоляционные свойства гетинакса сильно зависят от влажности и температуры окружающей среды.

Во избежание значительного снижения электрического сопротивления в условиях влажной атмосферы детали из него после механической обработки лакируют. Из намотанных изделий готовят высоковольтные изоляционные материалы (каркасы катушек, проходные изоляторы, изоляционные втулки, изоляцию между обмотками и т. п.). Трубы применяют в электротехнике и в химической промышленности для транспортировки нефти, воды и газа.

Готовые трубы имеют диаметр до 1000 мм и длину не менее 2000 мм.

Текстолит выпускается в виде листов толщиной от 0,2 до 100 мм и размером 1000×1500 мм.

Свойства текстолита зависят от типа применяемой ткани. Текстолит на основе тяжелой ткани имеет большую ударную вязкость, чем на основе легких тканей, но по остальным показателям он уступает последним. Текстолит характеризуется более высокими значениями разрушающего напряжения при сжатии и изгибе и ударной вязкости, а также лучшим сопротивлением раскалыванию, чем гетинакс. Но водостойкость и электроизоляционные свойства текстолитов ниже. Разрушающее напряжение при сжатии и изгибе значительно выше в направлении, перпендикулярном слоям.

Благодаря высоким физико-механическим свойствам, а также бензо-, масло- и в некоторой степени водостойкости текстолит применяется в машиностроении для изготовления прокладочных шайб, вкладышей подшипников, шкивов, бесшумных шестерен и зубчатых колес для распределительных механизмов авиационных и автомобильных двигателей, редукторов, коробок скоростей некоторых станков и в электротехнике для изготовления электроизоляционных деталей, панелей, деталей радиоаппаратуры и т. п.

Стеклотекстолит используют в качестве конструкционного (марки КАСТ), электроизоляционного (СТ) и поделочного материала в самолето-, машино- и судостроении, электро- и радиотехнике и в других отраслях промышленности. Стеклотекстолит обладает более высокой теплостойкостью и прочностью, чем слоистые пластики на основе бумаги и ткани. В ряде областей применения стеклотекстолиты конкурируют с металлами.

Асботекстолит отличается от других слоистых пластиков повышенной теплостойкостью и хорошими фрикционными свойствами, вследствие чего он используется для изготовления тормозных устройств, деталей механизмов сцепления, различных прокладок, деталей турбогенераторов, панелей низких напряжений и т. п.

Древеснослоистые пластики марок А, Б, В выпускают в виде плит размером до 5600×1200×60 мм. Плиты марки ДСП-Г изготавливают в виде восьмигранников с диаметром вписанной окружности 600, 800 или 1000 мм.

ДСП-А применяют в тех случаях, когда необходима максимальная прочность в одном направлении. Из него выпускают винты, втулки, вкладыши подшипников. ДСП-Б используют в качестве конструкционного и антифрикционного материала в машино-, самолето- и судостроении. ДСП-В имеет одинаково высокую прочность в перпендикулярных направлениях. Применяют этот пластик в конструкциях, требующих значительной прочности при сжатии и скалывании как вдоль, так и поперек волокон. ДСП-Г обладает большой равномерностью в распределении механических свойств материала по окружности и используется для изготовления шестерен, фрикционных шкивов и втулок небольшого диаметра. Другие ДСП, пропитанные минеральным маслом, находят применение в качестве антифрикционных материалов для изготовления деталей машин в текстильной промышленности и в качестве электроизоляционных и конструкционных материалов для изготовления деталей аппаратуры высокого напряжения (электрических машин, силовых трансформаторов, ртутных выпрямителей и др.).

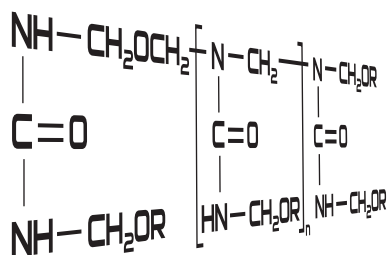
Высокая механическая прочность и легкость обработки позволяют использовать ДСП для изготовления корпусов насосов, деталей разборных домов, внутренних и внешних облицовочных материалов, лодок и малых судов, деталей автомобилей и самолетов, железнодорожных вагонов и т. п.

9.5. Сведения по технике безопасности при производстве фенолоформальдегидных олигомеров и полимеров

Токсические свойства новолачных и резольных фенолоформальдегидных олигомеров определяются в первую очередь наличием в них остаточных мономеров. Фенолы – сильные яды, которые могут вызвать поражение нервной системы при попадании как в дыхательные пути, так и на кожу, особенно в виде 70–80%-ных растворов. Отравление парами возможно при концентрации 8,8–12,2 мг/м³. Предельно допустимые концентрации составляют: в воздухе производственных помещений – 5 мг/м³, в атмосферном воздухе –

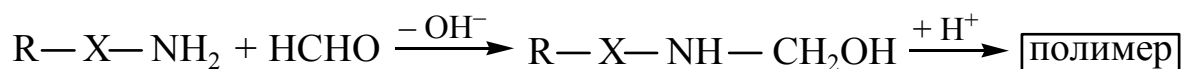
0,02 мг/м³ (разовая и среднесуточная), в воде водоемов – 1 мг/м³. В процессе производства фенолоформальдегидных полимеров токсическое действие могут вызывать применяемые растворители и добавки. Например, уротропин способен стать причиной таких заболеваний, как дерматиты и экземы. Фенолоформальдегидные полимеры чаще всего действуют на кожу, вызывая кожные заболевания. Первые признаки заболевания появляются через 2–5 недель после работы с полимерами.

При производстве пресс-композиций с использованием в качестве связующего фенолоальдегидных олигомеров возможно загрязнение воздуха пылью пресс-порошков, фенолом и формальдегидом. Пыль пресс-порошков способна повлечь за собой функциональные изменения со стороны нервной системы, ларингиты, бронхиты, эмфизему легких, а иногда и дерматиты. Предельно допустимая концентрация пыли пресс-порошков в воздухе производственных помещений составляет 6 мг/м³.



Глава 10 АМИДО- И АМИНО- ФОРМАЛЬДЕГИДНЫЕ СМОЛЫ

Амины и амиды образуют с формальдегидом олигомерные продукты в процессе конденсации их метилольных соединений, являющихся начальными продуктами реакции. Как правило, скорость образования метилольных производных возрастает с увеличением рН реакционной системы, тогда как конденсации способствуют кислая среда и нагревание:



где $\text{X} = \text{>C=O}$ или >CH_2

Соответственно, при выборе технологических параметров проведения процесса получения полимера необходимо учитывать относительные скорости этих реакций.

10.1. Амидоформальдегидные СМОЛЫ

Структура амида предполагает, что к карбонильной группе формальдегида может присоединяться два атома водорода. Однако установлено, что в условиях синтеза амидоформальдегидных смол в реакции с формальдегидом обычно участвует только один атом водорода. Следовательно, простые амиды при взаимодействии с формальдегидом являются монофункциональными реагентами, и поэтому обычно не получается полимер, даже несмотря на то, что часто используется более 1 моля формальдегида на 1 моль амида. Увеличение количества формальдегида приводит лишь к повышению скорости реакции. Поэтому простые амиды чаще применяют в качестве

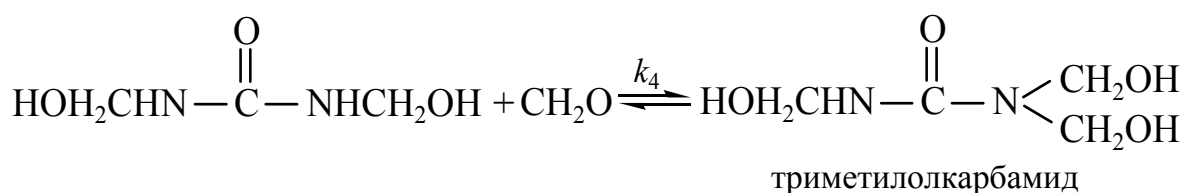
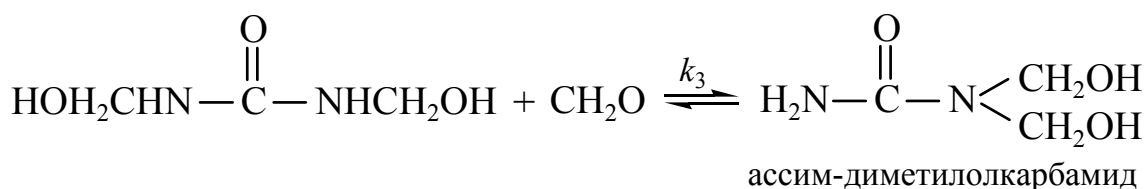
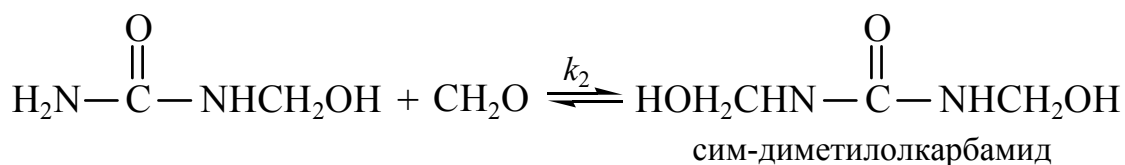
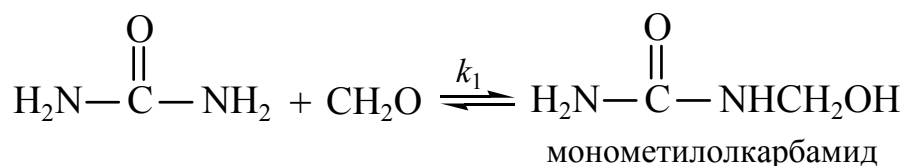
модификаторов для других аминов и амидов. Реагенты, содержащие более одной амидной группы, например диамида адипиновой и других алифатических дикарбоновых кислот, способны к образованию полимерных молекул. В качестве полифункционального амида служат акриловые или виниловые сополимеры с акриламидными и метакриламидными группами. Полимеры последнего типа имеют большое значение для лакокрасочной промышленности.

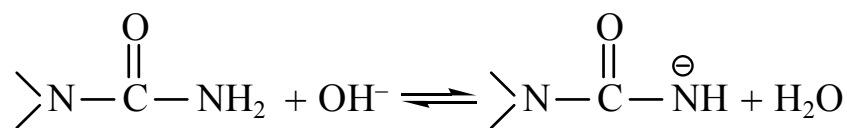
10.2. Основные закономерности синтеза карбамидоформальдегидных олигомеров

Поликонденсация карбамида с формальдегидом идет в несколько стадий. Присоединение формальдегида к карбамиду (гидрокси-метилирование) происходит с образованием метилольных производных карбамида с последующей их конденсацией.

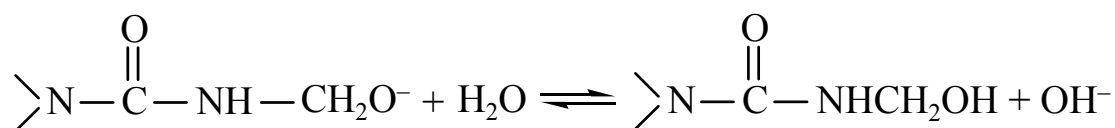
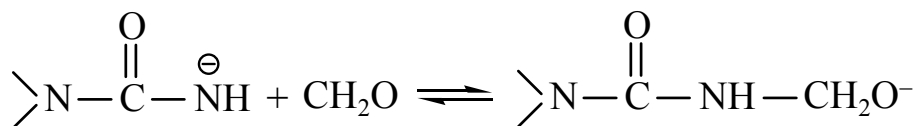
Карбамид имеет два реакционных центра ($\text{H}_2\text{N}-\text{CO}-\text{NH}_2$) и теоретически может присоединить до четырех молекул формальдегида.

При проведении реакции в нейтральной или щелочной среде ($\text{pH} \geq 7$) первоначальными продуктами взаимодействия карбамида с формальдегидом являются метилольные производные:

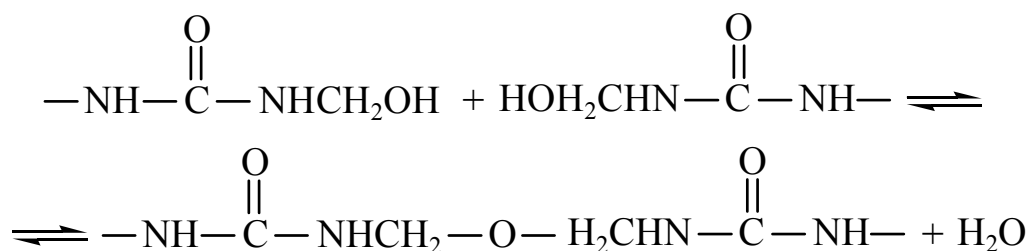




который затем легко реагирует с формальдегидом:

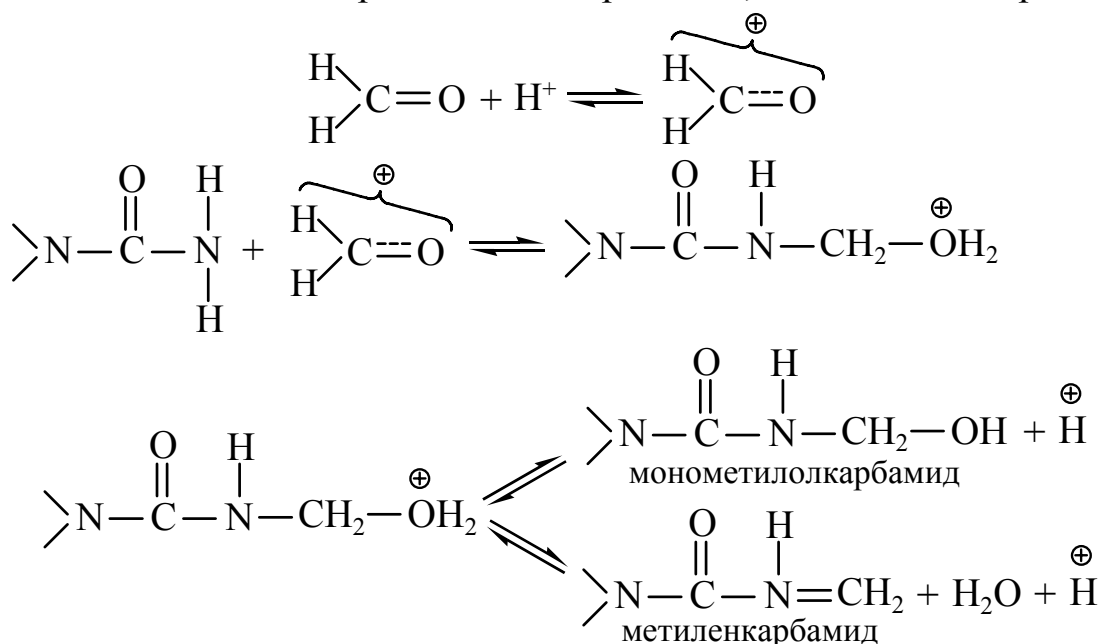


Метилольные производные карбамида при $\text{pH} \geq 7$ относительно устойчивы вплоть до температуры порядка 60°C . При более высокой температуре они конденсируются с образованием диметиленэфирной связи:



Эта реакция не подвержена основному катализу.

Принципиально возможен также кислотный катализ реакции карбамида с формальдегидом. Карбамид реагирует с протонированной молекулой формальдегида. При этом могут образоваться не только метилольные производные карбамида, но и метиленкарбамид:

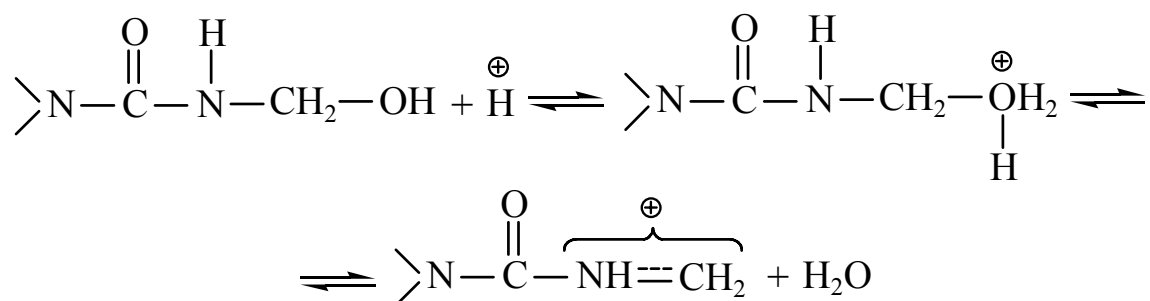


Метиленкарбамид – побочный продукт, не участвующий в образовании олигомера; содержание его в составе продуктов реакции определяется величиной рН и типом растворителя. В безводных средах и при низких величинах рН метиленкарбамид – основной продукт реакции.

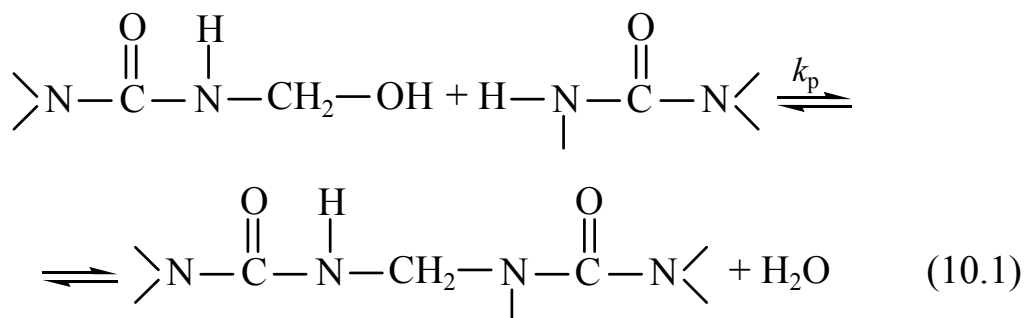
При проведении реакции в водной среде и при более высоких значениях рН (рН = 4) доля метиленкарбамида снижается, но все же остается довольно высокой. В водной среде возможен гидролиз метиленкарбамида, но степень его незначительна из-за плохой растворимости метиленкарбамида в воде.

В то же время образующиеся метилольные производные в кислой среде являются соединениями неустойчивыми и легко конденсируются. Конденсация метилольных производных подвержена кислотному катализу, и скорость ее резко возрастает при снижении рН от 7 до 2.

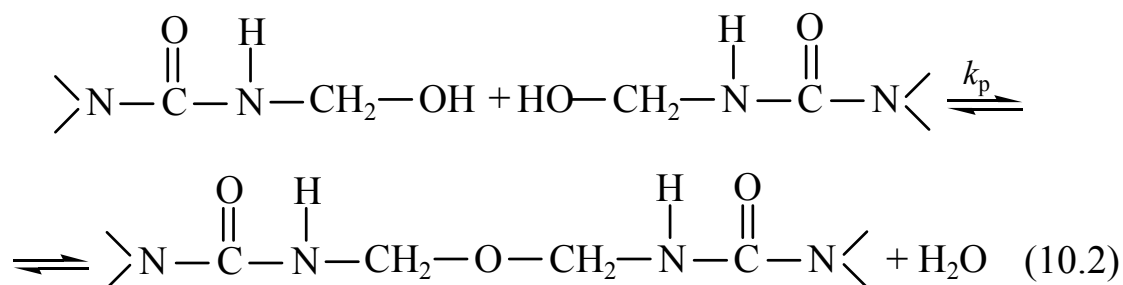
Сущность кислотного катализа сводится к протонированию метилольной группы и образованию катиона с делокализованным положительным зарядом, способного легко реагировать с амино-, имино- и метилольными группами:



Реакция с амино- и иминогруппами карбамида приводит к образованию продуктов с метиленовыми мостиками:



а реакция с метилольными группами – к образованию продуктов с диметиленэфирными мостиками:

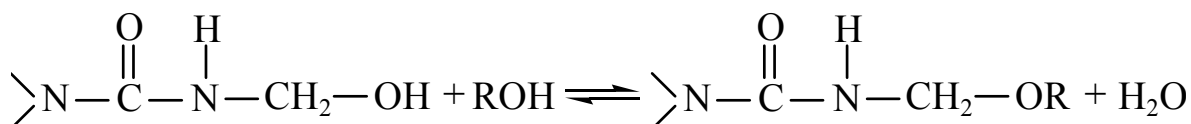


При $\text{pH} < 4$ преобладает реакция (10.1), приводящая к возникновению метиленовых связей, а при $4 < \text{pH} < 7$ образуются как метиленовые, так и диметиленэфирные связи (формулы (10.1), (10.2)).

Рассмотренные закономерности реакции карбамида с формальдегидом лежат в основе технологии процессов получения карбамидоформальдегидных олигомеров.

10.3. Модифицированные карбамидоформальдегидные смолы

При получении модифицированных карбамидоформальдегидных олигомеров, наряду с рассмотренными нами реакциями, большое значение имеет и этерификация метилольных производных:



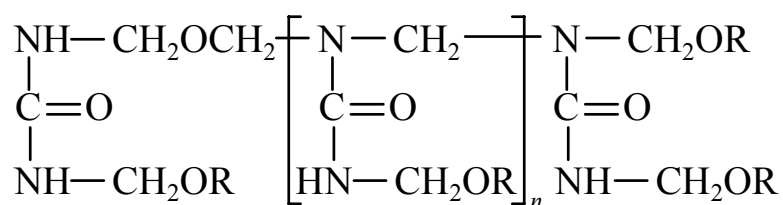
Реакция идет как в кислой, так и в щелочной среде. Но практическое значение имеет проведение ее в кислой среде. Механизм этой реакции аналогичен механизму конденсации метилолкарбамида с образованием диметиленэфирных связей.

При синтезе модифицированных карбамидоформальдегидных олигомеров на первой стадии получают метилольные производные в нейтральной или слабощелочной среде. Полученные метилольные производные этерифицируют спиртами при $\text{pH} < 7$ ($\text{pH} = 4,5-5,5$), температуре 90°C . Для подкисления реакционной массы используют муравьиную, щавелевую кислоты, фталевый ангидрид. Спирты берут в избытке, обеспечивающем необходимую степень этерификации олигомера. Сразу после подкисления происходит быстрая этерификация метилольных групп, вплоть до приближения к состоянию равновесия. Далее преобладает реакция поликонденсации, которую

обычно проводят с отгонкой воды. Скорость обезвоживания оказывает большое влияние на соотношение скоростей этерификации и поликонденсации, а следовательно, и на свойства олигомера.

В реакции поликонденсации участвуют свободные неэтерифицированные метилольные группы. Этерифицированные группы менее реакционноспособны и в условиях синтеза олигомера обычно не принимают участия в реакциях роста.

Структура и свойства карбамидоформальдегидных олигомеров. Карбамидоформальдегидные олигомеры имеют разветвленную структуру со степенью поликонденсации 5–8:



где R = H или алкил; $n = 3-6$.

Немодифицированные карбамидоформальдегидные олигомеры растворяются в воде (наличие большого числа гидрофильных метилольных групп, невысокая молекулярная масса олигомеров).

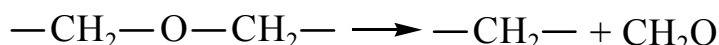
Свойства модифицированных олигомеров определяются, главным образом, природой спирта-модификатора. При использовании в качестве модификатора метанола, этанола и этилцеллозольва получают олигомеры, хорошо растворимые в воде и спиртах, но нерастворимые в углеводородах. При увеличении длины алкильного радикала спирта-модификатора растворимость олигомеров в воде ухудшается, но улучшается растворимость в углеводородах. Олигомеры, модифицированные *n*-бутанолом, хорошо растворяются в углеводородах, но не смешиваются с водой. Спирты с большой длиной радикала обычно для модификации карбамидоформальдегидных смол не применяются, поскольку этерификация этими спиртами затруднительна из-за их плохой растворимости в реакционной смеси.

Различие в растворимости отдельных видов карбамидоформальдегидных олигомеров позволяет использовать их для получения как органо-, так и водорастворимых (водоразбавляемых) лакокрасочных материалов.

Карбамидоформальдегидные олигомеры являются терморективными. Отверждение – это дальнейший этап поликонденсации, протекающий с образованием нерастворимого и неплавкого полимера

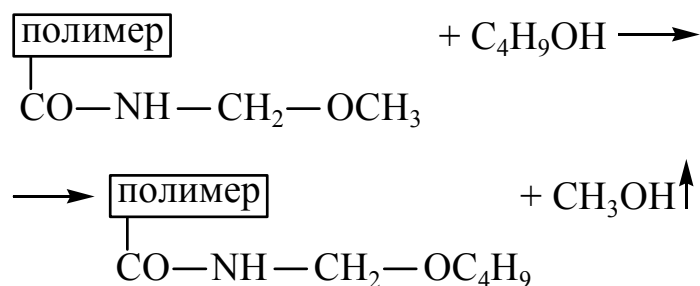
с пространственной структурой. Процесс отверждения ускоряется катализаторами кислого характера. Так, в присутствии HCl отверждение возможно при комнатной температуре.

При нагревании в отсутствие катализатора процесс отверждения достаточно быстро (в течение 1 ч) проходит при температуре 120°C. Одновременно с дальнейшей конденсацией метилольных групп протекает и процесс деструкции диметиленэфирных мостиков с выделением свободного формальдегида:



В отверждении при нагревании также принимают участие и этерифицированные метилольные группы. Однако такая реакция протекает значительно медленнее, чем реакция с участием неэтерифицированных метилольных групп. Поэтому степень этерификации олигомера оказывает большое влияние на его склонность к отверждению. Олигомеры с низкой степенью этерификации отверждаются быстрее и в более мягких условиях, чем с высокой степенью этерификации. При прочих равных условиях олигомеры, этерифицированные низшими спиртами, отверждаются легче, чем олигомеры, модифицированные бутанолом.

При синтезе смол с использованием формалина необходимо принимать во внимание возможность протекания реакции обменного алкилирования, поскольку многие сорта технического формалина обычно содержат до 10% метанола в качестве стабилизатора. Поэтому весьма вероятно, что при производстве смолы вначале образуются метиловые эфиры, которые затем вступают в обменные реакции с бутиловым спиртом:



Пониженная скорость реакции между мочевиной и формальдегидом в присутствии метанола приписывается образованию полуформалья:



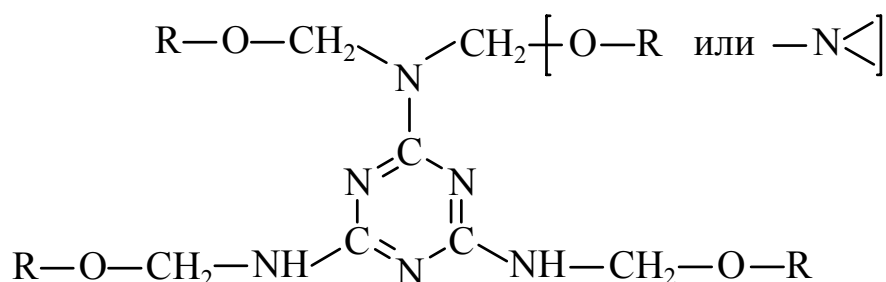
ГМММ-смолы, как правило, являются водоразбавляемыми. Их поставляют в состоянии от жидкого до воскоподобного. Поскольку реакция взаимодействия метилольных и гидроксильных групп протекает медленно, для их отверждения необходима достаточно высокая температура (180–200°C) или кислотные катализаторы, в качестве которых чаще используют сульфоновую кислоту, реже – эфиры фосфорной кислоты или ее соли с аминами. Наиболее часто применяют сочетание катализа и повышенных температур. Получаемые покрытия отличаются относительно высокой термостойкостью.

Несмотря на наличие в структуре ГМММ-смол шести реакционноспособных групп, в процессе отверждения эффективно участвуют лишь три функциональные группы.

Поскольку ГМММ-смолы являются низкомолекулярными (молекулярная масса составляет 390,4), они легко растворяются и позволяют получать лакокрасочные материалы с высоким сухим остатком. Но при этом необходимо учитывать влияние других компонентов состава. ГМММ-смолы применяют для производства лакокрасочных материалов горячей сушки, используемых в промышленности для окраски автомобилей, листовой стали (жести), пружин и других изделий.

Кроме того, существуют низкомолекулярные меламиноформальдегидные смолы, этерифицированные бутанолом, которые применяют в лакокрасочных материалах кислотного отверждения, а также в сочетании с другими смолами, например алкидными, для изготовления автоэмалей. Реакционная способность и совместимость меламиноформальдегидных смол могут быть оптимизированы за счет сочетания различных этерифицирующих агентов, например метанола и бутанола, взятых в определенных соотношениях.

Вторая группа смол – относительно низкомолекулярные, этерифицированные смолы, содержащие свободные NH-группы («имино»-тип):



Они значительно более реакционноспособные, чем высокометилолизованные, полностью замещенные (первая группа). При обычных условиях отверждения (120–160°C) данные смолы не требуют кислотных катализаторов, хотя в принципе не исключается их применение. Высокая реакционная способность этих смол связана с большой активностью NH-групп, ускоряющих отверждение двумя путями: за счет взаимодействия с соседними метилолэфирными группами в результате отщепления спирта и катализирующего влияния на реакцию метилольной группы, приводящую к образованию метилолэфирных мостиков. Хотя меламинаформальдегидные смолы этого типа имеют несколько меньшую молекулярную массу, чем смолы предыдущей группы, их сочетания с гидроксилсодержащими модификаторами при заданной рабочей вязкости материала имеют несколько меньшее содержание нелетучих веществ.

Эти продукты поставляют, как правило, в виде спиртовых растворов (чаще всего в бутаноле) с массовой долей нелетучих веществ 70–90%. Вследствие низкой степени метилирования, содержание формальдегида в торговой форме этих смол обычно незначительное; в процессе горячей сушки отщепляется также меньшее количество формальдегида, чем в случае других типов меламинаформальдегидных смол.

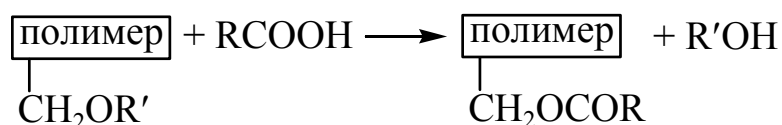
Частично этерифицированные меламинаформальдегидные смолы со свободными метилольными группами в зависимости от соотношения формальдегида и меламина, а также степени этерификации имеют различную молекулярную массу, но обычно более высокую, чем у меламинаформальдегидных смол других типов. Они также отличаются от последних вязкостью и реакционной способностью. Смолы этого типа отверждаются в результате взаимодействия метилольных и гидроксильных групп с образованием пространственных структур. Эти группы способны также реагировать с этерифицированными метилольными группами. При температуре отверждения 120–160°C применения кислотных катализаторов не требуется. Их можно использовать в составах, предназначенных для получения изделий при температурах до 100°C, но активизация процесса отверждения достигается обычно введением кислотных катализаторов.

Можно получать также высокомолекулярные аминные смолы, формирующие покрытия за счет физических процессов испарения растворителей. Смолы с высоким содержанием свободных метилольных групп, формирующие покрытия путем образования диметиленэфирных

карбоксильные и амидные группы, выполняя роль модификаторов композиций. Использование дополнительных кислотных катализаторов для ускорения отверждения ухудшает свойства получаемых покрытий за счет самоконденсации метилольных групп меламинаформальдегидных олигомеров. Меламинаформальдегидные смолы с повышенной степенью алкилирования можно получить, проводя синтез при более низких температурах с избытком бутанола и в более кислой среде. Такие смолы характеризуются пониженной скоростью отверждения и применяются в составе некоторых эмалей для окраски приборов.

При модификации меламинаформальдегидных смол высшими спиртами их свойства изменяются аналогично, как и для карбамидных смол.

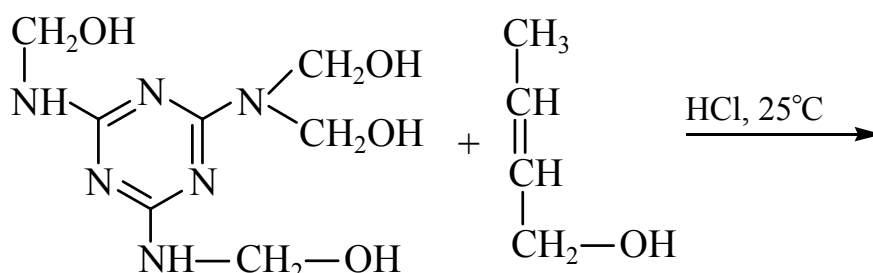
Для получения сложных эфиров метилолмеламинов используют обменные реакции между простым эфиром меламинаформальдегидной смолы и жирной кислотой или карбоксилсодержащим полимером:

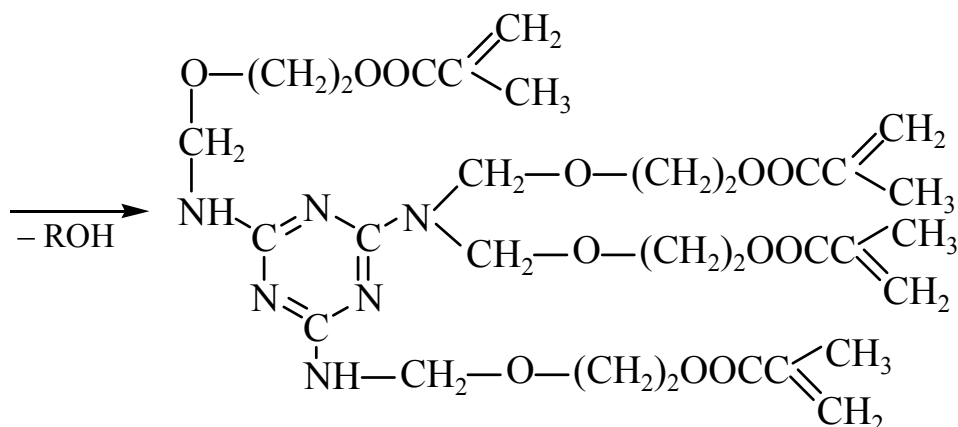


где R – углеводородная цепь жирной кислоты.

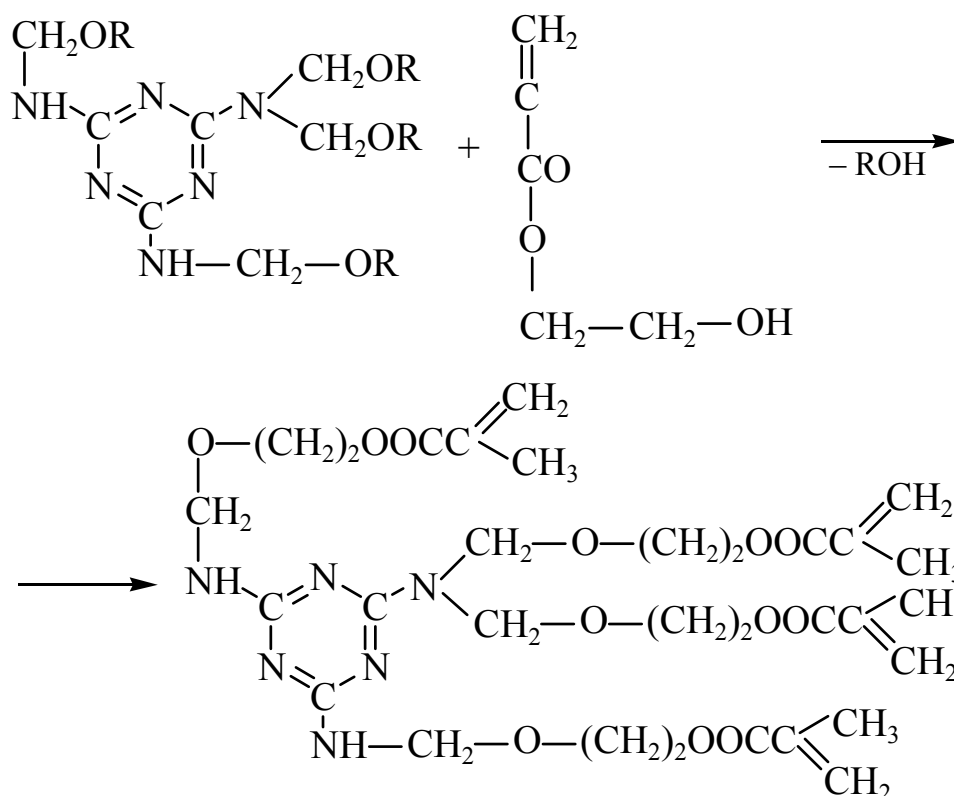
Таким способом можно получить соконденсаты меламиновых алкидных смол, которые обладают потенциальными преимуществами по сравнению с простыми смесями этих смол. Следует также ожидать, что в этом случае будет иметь место некоторый обмен бутонксильных групп с гидроксильными группами, например алкидов.

Эфиры метилолмеламинов с ненасыщенными жирными кислотами образуют покрытия в присутствии сиккативов. Покрытия с подобными свойствами можно получить, если приготовить простые эфиры метилолмеламина с ненасыщенными соединениями, например эфиры 2-бутен-1-ола:



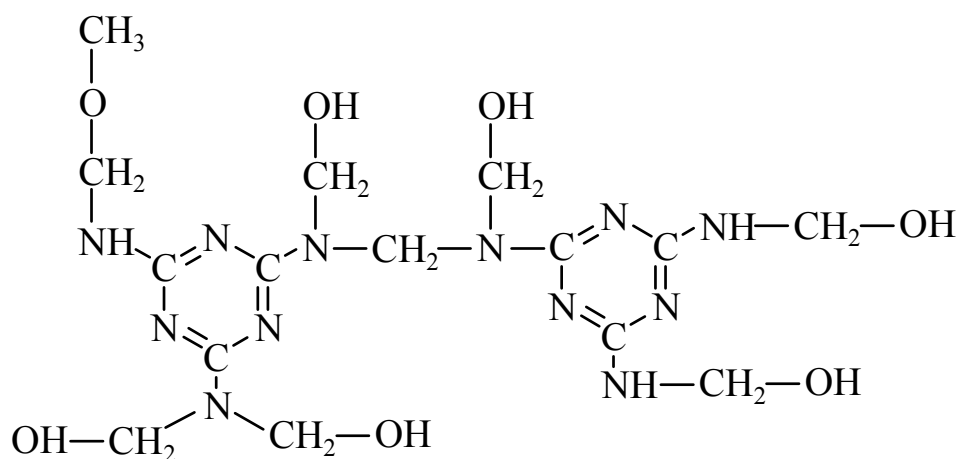


Они способны к окислительной полимеризации в присутствии кобальтовых сиккативов. Таким же путем получают простые аллиловые эфиры метилолмеламина, которые можно модифицировать ненасыщенными полиэфирами. Ненасыщенные метилолмеламины, кроме того, можно получить также обменным O-алкилированием с ненасыщенными сложными эфирами, содержащими в цепи гидроксильную группу:



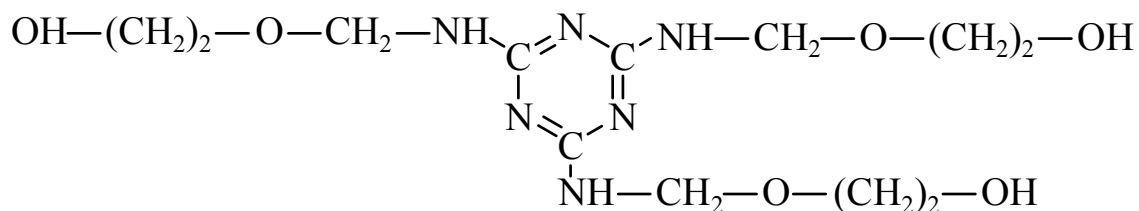
Меламиноформальдегидные смолы находят широкое применение в качестве отвердителей в водоразбавляемых лакокрасочных материалах. Первоначально водорастворимые меламиновые смолы были разработаны для использования в текстильной промышленности

и в качестве клеев. Их получали растворением меламина в щелочном растворе формалина (при соотношении формальдегида и меламина около 4 : 1) с последующим нагреванием смеси, чтобы в некоторой степени прошла конденсация. Таким образом получают смолу, содержащую тетраметилолмеламин, у которого примерно каждая восьмая метилольная группа алкилирована присутствующим в формалиновом растворе метанолом:



Эти смолы обеспечивают очень высокие скорости отверждения водоразбавляемых композиций. Однако высокая реакционная способность такой меламиноформальдегидной смолы, обусловленная большим содержанием свободных метилольных групп и низким соотношением формальдегида и меламина, приводит к недостаточной стабильности лакокрасочного материала при хранении: в результате самоконденсации меламиноформальдегидной смолы часто происходит выпадение осадка. Для повышения стабильности водных растворов меламиноформальдегидных смол свободные метилольные группы превращают в простые эфирные, а для сохранения водорастворимости в состав смолы вводят гидрофильные группы.

Многоатомные спирты образуют растворимые в воде меламиноформальдегидные простые моноэфиры, которые имеют малую скорость отверждения, поскольку свободные гидроксильные группы в многоатомных спиртах менее реакционноспособны, чем метилольные группы. Кроме того, процесс обменного алкилирования также протекает медленно из-за того, что выделяющийся в ходе реакции многоатомный спирт малолетуч. Структура смолы при использовании в качестве многоатомного спирта этиленгликоля имеет следующий вид:



Для получения водорастворимых меламиновых смол были синтезированы алкоксиспирты. Однако эти смолы также относительно мало реакционноспособны, как и меламиноформальдегидные, модифицированные многоатомными спиртами.

Более стабильные водные растворы высокореакционноспособных меламиновых смол могут быть получены при увеличении соотношения формальдегида и меламина до 6 : 1, в итоге в структуре смолы у аминных групп не остается активных атомов водорода. Образующийся при этом гексаметилолмеламин О-алкилируют метиловым спиртом. Полученная смола остается водорастворимой (в присутствии небольших количеств спирта) благодаря короткой алкильной цепи метилового спирта. Подбирая соответствующие условия реакции, добиваются доминирования процесса О-алкилирования над конденсацией. При этом может быть получен даже почти чистый мономерный гексаметоксиметилмеламин – кристаллическое вещество.

Другие промышленные типы таких смол получают частичной конденсацией гексаметоксиметилмеламина, в результате которой он превращается из твердого вещества в вязкую жидкость.

Повышенная растворимость метоксиметилмеламинов по сравнению с метилольными соединениями является, по-видимому, результатом отсутствия сильных межмолекулярных водородных связей, которые существуют в смолах со свободными метилольными группами.

Для получения различных материалов представляют также интерес конденсационные полимеры формальдегида с другими триазидами, например производными меламина и гуанамина. Так, при отверждении смесей таких полимеров с алкидными смолами получают глянцевые покрытия со значительно лучшей стойкостью к растворам щелочей и моющих средств по сравнению с покрытиями на основе меламиновых смол. Атмосферостойкость покрытий на основе триазиновых смол обычно хуже, чем покрытий на основе меламиновых смол.

10.5. Модифицирующие компоненты меламиноформальдегидных смол

Для получения лакокрасочных материалов меламиноформальдегидные смолы (МФС) используют преимущественно в сочетании с гидроксилсодержащими пленкообразователями, главным образом алкидными смолами, насыщенными полиэфирами, полиакрилатами. Эпоксидные смолы и некоторые виниловые полимеры применяют реже.

10.5.1. Алкидные смолы

Алкидные пленкообразователи – традиционные материалы, часто используемые в лакокрасочной промышленности для окраски транспортных средств, как в сочетании с другими пленкообразователями, так и самостоятельно. То, что алкидные лаки занимают ведущее место в ассортименте пленкообразователей для лакокрасочных материалов, обусловлено, прежде всего, удачным сочетанием комплекса свойств алкидных материалов (атмосферостойкость, блеск, эластичность, отличная смачиваемость подложки и пигментов, совместимость со многими пленкообразователями) с наличием развитой базы сырья для их выпуска. В частности, в России и Беларуси созданы мощные производства полиспиртов (глицерин, пентаэритрит), фталевого ангидрида, жирных кислот таллового масла и дистиллированного таллового масла. Последние представляют собой побочные продукты производства целлюлозы и являются единственными полноценными заменителями полувысыхающих растительных масел, таких как подсолнечное и соевое. Кроме того, для синтеза алкидных олигомеров применяют растительные масла – воспроизводимый вид сырья, ежегодно выпускаемый из нового урожая семян, в отличие от сырья нефтяного происхождения. В то же время по выпуску акриловых мономеров и изоцианатов Россия и Беларусь существенно отстают от развитых стран, что сдерживает развитие производства и, соответственно, использование пленкообразователей на их основе в лакокрасочной промышленности.

Основной особенностью алкидных олигомеров является многообразие функциональных групп в их составе, что позволяет производить модификацию этих пленкообразователей физическими и химическими методами. Один из путей физической модификации алкидов – применение их в смеси с аминосмолами.

Алкидные пленкообразователи, олигоэфиры, полиакрилаты, содержащие функциональные группы (гидроксильные и карбоксильные), способны относительно легко реагировать с метилольными и алкоксиметилольными группами меламиноформальдегидных олигомеров (МФО), хорошо совмещаются с МФО, позволяя получать современные лакокрасочные материалы с широким диапазоном температур отверждения и комплексом ценных физико-механических свойств формируемых термореактивных покрытий. Физико-механические свойства покрытий из таких материалов определяются строением трехмерной сетки, которая в значительной степени зависит от характера и глубины протекания химических реакций.

В сочетании с МФС используют относительно низкомолекулярные типы алкидов с жирностью 25–50% (по массе), гидроксильным числом 50–150 мг КОН/г и кислотным числом 10–20 мг КОН/г. При горячей сушке гидроксильные группы алкидной смолы взаимодействуют с метилольными или метилолэфирными группами МФС.

Для модификации МФС применяют главным образом алкидные смолы на основе ненасыщенных жирных кислот (в основном синтетических жирных кислот). Именно они обеспечивают получение алкидов, не изменяющих цвет покрытий. Модификация МФС алкидами удобна по ряду причин: их взаимной совместимости, растворимости в общих для обеих смол растворителях, хорошему смачиванию подложки и пигментов. МФО способствует высокому наполнению лакокрасочных материалов и хорошему блеску получаемых покрытий. Алкидные смолы этого типа растворимы в ароматических углеводородах и сложных эфирах, совместимы со спиртами, чаще всего их поставляют в виде растворов в ароматических углеводородах, но они могут также содержать небольшие количества спиртов, сложных эфиров или эфиров гликолей.

Покрытия, полученные из смесей алкидной и меламиноформальдегидной смол, обладают достаточно высокой твердостью и эластичностью. Они устойчивы к действию растворителей, проявляют высокую атмосферостойкость. Из материалов горячей сушки по показателям химической стойкости и атмосферостойкости с ними могут конкурировать лишь полиуретановые материалы.

Алкидные смолы на основе кислот касторового и соевого масел в сочетании с мочевиноформальдегидными смолами часто используют для получения грунтовок и шпатлевок горячей сушки. Такие материалы обладают рядом ценных эксплуатационных свойств:

высокой стойкостью к действию растворителей, твердостью и абразивостойкостью, а также в зависимости от выбранной жирной кислоты – хорошей смачиваемостью подложки и удовлетворительной эластичностью. Для получения высоконаполненных абразивостойких покрытий с хорошей адгезией необходим правильный выбор пигмента. Грунтовки часто содержат цветные пигменты, при этом нередко удается достичь высокого наполнения.

Сочетание алкидных смол, модифицированных насыщенными жирными кислотами, с меламиноформальдегидными смолами составляет основу автомобильных материалов для получения классических глянцевых покрытий горячей сушки в Европе и России. Эмали отличаются хорошей растекаемостью, высокой наполняемостью пигментами, стабильностью цвета и высоким блеском покрытий. Для достижения таких свойств выбирают алкидные смолы, содержащие длинноцепные жирные кислоты. Однако в данном случае возможно снижение стойкости покрытий к пожелтению, особенно при перегреве.

Для материалов горячей сушки на основе алкидных и меламиноформальдегидных смол, отверждающихся при невысоких температурах (до 80°C), оправдано использование алкидных смол, модифицированных жирными кислотами касторового масла. Это позволяет получить покрытия с хорошей химической стойкостью даже при низких температурах сушки.

10.5.2. Насыщенные полиэфиры

В большинстве случаев для модификации МФС применяют полиэфиры с относительно низкой молекулярной массой, гидроксильным числом 80–150 мг КОН/г, кислотным числом 5–25 мг КОН/г. Их комбинации с МФС обеспечивают при горячей сушке получение покрытий с высокой твердостью и эластичностью. Такие смеси используют при получении шпатлевок, лаков для защиты жестяной тары, а также для окрашивания пластмасс. Сочетания насыщенных полиэфиров и меламиноформальдегидных смол также широко применяют для получения эмалей горячей сушки. Покрытия на их основе обладают достаточно высокой атмосферостойкостью, что, однако, зависит от строения полиэфира. Присутствие ароматических звеньев, например изофталевой кислоты, снижает атмосферостойкость покрытий, а алифатические и циклоалифатические звенья, напротив, способствуют ее увеличению.

Особый класс насыщенных полиэфиров – высокомолекулярные линейные полиэферы на основе ароматических поликарбоновых кислот и относительно короткоцепных диолов. По своей структуре они похожи на полиэферы для производства пластмасс и стеклопластиков, однако имеют более высокую среднюю молекулярную массу. Несмотря на низкое содержание реакционноспособных групп (гидроксильное число – примерно 5 мг КОН/г), в комбинации с меламиноформальдегидными смолами они образуют отвержденные покрытия с очень высокой твердостью и химической стойкостью, прежде всего, к действию растворителей. Кроме того, благодаря хорошей эластичности их применяют при окрашивании жести в производстве металлических банок.

10.5.3. Акриловые смолы

Для модификации МФС используют смолы, содержащие как гидроксильные, так и карбоксильные группы, получаемые путем взаимодействия акриловой и метакриловой кислот и их эфиров с последующей этерификацией моноспиртами или моноэфирами диолов. Смолы могут также содержать другие мономеры, легко вступающие в реакции сополимеризации, например стирол. Этот мономер способствует повышению твердости и блеска покрытий, однако снижает атмосферостойкость покрытий горячей сушки.

Акриловые смолы различаются по молекулярной массе и молекулярно-массовому распределению, гидроксильному числу, типу гидроксильных групп, кислотному числу и мономерному составу. Последний играет наиболее важную роль, так как определяет растворимость смолы, ее реакционную способность и, соответственно, твердость, эластичность и эксплуатационные свойства покрытий. Акриловые смолы, содержащие мономеры с короткими сложноэфирными цепями (высокая температура стеклования $T_{ст}$) образуют пленки с высокой твердостью, но имеют худшую растворимость и совместимость с МФС. Смолы с длинными боковыми цепями (низкая температура стеклования) обладают хорошей растворимостью и совместимостью: они формируют пленки с высокой эластичностью. Смолы с высоким содержанием эфиров метакриловой кислоты образуют более вязкие растворы, а получаемые на их основе покрытия имеют большую твердость и жесткость.

Молекулярная масса и молекулярно-массовое распределение существенно влияют на вязкость и тем самым на содержание нелетучих

веществ в лакокрасочном материале. Количество гидроксильных групп (первичных или вторичных) определяет реакционную способность акриловых смол и оказывает каталитическое воздействие на реакцию с МФС. МФС в сочетании с акриловыми смолами быстрее отверждаются и образуют покрытия с хорошей механической прочностью, химической и атмосферной стойкостью. Такие сочетания смол предпочтительны в производстве лакокрасочных материалов горячей сушки, применяемых в автомобильной промышленности.

Все вышеописанные смолы: алкидные, полиэфирные и акриловые – из-за наличия реакционноспособных групп в разных сочетаниях с МФС позволяют существенно варьировать свойства покрытий. Алкидные смолы обеспечивают лучшее смачивание пигментов и подложки, улучшают растекание, повышают степень наполнения составов и блеск покрытий. Предпочтительное их применение – получение пигментированных материалов горячей сушки, главным образом для атмосферостойких покрытий. Комбинации МФС с алкидами с низким содержанием жирных кислот с длинными цепями используют для изготовления грунтовок горячей сушки.

Смеси полиэфиров с МФС обеспечивают хорошее сочетание твердости, эластичности и химической стойкости получаемых покрытий. Их применяют для изготовления грунтовок горячей сушки, образующих покрытия с высокой механической стойкостью (например, антигравийные), а также лаков по жести и эмалей для окраски металлических емкостей и других промышленных изделий и объектов.

Акриловые смолы обеспечивают МФС повышенную скорость отверждения, а также получение покрытий с высокой адгезией, хорошей атмосферной и химической стойкостью. В Европе их используют для изготовления широкого ассортимента лакокрасочных материалов горячей сушки промышленного назначения, прежде всего эмалей для окраски автомобилей.

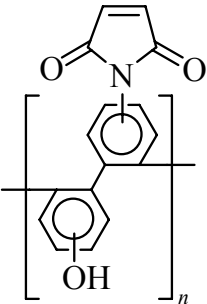
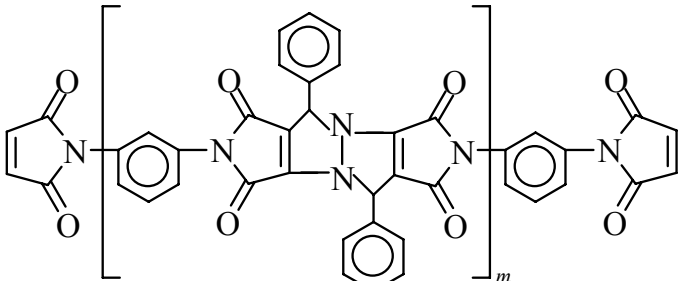
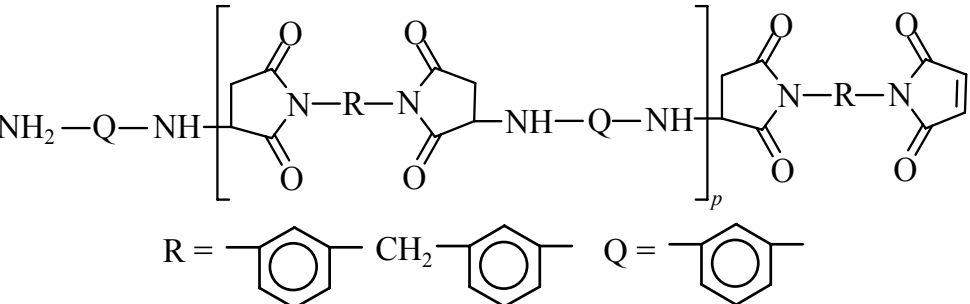
10.5.4. Имидосодержащие олигомеры

Перспективными модификаторами промышленно производимых меламиноалкидных полимеров являются имидосодержащие полимеры и олигомеры. Их применение в ряде случаев позволяет существенно улучшить свойства формируемых покрытий горячего отверждения. Так, при модификации промышленно производимого меламиноалкидного лака (марка МЛ-0136), который представляет

собой раствор глицеринового полиэфира фталевой кислоты, модифицированного касторовым маслом, с добавлением высокобутанолизированной МФС, реакционноспособными имидосодержащими олигомерами, установлена их хорошая совместимость с растворами представленных в табл. 10.1 олигомерных соединений (композиции не расслаиваются при продолжительном хранении и хорошо формируются в пленки).

Таблица 10.1

Имидосодержащие олигомерные модификаторы

Модификатор	Меламино-алкидный лак	Алкидный олигомер
Олигоимидогидроксибензил (ОМИГФ) 	+	+
Олигоимид на основе бензальзина и <i>m</i> -фенилен-бис-малеинимида (ОИ) 	+	-
Полиимидамин (ПИИА) на основе <i>N,N'</i> -дифенилметан-бис-малеинимида и <i>m</i> -фенилендиамина 	+	-

Найденные расчетным путем значения параметра растворимости Гильдебранда для вышеуказанных имидосодержащих олигомеров и алкидной и меламиноформальдегидной смол (табл. 10.2) незначительно отличаются друг от друга, что свидетельствует о термодинамической совместимости меламиноформальдегидной и алкидной смол со всеми имидосодержащими олигомерами и обеспечивает возможность их использования в качестве модифицирующих добавок.

Таблица 10.2

Параметры растворимости полимеров и модификаторов

Исследуемое вещество	Параметр растворимости, $(\text{Дж}/\text{м}^3)^{1/2}$
Алкидный олигомер	19,8
МФО	24,0–26,0
ПМИА	20,6
ОИ	20,5
ОМИГФ	20,7

Примечание. Для алкида средней жирности общий параметр растворимости составляет $19,8 (\text{Дж}/\text{м}^3)^{1/2}$; в состав меламиноалкидных лаков входит меламиноформальдегидная смола марки К-421-02, общий параметр растворимости которой находится в диапазоне $24,0\text{--}26,0 (\text{Дж}/\text{м}^3)^{1/2}$.

Основные свойства имидосодержащих меламиноалкидных лаковых покрытий, модифицированных ПМИА, ОИ и ОМИГФ, представлены в табл. 10.3, из которой видно, что твердость всех образцов покрытий из лака МЛ-0136, модифицированного олигомерами, указанными в табл. 10.1, увеличивается примерно в 2 раза по сравнению с покрытием из немодифицированного лака. Прочность при ударе также возрастает приблизительно в 2 раза. Введение имидосодержащих модификаторов в определенной концентрации обеспечило достижение максимального балла по адгезии, определенной методом решетчатых надрезов. Метод по определению эластичности покрытий при изгибе не позволил зафиксировать разницы между модифицированными и немодифицированными образцами – все образцы лаковых покрытий характеризуются высокой эластичностью. Покрытия не растрескиваются и не отслаиваются от подложек при перегибе их через стержень диаметром 1 мм.

На рис. 10.1 представлены экспериментальные данные, полученные при изучении кинетики отверждения покрытий, сформированных из немодифицированной смолы и из композиций путем измерения их относительной твердости в процессе отверждения при температуре 130°C .

Таблица 10.3

Основные свойства немодифицированных и модифицированных олигомерными имидосодержащими модификаторами меламиналкидных покрытий, отвержденных при 130°C в течение 30 мин

Состав композиции	Твердость пленки, отн. ед.	Прочность при ударе, кгс · см	Адгезия к стали, балл	Эластичность, мм
Немодифицированный лак МЛ-0136	0,31	40	1	1
МЛ-0136 + 0,5% ПМИА	0,38	50	1	1
МЛ-0136 + 1% ПМИА	0,40	55	1	1
МЛ-0136 + 2% ПМИА	0,45	60	1	1
МЛ-0136 + 3% ПМИА	0,48	60	0	1
МЛ-0136 + 5% ПМИА	0,50	65	0	1
МЛ-0136 + 0,5% ОИ	0,38	60	1	1
МЛ-0136 + 1% ОИ	0,40	65	0	1
МЛ-0136 + 2% ОИ	0,45	70	0	1
МЛ-0136 + 3% ОИ	0,48	70	0	1
МЛ-0136 + 5% ОИ	0,52	85	0	1
МЛ-0136 + 0,1% ОМИГФ	0,59	50	0	1
МЛ-0136 + 0,3% ОМИГФ	0,62	50	0	1
МЛ-0136 + 0,5% ОМИГФ	0,65	55	0	1
МЛ-0136 + 0,7% ОМИГФ	0,67	55	0	1
МЛ-0136 + 1,0% ОМИГФ	0,68	60	0	1

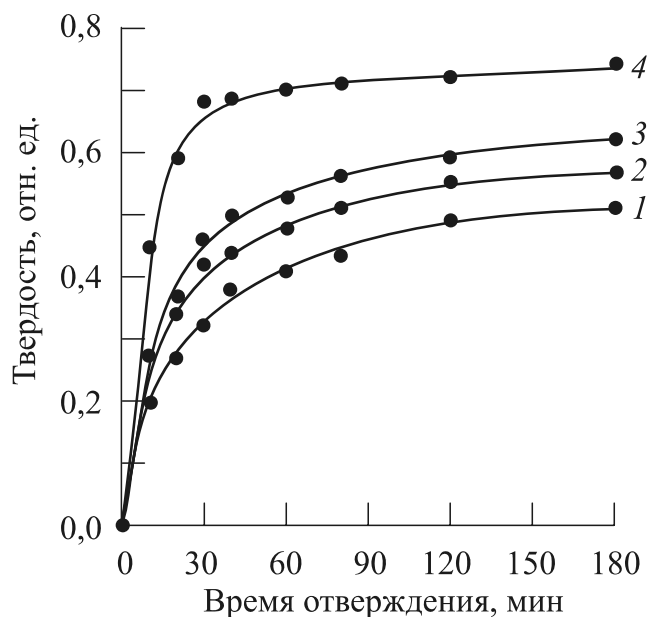


Рис. 10.1. Кинетика отверждения лака МЛ-0136, модифицированного имидосодержащими олигомерами:
 1 – без модификатора; 2 – ПМИА (3 мас. %);
 3 – ОИ (3 мас. %); 4 – ОМИГФ (1 мас. %)

Как показано на рис. 10.1, твердость покрытий для модифицированных образцов при одинаковом времени отверждения существенно выше по сравнению с немодифицированным. Полученные данные свидетельствуют о том, что скорость отверждения немодифицированного лака МЛ-0136 значительно ниже, чем у образцов, модифицированных всеми предложенными олигомерами. Причем относительная твердость покрытия возрастает в ряду: МЛ-0136 < МЛ-0136 + ПМИА < МЛ-0136 + ОИ < МЛ-0136 + ОМИГФ.

Методом ИК-спектроскопии доказано, что при высокотемпературном отверждении меламиноалкидной смолы в присутствии имидосодержащих модификаторов структурирование полимерного покрытия происходит с участием двойных малеинимидных связей олигомеров. По-видимому, это связано с тем, что двойная связь в малеинимидных группах модификаторов, являясь электронодефицитной, благодаря соседству с карбонильными группами, может раскрываться при повышенной температуре, взаимодействуя с группами $>NH$, $-NH_2$ МФО с образованием пространственной полимерной структуры. Косвенно это предположение подтверждается и тем, что твердость покрытий, модифицированных ОМИГФ, имеющим реакционноспособные двойные связи в каждом элементарном звене, в отличие от других олигомеров, у которых эти фрагменты содержатся только в концевых группах, выше по сравнению с покрытиями, модифицированными ОИ и ПМИА.

Электронно-микроскопические снимки (увеличение в 1000 раз) показывают, что поверхность модифицированной ОМИГФ пленки (рис. 10.2, в), снятая с внешней стороны, является более ровной и гладкой по сравнению с покрытиями из немодифицированного меламиноалкидного лака (рис. 10.2, а). На микрофотографиях, снятых с внутренней поверхности пленок, четко видны кристаллы неорганической природы, вросшие в поверхность покрытия. Это, по всей вероятности, продукты коррозии – оксиды и гидроксиды железа. Заметно, что поверхность меламиноалкидной пленки, которая была получена нанесением модифицированной композиции на олигомерный подслоя, заполнена кристаллами неравномерно, имеются участки чистого покрытия (рис. 10.2, г). При этом размер кристаллов достигает 6–9 мкм. В случае же нанесения немодифицированного меламиноалкидного покрытия непосредственно на металлическую пластину видны кристаллы другой формы, плотно покрывающие поверхность пленки (рис. 10.2, б).

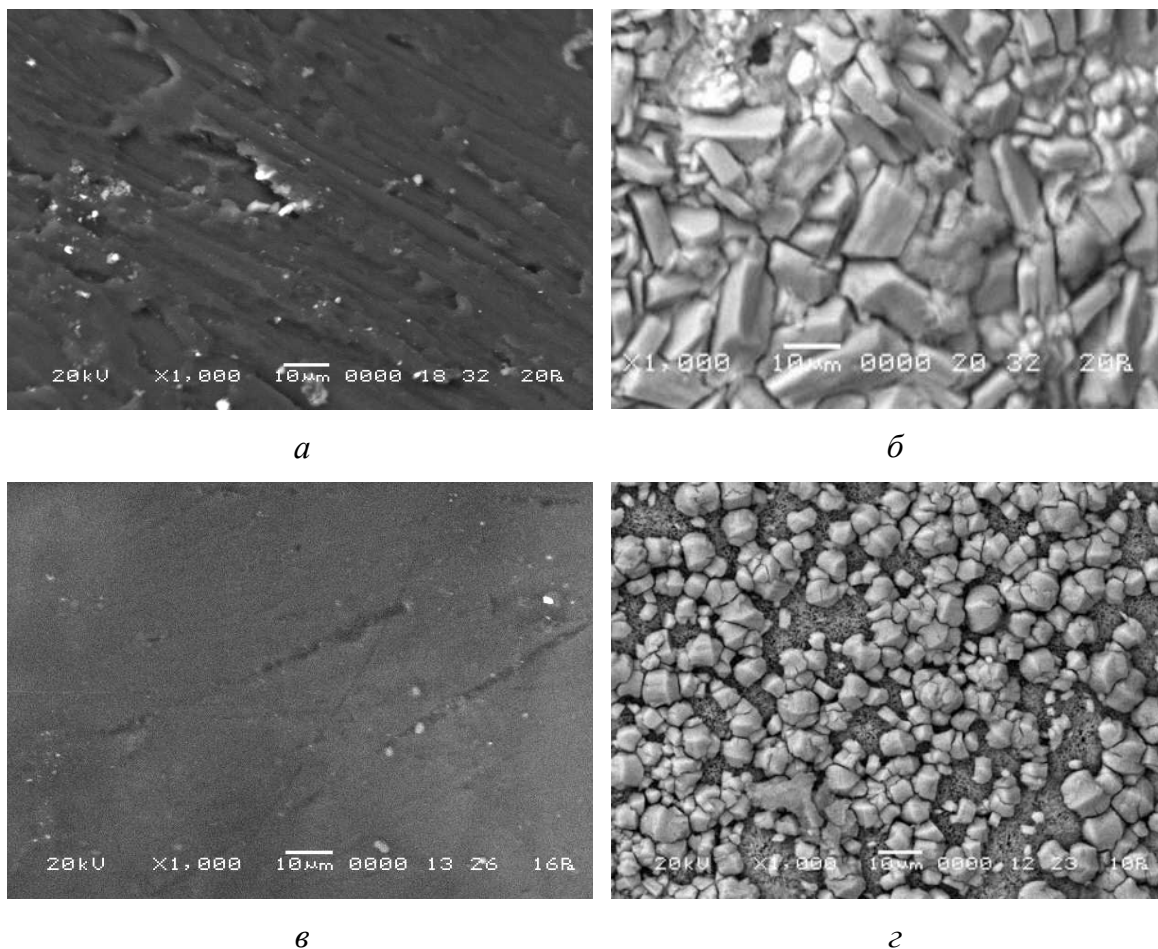


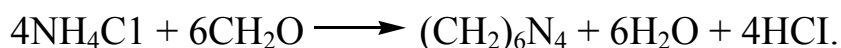
Рис. 10.2. Электронно-микроскопические изображения меламиноалкидного покрытия (увеличение в 1000 раз):
а, в – внешняя сторона покрытия; *б, г* – внутренняя сторона покрытия;
а, б – покрытие из немодифицированного лака МЛ-0136;
в, г – покрытие из МЛ-0136, модифицированного 1 мас. % ОМИГФ,
нанесенного на олигомерный подслоя

При таком способе формирования покрытия увеличивается и средний размер кристаллов, достигая 15–20 мкм при одинаковом времени воздействия водной среды на образцы. Это, по-видимому, можно объяснить тем, что ионы металла, которые мигрируют с подложки в полимерный слой, являются центрами роста подпленочной коррозии. Таким образом, использование имидосодержащего олигомера, имеющего в своем строении имидные фрагменты, функциональные группы, а также двойные связи в малеинимидных циклах, обеспечивающие улучшение адгезионных характеристик покрытия, замедляет процесс образования подпленочной коррозии на стальных субстратах.

10.6. Применение амидоформальдегидных смол

Мочевиноформальдегидные (МФС) и меламиноформальдегидные (МЛФС) смолы широко используются для изготовления клеев. По внешнему виду они могут быть пастообразными, вязкими (сиропообразными) или твердыми (порошками). Применяются смолы как холодного, так и горячего отверждения.

Добавлением катализаторов можно снизить температуру отверждения смолы или получить клеи холодного отверждения. Катализаторами служат аммониевые соли сильных кислот (например, хлорид аммония) и некоторые кислоты (муравьиная, щавелевая, нефтяные сульфокислоты). В растворах смол соли этих кислот реагируют со свободным формальдегидом, освобождая соответствующую сильную кислоту:



Это приводит к снижению рН клея, что ускоряет конденсацию и отверждение. Особенно быстро смола отверждается при $\text{pH} < 3$.

Лаки и эмали. Применение МФС и МЛФС для лаков, как отмечено выше, становится возможным после их модификации, которая осуществляется двумя путями:

- этерификацией метилольных производных спиртами (бутиловым, гексиловым, октиловым и др.);
- совмещением этерифицированных смол с другими смолами (полиэфирными, эпоксидными) и маслами (касторовым и др.).

Модифицированные смолы пригодны для изготовления лаков горячей и холодной (воздушной) сушки, эмалей и пропиточных растворов для получения слоистых пластиков с повышенными водостойкостью и эластичностью. Покрываются из таких смол обладают большой твердостью, хорошим глянцем, эластичностью, бензо- и маслостойкостью, красивым внешним видом. На поверхность изделий лаки и краски наносят распылением, окунанием или обливом.

Обработка бумаги и ткани. Бумага, обработанная водными растворами МФС и МЛФС, приобретает повышенную прочность в мокром состоянии. Для придания несминаемости тканям из искусственного шелка, льна, шерсти, хлопка и смешанных волокон (хлопка

и вискозного волокна) их пропитывают 8–10%-ным водным раствором диметилломочевины с последующей конденсацией ее на волокне при пропуске через горячие каландры.

Связующее. Из древесных отходов, обработанных МФС, могут быть изготовлены плиты для полов, спинки и сиденья для стульев, дверные и оконные переплеты и другие изделия. Для изделий, внешний вид которых имеет первостепенное значение, применяются тонкоизмельченные древесные отходы.

Твердый бензин представляет собой брикеты, содержащие до 95 мас. % жидкого горючего и 5 мас. % смеси МФС с казеином и ПВС. Все компоненты после растворения образуют раствор, который смешивают с бензином, и получают эмульсию на установках периодического или непрерывного действия. Эмульсия при добавлении отвердителей (например, смеси формальдегида и щавелевой кислоты) способна отверждаться и принимать форму сосуда, в который она налита. После сушки от воды брикеты представляют собой твердое топливо, находящее применение в технике и в быту.

10.7. Свойства и применение пресс-порошков

Пресс-порошки на основе МФС и МЛФС, наполненные сульфитной целлюлозой и окрашенные в различные цвета (в том числе и светлых тонов), используются для изготовления пресс-изделий. Они обладают высокой поверхностной твердостью, дугостойкостью, хорошими физико-механическими свойствами, стойкостью к действию слабых кислот и щелочей, смазочных масел, спирта, ацетона, бензола, керосина и других растворителей; сильные кислоты и щелочи разрушают аминопласты.

Свойства аминопластов мало изменяются при температурах от –20 до 100°C. Допускается кратковременное нагревание прессованных изделий на основе МФС до 120°C. В условиях же длительного воздействия тепла изделия могут применяться при температурах до 75°C. Высокие температуры вызывают постепенное изменение цвета и приводят к снижению прочности изделий. Введение минерального наполнителя позволяет использовать изделия до температуры 150–210°C.

Пресс-порошки на основе МФС прессуют в изделия при 135–145°C, а пресс-порошки на основе МЛФС – при 150–160°C и давлении 25–45 МПа. Выдержка при прессовании составляет 60–120 с на 1 мм толщины изделия в зависимости от марки материала. Более низкая температура прессования (140°C) возможна лишь при предварительном высокочастотном нагревании таблетированного материала при 100–110°C.

Из пресс-порошков на основе МФС выпускают детали электроосветительного оборудования (колпаки и абажуры для ламп, зажимы, изоляторы, ролики, кнопки, штепсели, выключатели и т. п.), корпуса и трубки телефонов, корпуса транзисторных радиоприемников, детали телевизоров и бытовых электрических приборов, ручки микрометрических винтов для микроскопов, украшения на радиаторах автомобилей, изделия широкого потребления (коробки, вазы, пресс-папье, пуговицы, оправы для очков и т. п.). Пресс-порошки на основе МЛФС применяются для изготовления посуды, выдерживающей действие кипящей воды, и электротехнических деталей с высокой дугостойкостью (приборы зажигания, выключатели, детали магнитофонов и телефонов).

Изделия из мочевиномеламиноформальдегидных (ММФС) пресс-порошков обладают более высокой водо- и теплостойкостью, повышенной механической прочностью по сравнению с изделиями из мочевиноформальдегидных пресс-порошков.

Теплостойкий (не менее 190°C) и устойчивый в тропических условиях материал изготавливается на основе меламиноформальдегидной и кремнийорганической смол и асбеста. Пресс-порошок прессуется в изделия (в частности, дугогасительные камеры) при 150–170°C и удельном давлении 30–50 МПа, длительность термообработки составляет 3–6 ч при 145–160°C.

10.8. Свойства и применение слоистых пластиков

Декоративный слоистый пластик выпускают длиной от 1000 до 3000 мм, шириной от 600 до 1600 мм, толщиной от 1 до 4 мм. Его можно получить окрашенным во все цвета с блестящей или матовой поверхностью, с поверхностью, имитирующей ценные породы дерева

или камня (дуб, орех, карельскую березу, малахит, мрамор и др.). Этот материал ярок и красив, теплостоек, долговечен, прочен и гигиеничен.

Материал не подвержен действию слабых кислот и щелочей, масел, жиров и растворителей, плохо горит, но в условиях повышенной влажности склонен к короблению.

Тонкие листы применяются для отделки квартир, административных зданий, магазинов, врачебных кабинетов, кают пароходов, купе железнодорожных вагонов, салонов самолетов и автобусов, для изготовления мебели, корпусов радиоприемников и телевизоров, частей музыкальных инструментов, а также для запрессовки чертежей, планов, схем, географических карт, таблиц, картин, портретов и т. п.

В последние годы в качестве облицовочного материала используется декоративная фанера. Она представляет собой слоистый материал из листов березового шпона, покрытый с одной стороны декоративной бумагой, которая пропитана МЛФС. Декоративную фанеру получают одновременным прессованием пакета, который собран из листов бумаги, пропитанной МЛФС, и листов шпона, пропитанных водорастворимой ФФС. Прессование осуществляется при 140°C и давлении 5–6 МПа. Декоративная фанера применяется для отделки стен помещений и в производстве мебели.

Материалы на основе ММФС и стеклоткани, спрессованные при 120–130°C и давлении 10–14 МПа, используются при изготовлении строительных деталей: панелей, дверей, оконных переплетов, перекрытий, потолков, сборных домиков и сельскохозяйственных построек. Другой тип слоистых материалов на основе этерифицированной бутиловым спиртом МФС и стеклянного наполнителя пригоден для изготовления кровли, труб для нефтяной промышленности и различных крупногабаритных изделий.

Стеклотекстолит, состоящий из 15 слоев ткани, имеет разрушающее напряжение при растяжении 200–210 МПа. Он не трескивается даже при напряжении 10 000 В и не деформируется при нагревании до 150–200°C. Но механические и диэлектрические свойства стеклотекстолита изменяются после 24 ч пребывания в воде: механические свойства снижаются на 25–30%, а диэлектрические – на 50%. Стеклопластики в виде листов или изделий сложной формы могут быть приготовлены прессованием при давлении 1,0–1,5 МПа.

Повышение механических свойств стеклопластиков на основе меламиновой смолы достигается применением стеклоткани, обработанной специальным кремнийорганическим соединением. Можно получить стеклотекстолиты с разрушающим напряжением при изгибе в сухом и мокром состояниях 450–500 МПа.

10.9. Свойства и применение мочевиноформальдегидного пенопласта (мипоры)

Мипора характеризуется следующими основными свойствами, представленными в табл. 10.4.

Таблица 10.4

Основные свойства мипоры

Показатель	Значение
Кажущаяся плотность, кг/м ³	10–20
Разрушающее напряжение при сжатии, МПа	0,025–0,05
Влажность, %, не более	12
Коэффициент теплопроводности, Вт/(м · °С)	0,024–0,033

Мипора недостаточно устойчива к кислым и щелочным средам и легко впитывает влагу, поэтому ее следует защищать водонепроницаемой пленкой из полиэтилена, поликапролактама, целлофана и пр. Мипора – хрупкий материал.

Широкое применение мипоры в качестве тепло- и звукоизоляционного материала определяется ее основными достоинствами: легкостью (она более чем в 10 раз легче пробки), небольшой теплопроводностью (в 2 раза меньше, чем у пробки) и стойкостью к горению при добавлении однозамещенного фосфата аммония (при 200°С обугливается, но не загорается).

Мипора является ценным материалом для изоляции холодильных установок, хранилищ и сосудов для жидкого кислорода, пассажирских вагонов, автобусов, судов, для заполнения пустотелых стен производственных зданий, мастерских, складов.

Благодаря сильному поглощению звука, особенно в области от средних до высоких частот, мипора применяется при строительстве театров, кинотеатров, домов культуры, радиостудий, аудиторий и жилых зданий в качестве звукоизоляционных прокладок.

10.10. Сведения по технике безопасности при производстве амидо- и аминокформальдегидных смол

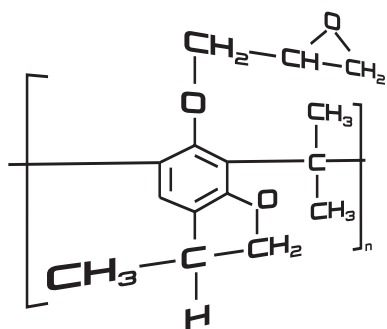
Токсические свойства аминокформальдегидных олигомеров и полимеров определяются наличием в них свободных мономеров, а также некоторых компонентов, входящих в состав композиций.

Анилин – сильный яд, особенно опасный при попадании на кожу и при вдыхании его паров. В результате отравления анилином оксигемоглобин превращается в метгемоглобин, что проявляется в кислородном голодании (синюшность, головная боль, головокружение, сердечно-сосудистая недостаточность, иногда потеря сознания, а в тяжелых случаях – психические расстройства). Хроническое отравление приводит к повышению артериального давления, замедлению пульса, анемии, расстройству пищеварения, желтушности, заболеванию печени и почек.

Предельно допустимая концентрация анилина в воздухе производственных помещений составляет 3 мг/м^3 .

Сами аминокформальдегидные олигомеры и полимеры малотоксичны. При контакте с ними в процессе изготовления и переработки возможны дерматиты и конъюнктивиты, вызываемые формальдегидом, который выделяется при отверждении олигомеров. Опыты на животных показали возможность функциональных изменений нервной системы под влиянием пыли аминокпластов; она же может быть причиной развития в легких процесса разрастания соединительной ткани. У рабочих, занятых в производстве пресс-порошков, возможно заболевание дыхательных путей, вызываемое раздражением слизистой оболочки носа пылью аминокпластов и одновременно формальдегидом. Предельно допустимая концентрация пыли аминокформальдегидных пресс-порошков в воздухе производственных помещений составляет 6 мг/м^3 .

В ходе термоокислительной деструкции аминокпластов выделяются продукты, вызывающие раздражение слизистых оболочек глаз и верхних дыхательных путей. Токсичность этих продуктов значительно выше, чем каждого из компонентов, входящих в состав аминокпластов. При пиролизе меламинаформальдегидных полимеров среди летучих соединений обнаружены оксид углерода и цианистый водород.



Глава 11

ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА ЭПОКСИДНЫХ СМОЛ

Эпоксидные полимеры, олигомеры или мономеры содержат в молекулах не менее двух эпоксидных или глицидных групп, за счет которых происходит образование пространственного (сетчатого) полимера, а также и другие функциональные группы, чаще всего гидроксильные. Трехмерная структура в системе полимера формируется под влиянием таких веществ, как полиамины, поликарбоновые кислоты, их ангидриды, различные полимеры и олигомеры, катализаторы (третичные амины, металлоорганические соединения и др.), химически взаимодействующие с активными эпоксидными и гидроксильными группами эпоксидных соединений. Эпоксидные смолы выпускают периодическим и непрерывным методами в виде жидких, твердых и эмульсионных продуктов. Основными среди них являются ароматические эпоксидные смолы, синтезируемые на основе дифенилолпропана (ДФП) и эпихлоргидрина. Другими типами эпоксидных смол являются эпоксиноволачные, циклоалифатические и композиции эпоксидиановых смол с новолачными и резольными фенолоформальдегидными смолами (ФФС), ненасыщенными полиэфирами, фурановыми смолами, битумами и каучуками, поливинилацетатами, фторопластами, высокомолекулярными полиамидами, имидосодержащими соединениями, кремнийорганическими смолами.

Для отвержденных эпоксидных смол присущи высокие физико-механические свойства, хорошие диэлектрические показатели, химическая стойкость, отличная адгезия ко многим металлам, неорганическим и органическим материалам, водостойкость.

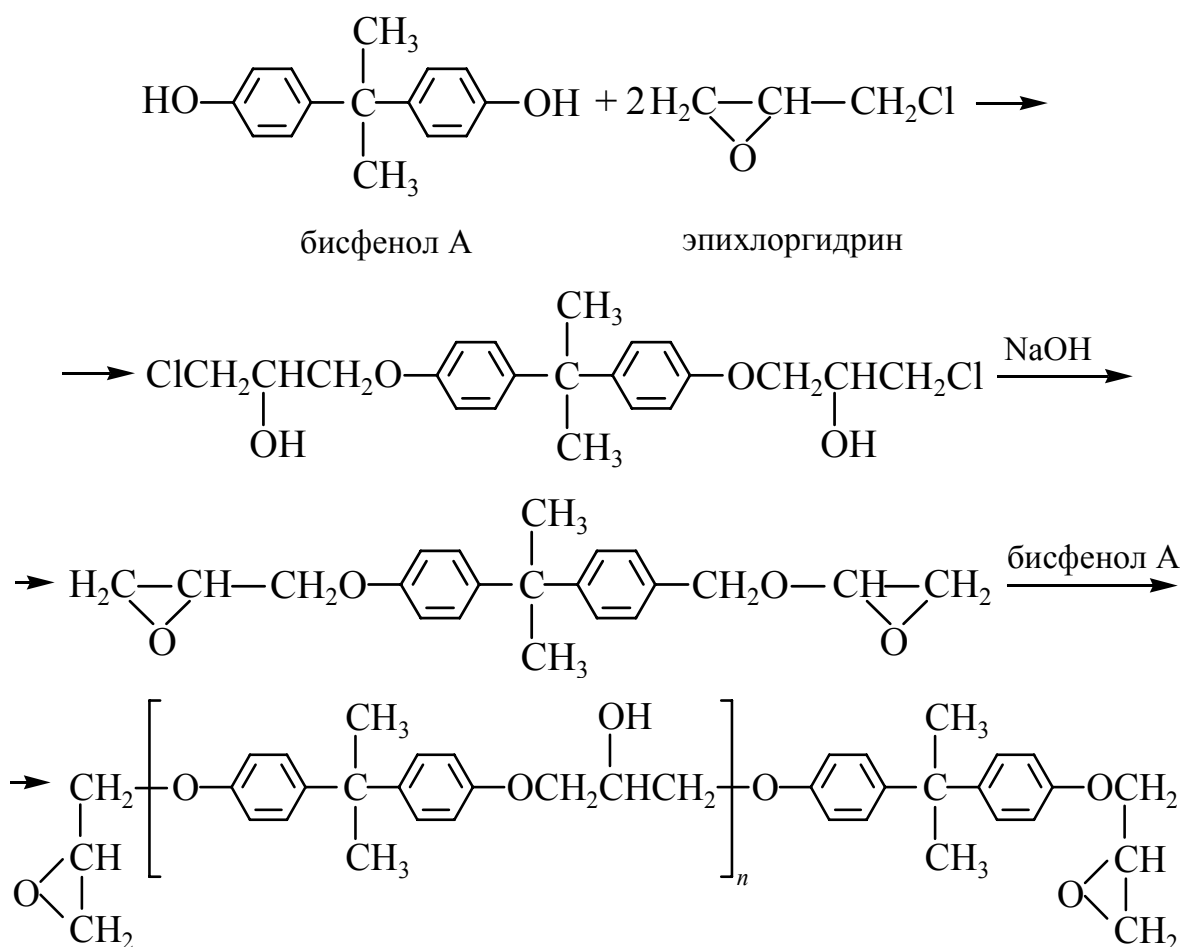
Несмотря на то, что объем производства эпоксидных смол составляет всего 0,5–1,5% от общего выпуска пластмасс, но значение их весьма существенно для многих отраслей промышленности.

В России производство эпоксидных смол находится на уровне передовых европейских государств. Они зарекомендовали себя

в качестве заливочных и пропиточных компаундов, покрытий и клеев, связующего для изготовления стеклопластиков, пресс-материалов. Они широко применяются в радиоэлектронике, электротехнике, судостроении, химической и лакокрасочной промышленности.

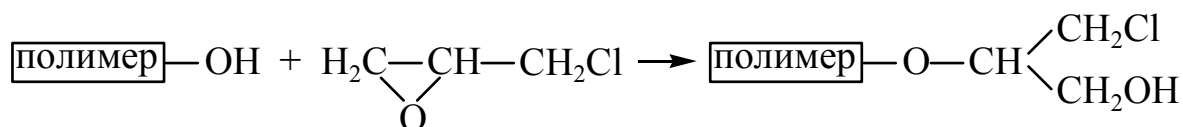
11.1. Синтез эпоксидных смол

Наиболее часто эпоксидные смолы получают конденсацией эпихлоргидрина с 4,4'-диоксидифенилметаном (дифенилолпропаном или бисфенолом А) в щелочной среде по следующей схеме:

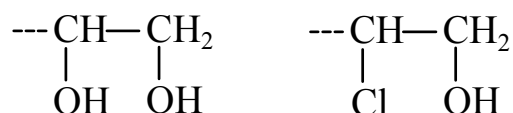


Вначале атом водорода гидроксильной группы бисфенола А присоединяется к эпоксидной группе эпихлоргидрина, а затем происходит отщепление хлористого водорода, в результате чего вновь образуются эпоксидные группы. Молекулярная масса полимера возрастает по причине реакции этих концевых эпоксидных групп с другими молекулами дифенилолпропана (бисфенол А).

Необходимо отметить, что с гидроксильными группами дифенилолпропана соединяется вторичный (а не первичный, как обычно) атом углерода молекулы эпихлоргидрина:

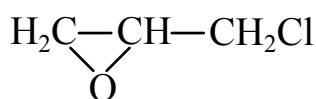


Причем атомы хлора не удаляются во время процесса дегидрохлорирования в присутствии гидроксида натрия. В эпоксидных смолах имеется также небольшое количество макромолекулярных цепей, содержащих гликолевые или хлоргидриновые структуры на концах макромолекул:

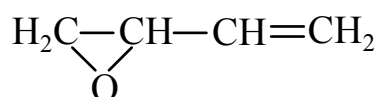


Таким образом, эпоксидные олигомеры с повышенной молекулярной массой ($n > 3$) представляют собой не линейные молекулы с эпоксидными группами по обоим концам, а цепи с разветвлениями. На концах некоторых цепей присутствуют не эпоксидные, а функциональные группы иной природы, и каждая молекула смолы содержит в среднем меньше двух эпоксидных групп.

Кроме бисфенола А для синтеза эпоксидных олигомеров можно использовать и другие фенольные производные – гидрохинон, резорцин, пирокатехин, новолаки, резолю. В качестве компонентов с эпоксигруппой для получения эпоксидов применяют:



эпихлоргидрин



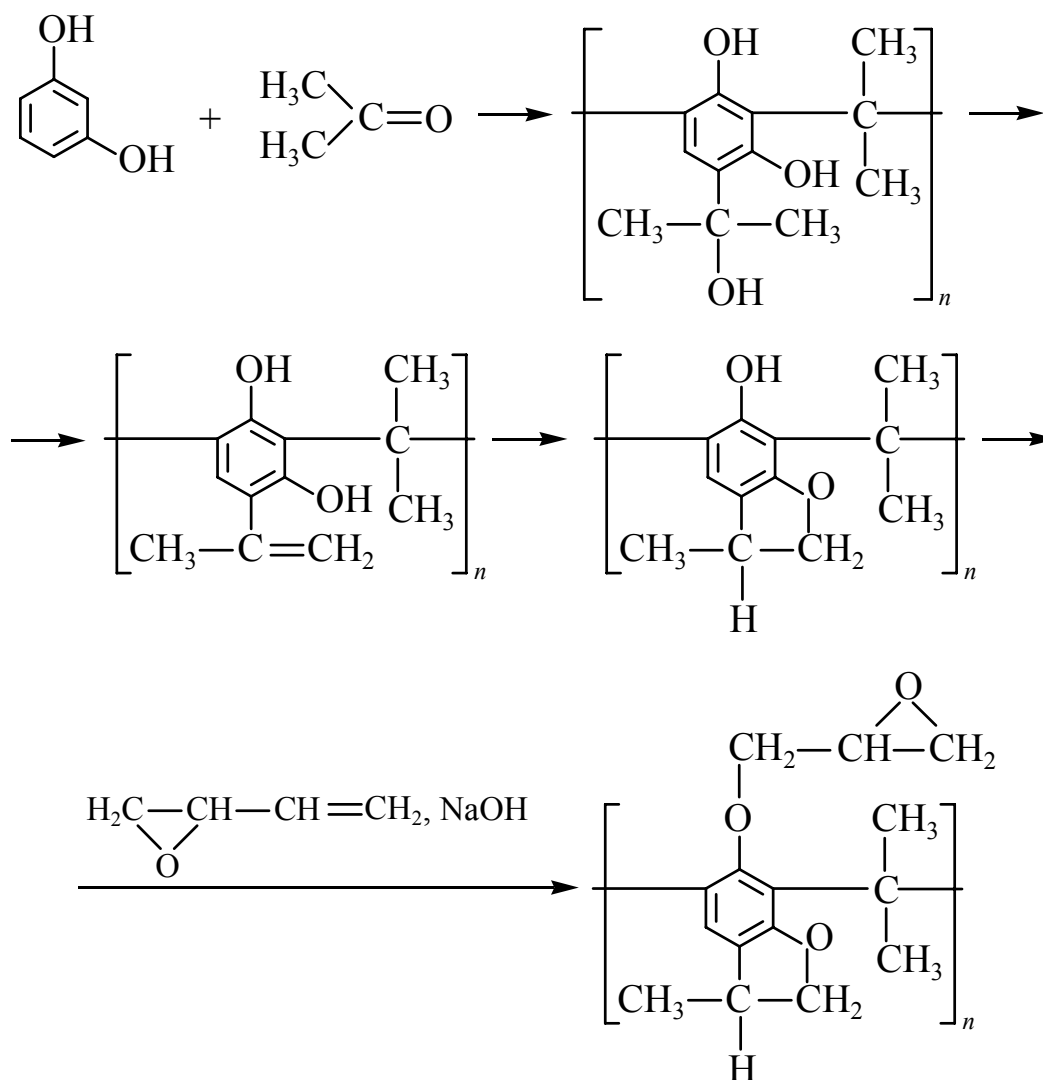
эпоксибутен-3



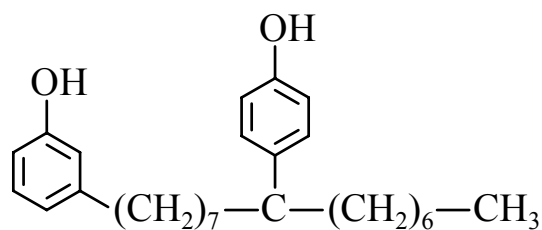
дихлоргидрин глицерина

При взаимодействии фенола с формальдегидом получают дифенилолметан или бисфенол Ф, а при реакции резорцина с ацето-

ном образуется полимер, который затем можно превратить в эпоксидную смолу:

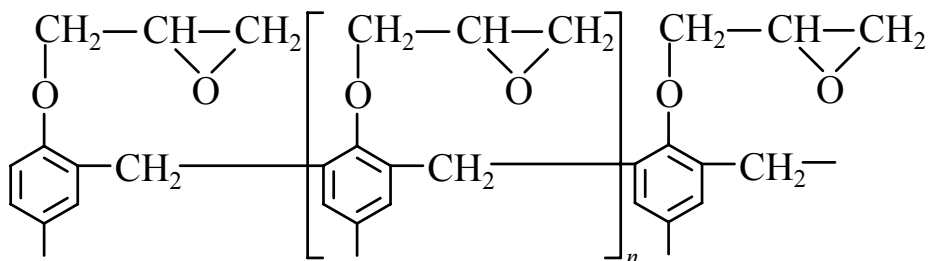


В качестве сырья для получения эпоксидных смол используют также фенольные компоненты масла семян катеху, основным компонентом которых является бисфенол следующего строения:

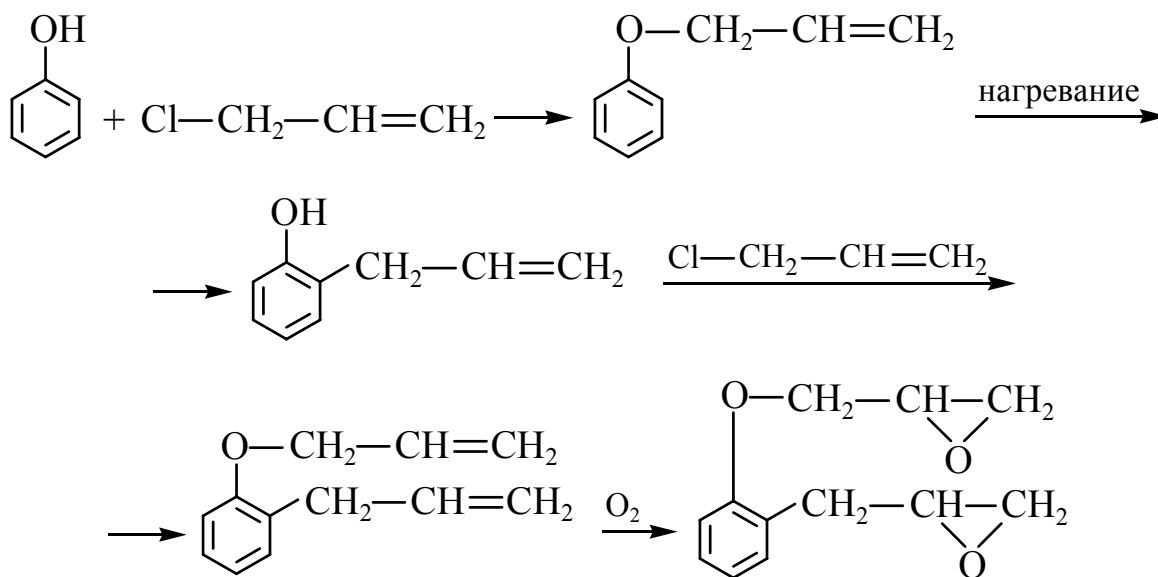


Длинные алифатические углеводородные цепи таких фенолов придают эпоксидным смолам на их основе повышенную эластичность.

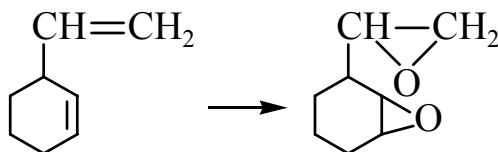
Для получения эпоксидных олигомеров находят широкое применение фенольные смолы новолачного типа; эпоксидные олигомеры на основе новолаков имеют следующее строение:



В качестве исходных реагентов для синтеза эпоксидных смол можно использовать и продукты взаимодействия фенола с конденсатами ароматических углеводородов с формальдегидом. Функциональность фенола в процессе образования эпоксипроизводных можно увеличить в результате реакции с аллилхлоридом и последующим эпоксидированием полученного простого эфира по двойным связям:



Для эпоксидирования применяют пероксиды, надкислоты и другие реагенты:



Алкилированием эпихлоргидрина простыми многоатомными спиртами можно также получить низкомолекулярные эпоксидные смолы, не содержащие ароматических колец.

11.2. Реакции эпоксидных систем

Наиболее распространено применение эпоксидов в следующих комбинациях:

– с отвердителями. Отвердители при формировании покрытия переводят олигомер в пространственный полимер и придают ему ряд ценных свойств (нерастворимость, твердость, химическую стойкость и др.);

– с модификаторами (полиамидами, фенолоальдегидами, алкидами и другими олигомерами), которые одновременно выполняют и функцию отвердителя.

В настоящее время разработаны различные отверждающие системы для эпоксидных олигомеров, эффективные в широком интервале температур (от 0 до 200°C). По механизму действия все отвердители эпоксидных олигомеров можно разделить на две группы:

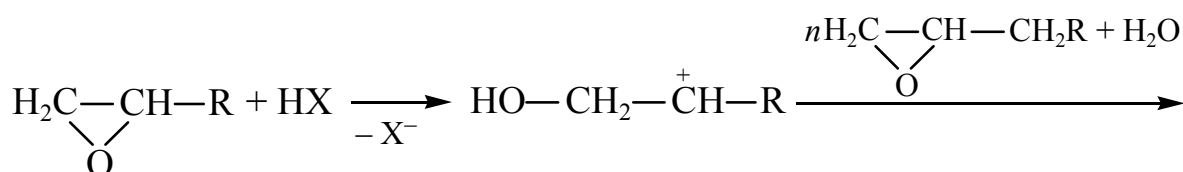
1) сшивающие, отверждающее действие которых основано на химическом взаимодействии функциональных групп отвердителя и эпоксидного олигомера;

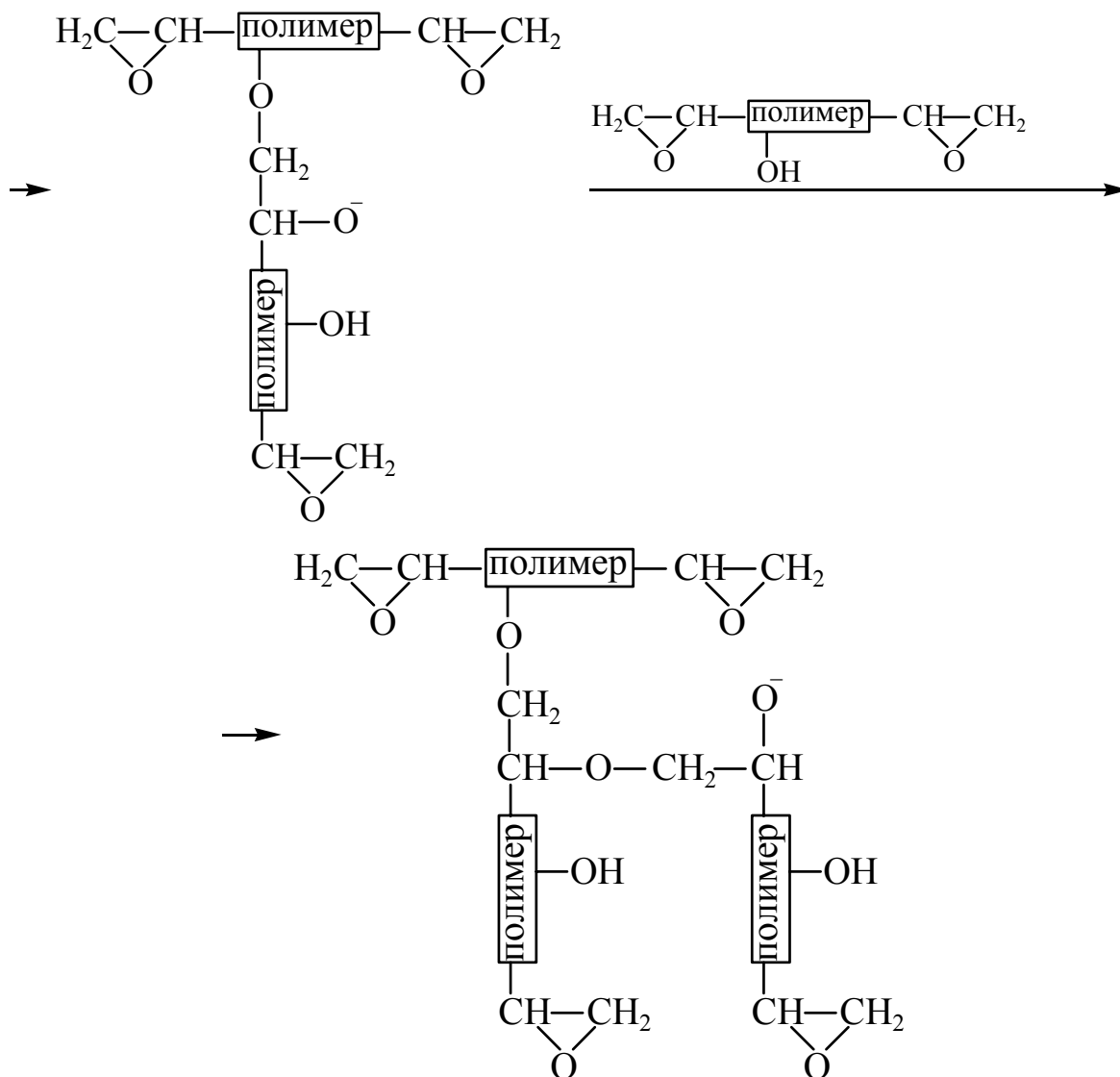
2) отвердители, под действием которых образование трехмерной структуры происходит за счет реакции полимеризации с раскрытием эпоксидного цикла.

В присутствии сшивающих отвердителей эпоксидные олигомеры приобретают пространственное строение благодаря химическому взаимодействию как с эпоксидными, так и с гидроксильными группами. В качестве сшивающих отвердителей используют ди- и полифункциональные соединения с амино-, карбоксильными, ангидридными, изоцианатными, метилольными и другими группами.

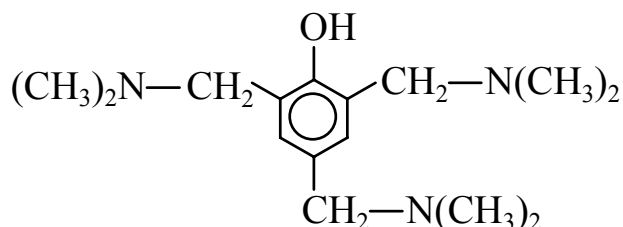
11.2.1. Самоконденсация эпоксидных смол

Эпоксидные группы под действием кислотных или щелочных катализаторов способны полимеризоваться по ионному механизму, образуя соединения типа полимерных простых эфиров. При применении кислотного катализатора реакция протекает по схеме:





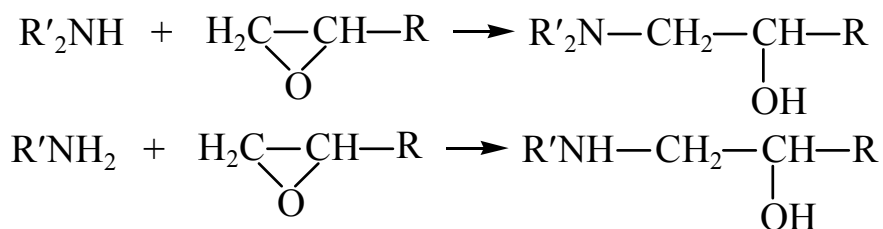
Размеры макромолекул отвержденного полимера зависят от химической природы применяемого амина. Наиболее активным катализатором является три-(диметиламинометил)-фенол:



Установлено, что на каждый атом азота молекулы этого соединения приходится примерно семь раскрываемых эпоксидных групп.

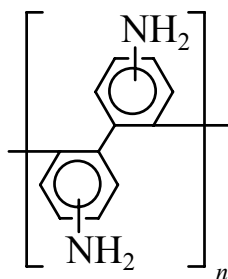
Третичные амины используются в качестве катализаторов и при других реакциях эпоксидных смол, активируя раскрытие эпоксидного кольца. Соли третичных аминов применяют как модификаторы,

Вторичные амины, реагируя с эпоксидными группами и превращаясь в третичные, могут катализировать дальнейшие реакции эпоксидных групп по вышерассмотренному механизму:



В промышленно производимых эпоксидных композициях используют первичные диамины, которые в реакциях с эпоксидными группами являются тетрафункциональными. Поскольку большинство эпоксидных смол бифункционально по эпоксидным группам, то при применении первичных диаминов, например этилендиамина, образуются трехмерные сшитые структуры.

В композициях эпоксидных смол с полиамидами концевые аминогруппы макромолекул полиамида взаимодействуют с эпоксидными группами. Механизм отверждения эпоксидных олигомеров олигоамидами аналогичен механизму отверждения алифатическими полиаминами. При отверждении композиций возможно не только варьирование соотношения эпоксидный олигомер : отвердитель, но и проведение химической модификации отвердителя, что позволяет регулировать в широких пределах физико-механические и защитные свойства покрытий. Например, эффективными модификаторами полиамидных отвердителей являются олигоаминофенилены формулы

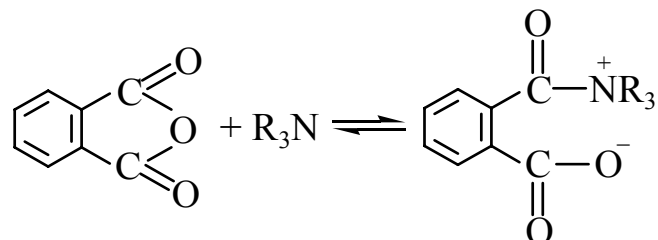


где $n = 2-4$.

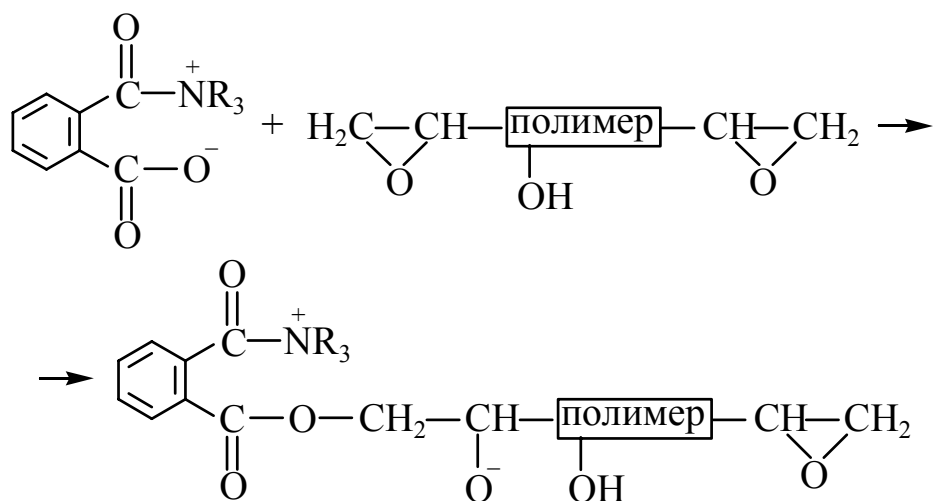
Перспективными отвердителями эпоксидных смол считаются молекулярные сита, представляющие собой кристаллические металлоалюмосиликаты с «дырками» или порами в кристаллической структуре, способные избирательно абсорбировать некоторые вещества, включая амины. Например, однокомпонентные композиции, получаемые диспергированием в эпоксидной смоле молекулярного сита с адсорбированным диаминном, сохраняют стабильность при хранении в течение года.

Во многих реакциях с участием эпоксидных групп роль амина состоит в облегчении раскрытия эпоксидного кольца. Однако при отверждении композиции эпоксидная смола – ангидрид более вероятным является следующий механизм каталитического действия амина:

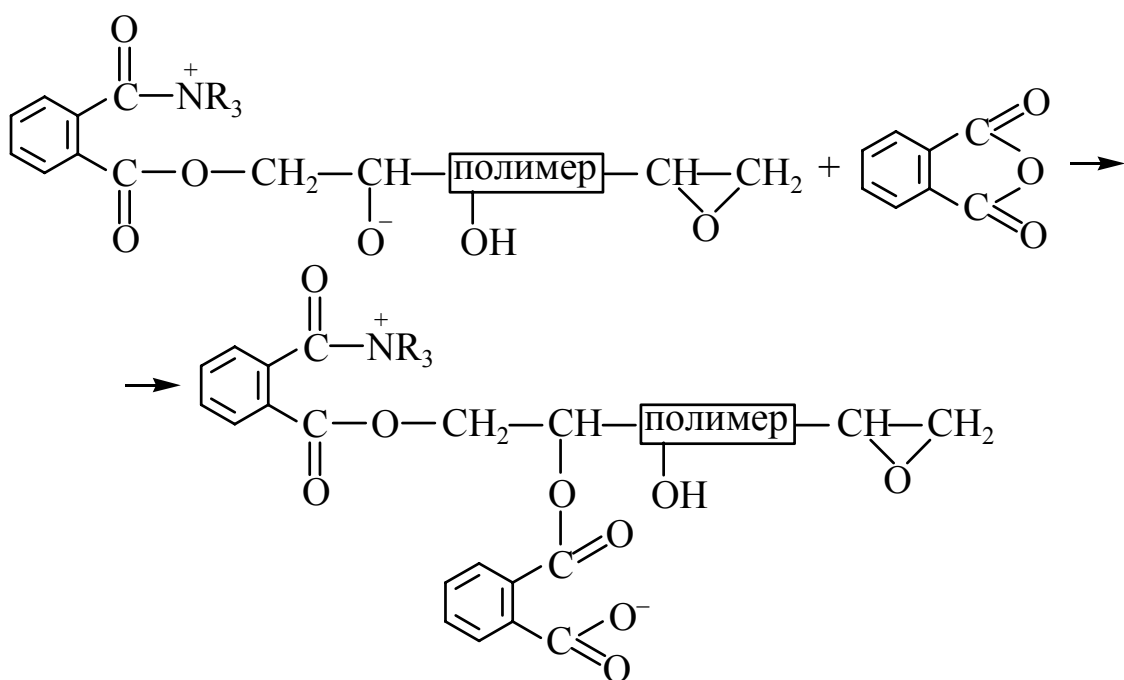
1) активация ангидрида амином:

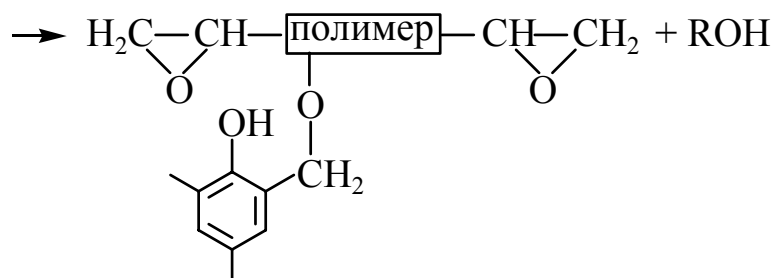


2) взаимодействие карбоксильного аниона с эпоксидной группой:



3) взаимодействие алкоксильного аниона с ангидридом:





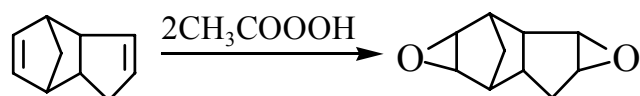
где R – алкил или H.

11.3. Циклоалифатические эпоксидные олигомеры

Циклоалифатические эпоксидные соединения отличаются от классических олигомеров на основе дифенилолпропана как строением, так и методом получения. В неотвержденном состоянии они представляют собой низкомолекулярные индивидуальные соединения с двумя и более оксидными циклами, которые под влиянием ангидридов дикарбоновых кислот переходят в неплавкое и нерастворимое состояние, образуя сшитые полимеры с высокой тепло- и дугостойкостью, стойкостью к действию ультрафиолетовых лучей.

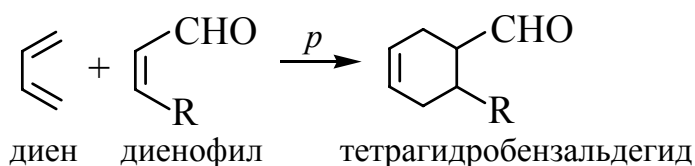
Сырьем для получения таких полимеров служат различные ненасыщенные циклоалифатические соединения, содержащие две или более олефиновых связей. Эпоксидные группы вводят путем электрофильного окисления, для чего используют в основном органические надкислоты.

Простейшим представителем таких соединений является дициклопентадиен, эпоксидированный надуксусной кислотой:



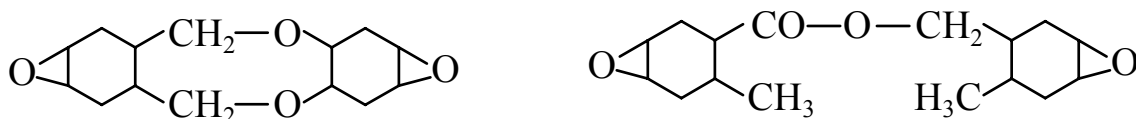
Диэпоксид дициклопентадиена – кристаллический продукт с $T_{\text{пл}} = 183^\circ\text{C}$ и содержанием эпоксидных групп, равном 48–52%.

Циклоолефины получают через аддукты по реакции Дильса – Альдера. В качестве диена чаще всего применяют бутadiен, а диенофила – ненасыщенные соединения (кротоновый альдегид, акролеин):



где R – H или алкил.

На основе тетрагидробензальдегида в присутствии триизопропилата аммония по реакции Тищенко получают диолефин, который после эпоксидирования надуксусной кислотой образует циклоалифатические диэпоксиды, содержащие ацетальные или сложноэфирные группы типа:



Циклоалифатические соединения – вязкие жидкости, которые могут быть использованы для растворения олигомеров на основе дифенилпропана или в качестве активных разбавителей. Отверждение ангидридами проводят при нагревании до 170–210°C.

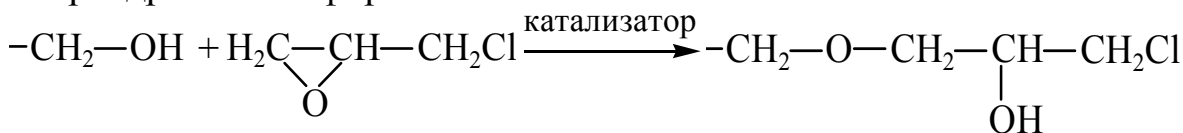
Недостатком циклоалифатических пленкообразующих является их повышенная хрупкость, которую устраняют путем модификации каучуками.

11.4. Алифатические эпоксидные олигомеры

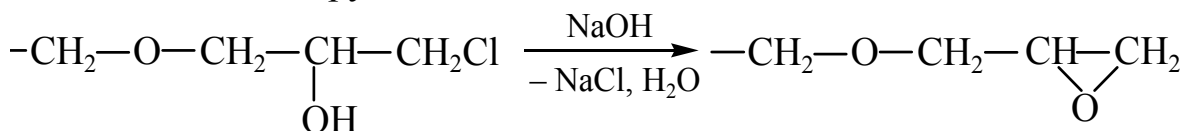
Алифатические эпоксидные олигомеры представляют собой глицидиловые эфиры гликолей и многоатомных спиртов.

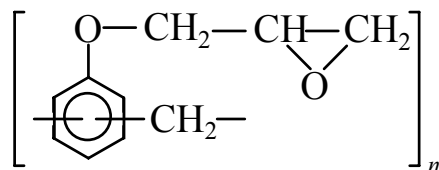
Сырьем служат этиленгликоль, ди- и триэтиленгликоль, глицерин, триэтаноламин, эпихлоргидрин.

При получении этих олигомеров на первой стадии образуются хлоргидриновые эфиры:



На второй стадии происходит дегидрохлорирование с образованием эпоксидной группы:





где $n = 0-10$.

Взаимодействие фенолоформальдегидного олигомера с эпихлоргидрином протекает в две *стадии*:

- присоединение эпихлоргидрина к фенольному гидроксилу;
- дегидрохлорирование образовавшихся хлоргидриновых эфиров.

Процесс проводят при шестикратном избытке эпихлоргидрина по отношению к фенольной гидроксильной группе в присутствии твердого едкого натра или его 20–40%-ного водного раствора для предотвращения протекания побочных реакций, вызванных наличием воды в реакционной системе.

Свойства полиэпоксидов определяются строением фенолоформальдегидных олигомеров.

Недостатком таких пленкообразующих является их хрупкость, обусловленная высокой степенью структурирования материала.

11.6. Производство и свойства эпоксидно-диановых смол

Способы получения эпоксидных смол (ЭС) могут быть разделены на две группы: способы непосредственной поликонденсации дифенилолпропана (ДФП) и эпихлоргидрина (ЭХГ) и способы сплавления низкомолекулярных ЭС и ДФП. Способы, относящиеся к непосредственной поликонденсации компонентов, различаются природой исходных продуктов, порядком их загрузки и концентрацией в растворе, концентрацией раствора щелочи и скоростью его подачи, температурой реакции и длительностью процесса. Наибольшее применение нашли периодические процессы производства ЭС по двух- и трехаппаратной схеме. Если приготовление смолы, ее промывка и отгонка летучих компонентов проводятся в одном аппарате, а сушка смолы – в другом, то схема является двухаппаратной. При трехаппаратной схеме эти операции осуществляются в разных аппаратах.

ЭС низкой молекулярной массы (360–600 кг/кмоль) образуются при мольном соотношении ДФП : ЭХГ : щелочь = 1 : 2 : 2.

Для получения смол разной молекулярной массы используют раз-
личный избыток ЭХГ:

Марка смолы	ЭД-22	ЭД-20	ЭД-16
Мольное соотношение ДФП : ЭХГ	1 : (8–10)	1 : (5–7)	1 : 2,3

При получении жидких ЭС применяют следующие количества
исходных продуктов, мас. ч.:

Дифенилолпропан	100
Эпихлоргидрин	105–460
Гидроксид натрия, 50%-ный раствор	35

Технологический процесс производства жидких ЭС *периодиче-
ским методом* состоит из следующих стадий: загрузка и конденсация
сырья, промывка ЭС и отгонка воды, фильтрование и сушка (рис. 11.1).

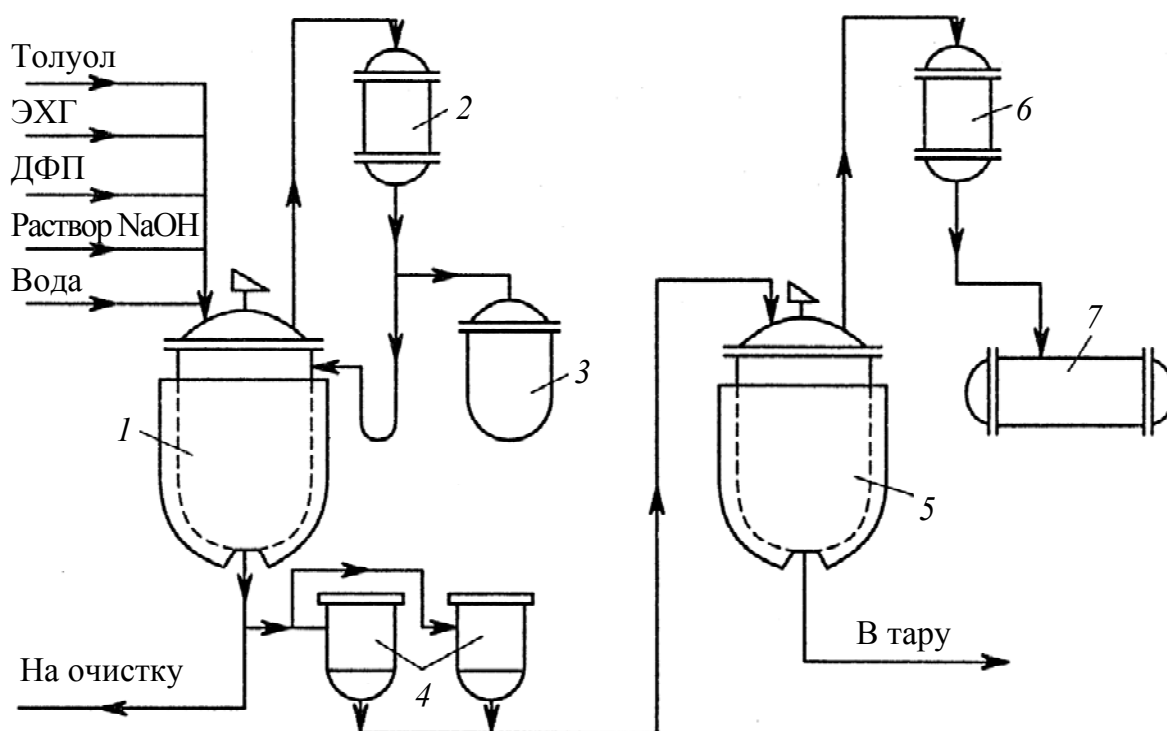


Рис. 11.1. Схема производства жидких эпоксидных смол периодическим методом:

1 – реактор; 2, 6 – холодильники; 3 – приемник; 4 – фильтры;
5 – аппарат для отгонки толуола; 7 – сборник

В реактор 1 из нержавеющей стали, снабженный рамно-якорной мешалкой (0,5 об/с), рубашкой для обогрева и охлаждения и холо-
дильником, загружают ЭХГ, а затем ДФП и перемешивают смесь до получения однородной суспензии.

После этого из мерника порциями сливают в реактор 50%-ный раствор щелочи и постепенно повышают температуру до 60–65°C, а затем до 70–75°C. Через 4–5 ч процесс приготовления ЭС заканчивают и в вакууме при 50°C отгоняют непрореагировавший ЭХГ, пары которого охлаждаются в холодильнике 2, а конденсат собирается в приемнике 3.

Смолу при 60–70°C промывают от образовавшегося хлорида натрия и продуктов побочных реакций смесью толуола и воды, взятых в массовом соотношении 40 : 60. После отстаивания смеси образуются три слоя: верхний – толуольный; нижний – водно-солевой – сливают в систему очистки сточных вод; средний – водно-толуольную эмульсию, содержащую часть ЭС и продукты побочных реакций, – подают в экстракционную колонну (на рисунке не показана) для выделения смолы с помощью свежего толуола и воды, подаваемых в колонну. Цикл (заливка промывной смеси, перемешивание, отстаивание и разделение) повторяют 2–3 раза.

Раствор ЭС в толуоле перекачивают через рукавные фильтры 4 и переводят в аппарат 5 для полной отгонки толуола (сушки смолы). Пары толуола конденсируются в холодильнике 6, конденсат собирается в сборнике 7. К концу этой операции температура в аппарате 5 должна быть 120–125°C при остаточном давлении 0,02 МПа. Готовую ЭС фильтруют через латунные сетки и сливают в тару (герметично закрывающиеся алюминиевые или стальные оцинкованные барабаны или бочки вместимостью 50–220 л).

Непрерывный процесс производства жидких ЭС по сравнению с периодическим позволяет не только повысить единичную мощность реактора, но и снизить материальные затраты и себестоимость смолы.

Технологический процесс производства ЭС непрерывным методом состоит из следующих стадий: приготовление растворовДФП и ЭХГ, поликонденсация, выделение смолы, ее нейтрализация и сушка (рис. 11.2).

ДФП растворяют в аппарате 1 при 75°C в водном растворе щелочи, а в аппарате 2 получают раствор ЭХГ в бутиловом спирте. Растворы после фильтрования подают в горизонтальный многосекционный реактор 3, снабженный роторной мешалкой с переменной частотой вращения и рубашками для обогрева и охлаждения каждой секции. В процессе поликонденсации реакционная смесь постепенно перемещается по реактору, а затем поступает в непрерывно действующий отстойник 4 для разделения на водную и органическую части.

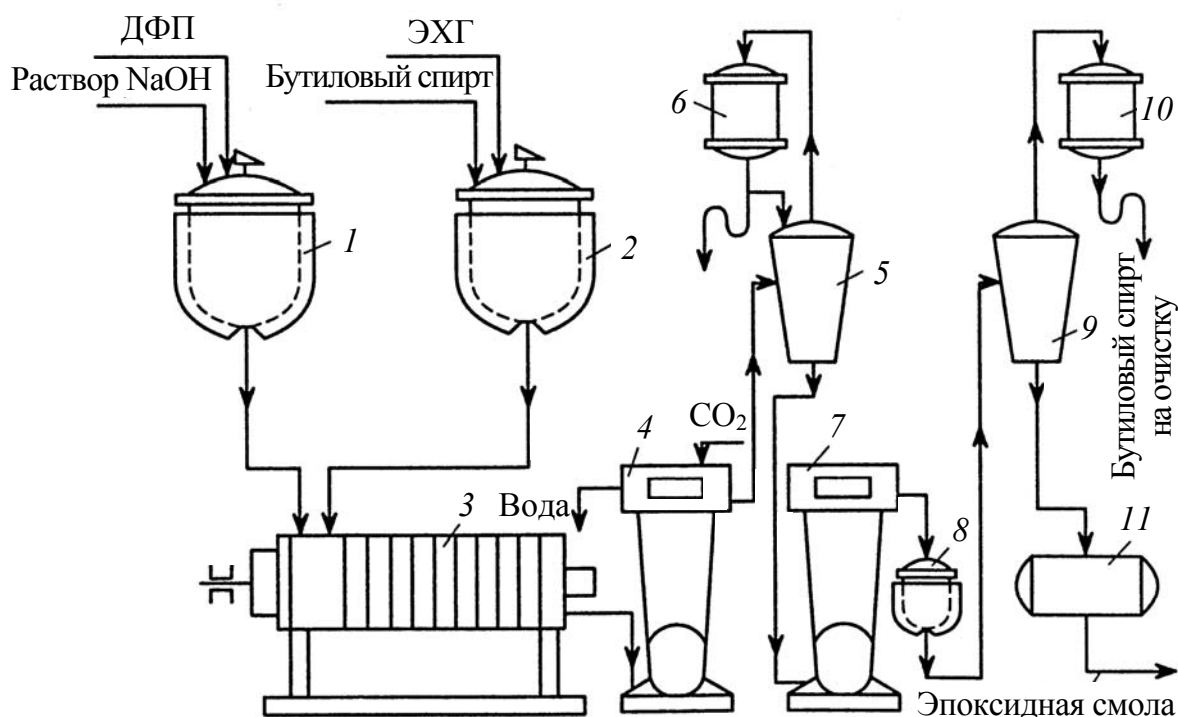


Рис. 11.2. Схема производства жидких эпоксидных смол непрерывным методом:

- 1 – аппарат для получения раствора дифенилолпропана;
 2 – аппарат для растворения эпихлоргидрина; 3 – реактор;
 4, 7 – отстойники; 5, 9 – циклонные аппараты;
 6, 10 – холодильники; 8 – фильтр; 11 – сборник смолы

Органическая часть, имеющая щелочную реакцию, на выходе из отстойника нейтрализуется двуокисью углерода и направляется в циклонный аппарат 5, в котором отгоняется азеотропная смесь с водой. Пары конденсируются в холодильнике 6, и конденсат поступает на очистку, а раствор смолы подается в отстойник 7 для отделения от выпавших солей (NaCl , Na_2CO_3), фильтруется на фильтре 8 и поступает в циклонный аппарат 9, где отгоняется бутиловый спирт. Пары его охлаждаются в холодильнике 10, конденсат поступает на очистку, а ЭС собирается в сборнике 11, откуда сливается в бидоны.

ЭС средней молекулярной массы (600–1500 кг/кмоль) готовят по указанной выше рецептуре, но температуру реакции поддерживают в пределах 95–100°C. Молекулярная масса смолы зависит от скорости загрузки ЭХГ и водного раствора щелочи. При быстром вливании раствора ЭХГ в раствор ДФП молекулярная масса смолы достигает 600–750, а при медленном – повышается. Смола отмывается от хлорида натрия горячей водой при 90°C (8–10 промывок), а затем высушивается в вакууме при 150°C (1,3 кПа).

ЭС средней молекулярной массы могут быть также получены сплавлением низкомолекулярной смолы с ДФП при 170–180°C на протяжении 3–4 ч. Катализаторами являются триэтаноламин, пиперидин и другие третичные амины.

Высокомолекулярные ЭС (молекулярная масса 1500–3800 кг/кмоль) с температурой плавления 145–155°C могут быть получены только сплавлением низкомолекулярной смолы с ДФП при 200°C в течение 1,5–2,0 ч. Поскольку для приготовления таких высокомолекулярных продуктов берут чистые смолы, то в результате сплавления с ДФП не образуется каких-либо побочных продуктов и готовая смола не требует промывки.

ЭС с молекулярной массой от 1000 кг/кмоль и выше также могут быть получены из водной суспензии конденсацией ДФП и ЭХГ в присутствии карбоксиметилцеллюлозы и других поверхностно-активных веществ под влиянием едкого натра при 90°C в продолжение 2 ч. Для очистки от хлорида натрия смолу промывают водой.

Отечественной промышленностью выпускается ряд марок эпоксиодно-диановых смол, свойства некоторых из них в неотвержденном состоянии представлены в табл. 11.1.

Таблица 11.1

Свойства некоторых эпоксиодно-диановых неотвержденных смол

Марка смолы	Массовая доля эпоксидных групп, %	Молекулярная масса, кг/кмоль	Степень поликонденсации	Вязкость при 25°C, Па · с
ЭД-22	22,1–23,6	360–390	0,09–0,18	7–12
ЭД-20	20,0–22,5	390–430	0,15–0,32	12–25
ЭД-16	16,0–18,0	480–540	0,49–0,69	5–20 (при 50°C)
ЭД-14	13,9–15,9	540–620	0,71–0,98	20–40 (при 50°C)
ЭД-10	10,0–13,0	660–860	1,13–1,83	–
ЭД-8	8,0–10,0	860–1080	1,83–2,59	–

Неотвержденные ЭС – термопластичные продукты, имеющие цвет от желтого до светло-коричневого и консистенцию от вязкой жидкости до твердого хрупкого вещества. Они растворяются в кетонах, сложных эфирах, диоксане, хлорбензоле, особенно хорошо – в метилэтилкетоне, метилциклогексаноне, этилцеллозольве. Низкомолекулярные смолы растворяются в спиртах и ароматических углеводородах, а высокомолекулярные смолы в этих веществах

не растворяются. Растворы и расплавы смол могут храниться длительное время (более года) без изменений.

ЭС совмещаются с ПВА и ПВХ, с мочевино-, меламино- и фенолоформальдегидными, полиэфирными и полисульфидными смолами, но не совмещаются с простыми и сложными эфирами целлюлозы.

Главной особенностью ЭС является их способность отверждаться как при нагревании, так и на холоду.

В отвержденном состоянии ЭС обладают комплексом ценных технических свойств: механической прочностью, химической стойкостью, высокой адгезией к самым различным материалам, эластичностью при определенной модификации, хорошими диэлектрическими показателями. Молекулярная масса смолы и тип отвердителя в значительной степени определяют свойства отвержденных продуктов. Практикой установлено, что низкомолекулярные смолы лучше всего применять в качестве клеев, для изготовления литевых компаундов и слоистых пластиков, а высокомолекулярные смолы – при изготовлении лаков и порошков для покрытий.

Отвержденные ЭС имеют небольшое число сшивок, находящихся на значительном расстоянии друг от друга, поэтому сегменты цепей между сшивками обладают некоторой подвижностью. Вследствие этого ЭС менее хрупки, чем, например, отвержденные ФФС, и отличаются от других смол более высокой прочностью при изгибе. Поскольку переход из плавкого и растворимого состояния в неплавкое и нерастворимое не связан с выделением каких-либо летучих продуктов, то при отверждении смол не образуются поры и вздутия. При отверждении эпоксидных смол происходит усадка, составляющая 0,5% при 100°C и 2,3% при 200°C, т. е. значительно меньшая, чем у ФФС и НПЭФ.

На физико-механические и диэлектрические свойства ЭС существенное влияние оказывают тип и количество отвердителя. Наилучшие свойства имеют смолы, отвержденные при нагревании ангидридами кислот.

ЭС отверждаются без нагревания при введении 7–25 мас. ч. первичных алифатических полиаминов линейного или разветвленного строения (диэтилентриамин, полиэтиленполиамин, триэтилентетрамин, гексаметилендиамин, аминоэтилэтаноламин и др.) на 100 мас. ч. смолы. После смешения компонентов начинается быстрое загустевание композиции. Время жизни смолы 25–60 мин при 20–25°C. Через 2–4 ч она становится твердой, отверждение заканчивается через 24 ч,

но оптимальные свойства достигаются через 5–7 сут. Свойства отвержденных композиций могут быть улучшены в результате дальнейшего отверждения при 65–95°C в течение 1–2 ч.

Ароматические диамины (*m*-фенилендиамин, 4,4'-метилендифенилендиамин и др.) отверждают ЭС при температуре 80°C и выше (обычно 1 ч при 80°C и 3–5 ч при 150°C). Их берут в количестве 14–26 мас. ч. на 100 мас. ч. ЭС. Ароматические диамины придают отвержденным ЭС более высокую теплостойкость и химическую стойкость, чем алифатические полиамины. Ниже приведены свойства ЭС (табл. 11.2), отвержденных диэтилентриамином (I), *m*-фенилендиамином (II) и малеиновым ангидридом (III).

Таблица 11.2

**Свойства эпоксидных смол, отвержденных диэтилентриамином (I),
m-фенилендиамином (II) и малеиновым ангидридом (III)**

Показатель	I	II	III
Плотность, кг/м ³	1200–1250	1200–1250	1200–1250
Разрушающее напряжение, МПа:			
– при растяжении	43–65	55–65	45–75
– изгибе	80–110	100–115	100–150
– сжатии	150–230	200–230	120–150
Относительное удлинение при разрыве, %	1–2	3–4	2–3
Ударная вязкость, кДж/м ²	5–8	7–15	15–18
Твердость по Бринеллю, МПа	110–120	120–150	120–150
Водопоглощение, %	0,05	0,03	0,03
Температура размягчения по Вика, °C	50–60	60–80	120–130
Теплостойкость по Мартенсу, °C	60	80–90	100–120
Диэлектрическая проницаемость при 10 ⁶ Гц	3,9–4,2	3,7–3,9	4,0–4,3
Тангенс угла диэлектрических потерь при 10 ⁶ Гц	0,05–0,10	0,03–0,04	0,01–0,02
Удельное электрическое сопротивление:			
– поверхностное, Ом	–	4 · 10 ¹⁰	10 ¹¹ –10 ¹²
– объемное, Ом · м	2 · 10 ¹⁴	10 ¹⁴	10 ¹³
Электрическая прочность, МВ/м	15–16	15–16	15–16

Третичные амины, образуемые путем замещения в молекуле аммиака трех атомов водорода углеводородными радикалами, могут выступать в качестве основного отвердителя; соотвердителя для первичных аминов и ускорителя при отверждении ЭС дикарбоновыми кислотами и ангидридами. Более широкое применение нашли 3-этаноламин, N,N'-диметилпиперазин, гексаметилентетрамин,

пиридин, хинолин, бензилдиметиламин и др. Их вводят в количестве 2–10 мас. ч. на 100 мас. ч. ЭС, температура отверждения 80–140°C, время отверждения 1–4 ч.

Очень часто при отверждении ЭС используется дициандиамид, особенно при производстве клеев и слоистых пластиков, так как он обеспечивает жизнеспособность композиций без нагревания до 24 ч и способствует быстрому отверждению при 145–165°C. Он же применяется в качестве сокатализатора при отверждении ЭС ангидридами.

В технологии отверждения ЭС используются кислотные отвердители (кислоты Льюиса, фенолы, неорганические и органические кислоты). Кислоты Льюиса (например, комплексы трифторида бора с аминами) способствуют гомополимеризации по эпоксигруппам при умеренных температурах. Полифенолы действуют только при повышенных температурах, как и органические ди- и поликислоты.

Более широкое применение в качестве отвердителей ЭС находят ангидриды дикарбоновых кислот (малеиновый, фталевый, метилтетрагидрофталевый, гексагидрофталевый, додеценилянтарный и др.). Они обеспечивают длительное время жизни составов без нагревания и по сравнению с аминами менее токсичны. Кроме того, они придают отвержденным смолам более высокую теплостойкость и лучшие физические и диэлектрические свойства. Их вводят от 40 до 80 мас. ч. на 100 мас. ч. ЭС. Отверждение проводят при 140–160°C в течение 6–12 ч. Ускорение отверждения достигается дополнительным введением ускорителей – третичных аминов (бензилдиметиламин, *трис*-(диметиламинометил)фенол и др.).

11.7. Применение эпоксидных смол

Лакокрасочные материалы на основе эпоксидных олигомеров. На основе эпоксидных олигомеров и применяемых отвердителей создано большое количество лакокрасочных материалов различного назначения. Эти материалы классифицируют:

- 1) по типу эпоксидного связующего и отвердителя;
- 2) температурным условиям отверждения;
- 3) признаку преимущественного назначения материала;
- 4) виду дисперсионной среды.

В зависимости от температурных условий отверждения различают материалы холодного и горячего отверждения. К первым относятся эпоксидные композиции, отверждаемые алифатическими полиаминами, кислотами и основаниями Льюиса, изоцианатами, а также эпоксиэфирами. Ко вторым – композиции, отверждаемые ангидридами, феноло-, карбамидо- и меламиноформальдегидными олигомерами и др.

Лакокрасочные материалы на основе эпоксидных олигомеров используют для получения ответственных покрытий различного назначения – химически стойких, водостойких, электроизоляционных и теплостойких. Их характеризует высокая адгезия к металлическим и неметаллическим поверхностям, стойкость к действию воды, щелочей, кислот, ионизирующих излучений, малая пористость, незначительная влагопоглощаемость и высокие диэлектрические показатели.

Наиболее применяемы растворы эпоксидных олигомеров в органических растворителях. Растворители – простые эфиры гликолей (этилцеллозольв), ароматические углеводороды, кетоны, спирты. Выбор органических растворителей специфичен для каждой конкретной системы эпоксидный олигомер – отвердитель. Например, эпоксидно-аминные системы растворяют, как правило, в смеси растворителей из спиртов (*n*-бутиловый, диацетоновый), кетонов (ацетон, метилизобутилкетон, метилэтилкетон, циклогексанон), ароматических углеводородов (толуол, ксилол) и целлозольвов. Растворители для эпоксидно-изоцианатных композиций не должны содержать спиртов. Эти композиции растворяют чаще всего в кетонах. Эпоксиэфиры растворяют в ксилоле и уайт-спирите.

К новым материалам на основе эпоксидных олигомеров относятся порошки, системы без растворителей, а также водоразбавляемые и водно-дисперсионные материалы.

Порошковые материалы – это одноупаковочные системы, отверждаемые при повышенных температурах (150–220°C). Покрытия из них обладают высокой адгезией, термостойкостью до 200°C, химической стойкостью, хорошими декоративными свойствами.

В состав эпоксидной порошковой композиции входят эпоксидный олигомер, отвердитель, пигменты, наполнители, поверхностно-активные вещества, тиксотропные добавки и др. Такие смеси должны обладать высокой жизнеспособностью и не агломерироваться при хранении, но достаточно быстро отверждаться при 150–200°C. Эти специфические характеристики системы обуславливают опре-

деленные требования к подбору компонентов. В качестве эпоксидного пленкообразующего чаще всего используют эпоксидные диановые олигомеры с молекулярной массой 1400–2500 и температурой размягчения 75–90°C. Для обеспечения высокой жизнеспособности отвердитель должен быть инертным по отношению к эпоксидному олигомеру при комнатной температуре и иметь высокую реакционную способность при температуре пленкообразования. Он может быть твердым или жидким.

Наиболее широко применяется в качестве отвердителя дициандиамид. Его реакционная способность низка до 100–130°C, поэтому порошковые системы в его присутствии стабильны при хранении. При 200°C отверждение происходит за 30 мин. Но при такой температуре покрытия темнеют. Для снижения температуры отверждения используют ускорители, в том числе третичные амины.

Недостаток дициандиамида заключается в том, что его трудно растворить или равномерно диспергировать в эпоксидных олигомерах.

Более высокой реакционной способностью, чем дициандиамид, обладает комплекс трифторида бора с амином, например с бензиламином $\text{BF}_3 \cdot \text{NH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$. Его температура распада составляет 110°C. Процесс отверждения протекает при 150°C. Порошковые системы с этим отвердителем стабильны при хранении.

Из ароматических аминов чаще используют 4,4'-диаминодифенилметан. Покрытия, отвержденные диаминодифенилметаном, отличаются прекрасной химической и механической стойкостью. Но стабильность порошковых систем очень низкая. Это объясняется высокой активностью аминных отвердителей.

Для отверждения порошковых эпоксидных систем применяют также ароматические ангидриды и их аддукты с гликолями. Отверждение таких покрытий проводят при 200–230°C.

Эпоксидные порошковые краски готовят методами сплавления и сухого смешения. Выбор метода определяется молекулярной массой олигомера и типом отвердителя. Сплавление применяют при использовании эпоксидных олигомеров с высокой молекулярной массой и отвердителей с низкой реакционной способностью. При этом все компоненты плавятся и перемешиваются при температуре более низкой, чем температура, при которой проводят отверждение. Метод сухого смешения применяется для высокорекреационноспособных отвердителей (ангидриды карбоновых кислот, ароматические амины). При этом эпоксидный олигомер плавится и перемешивается со всеми

компонентами, кроме отвердителя. Расплав охлаждается, измельчается и затем перемешивается на холоде с отвердителем.

Порошковые эпоксидные материалы используются для защиты химического оборудования, различной радио- и электротехнической аппаратуры, трубопроводов и т. д.

Эпоксидные лакокрасочные материалы без растворителей применяют в основном для получения защитных покрытий, отверждаемых без нагревания. Эти системы обладают повышенной скоростью отверждения по сравнению с системами растворного типа. С ними можно работать в закрытых помещениях и получать непористые однослойные покрытия толщиной до 200 мкм, что обуславливает эффективную защиту металла от коррозии.

Критериями выбора компонентов эпоксидных систем без растворителей являются низкая вязкость и высокая реакционная способность как эпоксидного пленкообразующего, так и отвердителя. Для этого применяют низкомолекулярные диановые эпоксидные олигомеры с низкой вязкостью. Для понижения вязкости иногда диановые эпоксиды комбинируют с алифатическими эпоксидными олигомерами, полученными из двухатомных спиртов. Но введение алифатических олигомеров приводит к уменьшению водостойкости покрытий.

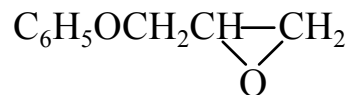
Можно использовать также смесь эпоксидно-диановых и эпоксидно-новолачных олигомеров (их количество не должно превышать 5–15% для предотвращения хрупкости покрытий). Такие композиции очень реакционноспособны и образуют покрытия с высокой химической стойкостью.

Для отверждения эпоксидных систем без растворителей применяют обычно низковязкие аминные отвердители, работающие в области невысоких температур. К таким отвердителям относятся алифатические полиамины и олигоаминоамины. Твердые отвердители можно использовать в том случае, если они образуют жидкие эвтектические смеси с другими компонентами, например ускорителями отверждения. Твердый отвердитель с высокой реакционной способностью можно вводить также в виде тонкодисперсного порошка вместе с наполнителями или пигментами. Например, раствор ароматического амина 4,4'-диаминодифенилметана в феноле или гликолях применяют в системах без растворителей при низких температурах отверждения вплоть до 0°C.

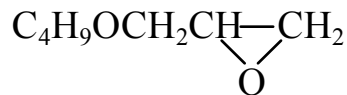
Для снижения вязкости эпоксидных систем без летучих растворителей в их состав вводят реакционноспособные растворители –

монофункциональные эпоксидные мономеры с высокой температурой кипения, например:

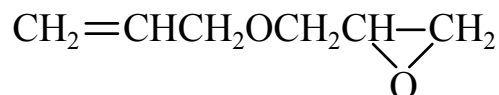
фенилглицидиловый эфир



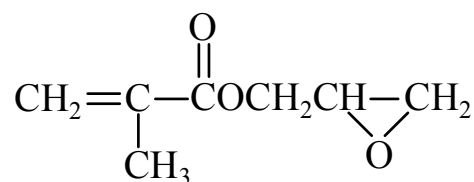
бутилглицидиловый эфир



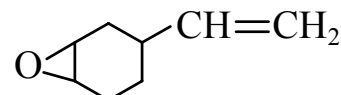
аллилглицидиловый эфир



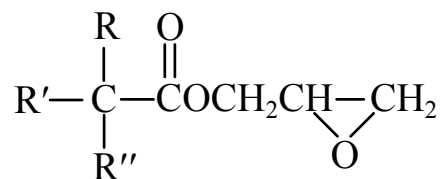
глицидилметакрилат



монооксид винилциклогексена

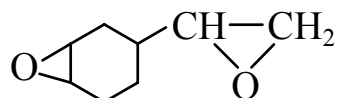


глицидиловые эфиры α -разветвленных жирных кислот

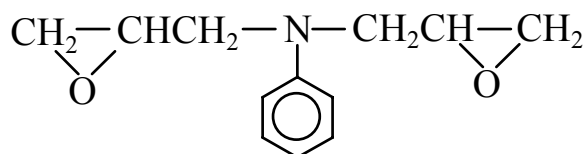


Эти монофункциональные эпоксидные мономеры значительно уменьшают вязкость системы. Но такие соединения нельзя вводить в большом количестве, поскольку они являются агентами, обрывающими цепь, понижают функциональность системы и частоту сшивки.

Указанных недостатков лишены низковязкие бифункциональные эпоксидные олигомеры и мономеры. К низковязким эпоксидным олигомерам относятся продукты эпоксидирования алифатических спиртов, которые уже были рассмотрены ранее. Примером низковязких мономерных диэпоксидов может служить диоксид винилциклогексена:



и диглицидиланилин:



Эпоксидные системы без растворителей используются в условиях их жесткой эксплуатации: в судостроении для покрытий подводных частей судов, подводных лодок и гидросооружений; в нефтеперерабатывающей, нефтедобывающей и химической промышленности для защиты оборудования, металлических конструкций, стальных и бетонных резервуаров, труб и магистральных трубопроводов; в пищевой промышленности; в автомобилестроении и авиации.

Водоразбавляемые материалы в настоящее время готовят на основе водоразбавляемых эпоксиэфиров. Их отверждение происходит за счет окислительной полимеризации по двойным связям жирнокислотных остатков в присутствии сиккативов. Отверждение проводят обычно при повышенных температурах (130°C). Такие материалы применяют в качестве грунтов различного назначения.

Водно-дисперсионные материалы получают путем эмульгирования раствора эпоксидного олигомера в воде. Для создания дисперсионных материалов используют органорастворимые эпоксиэфиры или диановые олигомеры с молекулярной массой до 1000. При приготовлении дисперсий диановых олигомеров раствор олигомера и полиаминного отвердителя (чаще олигоамидамина) в виде уксуснокислой соли диспергируют в воде. Получение таких дисперсий возможно в отсутствие эмульгаторов, и потому они называются самоэмульгирующимися. Отверждение покрытий на основе данных дисперсий может происходить как при комнатной, так и при повышенной температуре. Их жизнеспособность составляет до 12 ч.

Дисперсии эпоксиэфиров готовят эмульгированием их ксилольных растворов в воде в присутствии эмульгаторов (соли жирных кислот растительных масел или карбоксиметилцеллюлозы). Их отверждают в присутствии сиккативов. Материалы на основе таких дисперсий образуют покрытия с хорошей адгезией и высокой твердостью. Они используются для грунтования металлов и внутренней отделки жилых помещений. Следует отметить, что покрытия на основе самоэмульгирующихся дисперсий характеризуются лучшей водостойкостью из-за отсутствия в них эмульгаторов. По своим свойствам они не уступают покрытиям, формируемым из растворных эпоксидно-полиамидных систем.

Клеи и цементы. В качестве клеев и цементов эпоксидные смолы обладают хорошей адгезией к стеклу, керамике, бетону, дереву, пластмассам и металлам. Клеевой шов устойчив к действию воды, неполярных растворителей, кислот и щелочей. При соединении

металлов эпоксидные клеи в ряде случаев заменяют пайку, сварку или заклепку.

В некоторых случаях эпоксидные смолы могут быть смешаны с наполнителями (диоксидом кремния, оксидами алюминия, цинка и сурьмы, асбестом, стеклянным волокном, цинковой и алюминиевой пылью и др.). Наполнитель повышает теплостойкость клеевого шва и снижает термическую усадку смолы.

Клеи готовят на чистых жидких и твердых эпоксидных смолах и на смолах, совмещенных с другими смолами (фурановыми, фенолоформальдегидными, полиамидными, кремнийорганическими, полисульфидными и пр.). Клеи бывают холодного и горячего отверждения.

Цементы представляют собой композиции из жидкой смолы, наполнителя в большом количестве и отвердителя. Наполнителями служат уголь, корунд, песок, графит, кварцевая мука, измельченный мрамор, алюминиевая пудра и др. Например, наполненные кварцевым песком эпоксидные смолы применяют для шпатлевания полов, облицовки резервуаров. Композиции на основе битума употребляют для изготовления полов, настилов на бетонном и дорожном полотне, ими облицовывают резервуары, канализационные каналы и т. п.

Пропиточные компаунды используют для изготовления вытяжных, чеканочных и гибочных штампов, инструмента, кранов, различного химического оборудования, для заливки хрупких деталей, не выдерживающих вибрации, для заливки и герметизации радиодеталей и узлов и др.

Стеклопластики получают путем пропитки стеклянной ткани раствором эпоксидной смолы с последующей сушкой от растворителя и прессованием пакетов из нарезанной ткани в прессах. Для пропитки могут быть использованы жидкие, твердые и модифицированные смолы.

Пропитанную и высушенную стеклянную ткань нарезают на листы, собирают в пакеты и прессуют под давлением 0,2–10,0 МПа в многоэтажных прессах при 140–180°C. Время прессования зависит от толщины пакета и составляет от 0,5 до 3,0 ч.

Стеклопластики применяют в радиотехнике и радиоэлектронике, в самолето-, судо- и ракетостроении. Они являются высокопрочными конструкционными материалами. В самолетостроении стеклопластики используются для изготовления различных деталей, частей плоскостей, обтекателей для антенн, крыльев, стабилизаторов, бензобаков, для внутренней обшивки фюзеляжа, для теплоизоляции. В ракетостроении наиболее широко применяются намотанные изделия: для корпусов

ракетных двигателей, нагревостойких тепловых экранов, баллонов для сжатых газов. При изготовлении намотанных изделий жгуты из стеклянных нитей пропитывают связующим и наматывают при натяжении в определенном порядке на оправку. Намотанная конструкция после этого отверждается, и изделие снимается с оправки.

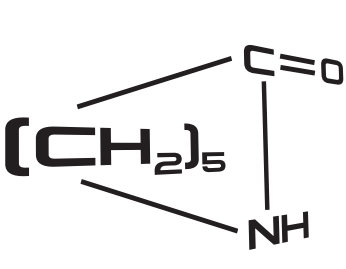
11.8. Сведения по технике безопасности при производстве эпоксидных смол

В неотвержденном состоянии все эпоксидные смолы, мономеры для их получения, отвердители, катализаторы, растворители, разбавители токсичны и огнеопасны.

Синтез эпоксидных смол необходимо осуществлять в аппаратуре, обеспечивающей безопасность проведения процесса. Исходные низкомолекулярные продукты раздражают слизистые оболочки глаз и дыхательных путей. Особую опасность представляют алифатические амины из-за их высокой летучести и способности всасываться через кожу. Все работы по заливке, склеиванию, пропитке и механической обработке отвержденных изделий необходимо проводить в специально отведенных местах, оборудованных вытяжной вентиляцией, термообработку изделий и сушку пропитанных тканей – в термошкафах, расположенных под вытяжкой. При работе с надкислотами и пероксидом водорода (эпоксидирование непредельных соединений) следует соблюдать особые меры предосторожности, поскольку эти реагенты – сильные окислители, а концентрированные надкислоты способны к детонационным взрывам.

Эпихлоргидрин и эпоксидные смолы при попадании на кожу и при длительном контакте могут вызывать дерматиты. Загрязненный участок необходимо сразу же протереть сухим ватным тампоном и тщательно промыть водой с мылом. Все работы необходимо проводить в вытяжном шкафу с соблюдением мер индивидуальной защиты, используя резиновые перчатки, защитные маски и др. По окончании работ руки и лицо следует вымыть теплой водой с мылом, после чего смазать жирным кремом на основе ланолина.

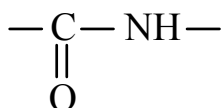
При производстве эпоксидно-новолачных соолигомеров необходимо соблюдать те же меры безопасности работ, что и применяемые при производстве новолачных и эпоксидных смол.



Глава 12 ПОЛИАМИДЫ

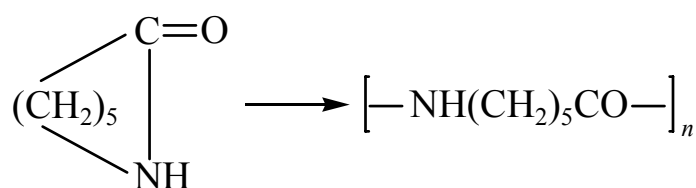
12.1. Общие сведения

Полиамиды относятся к гетероцепным полимерам, содержащим в цепи макромолекулы повторяющиеся амидные группы:

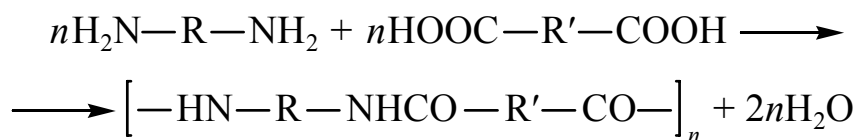


Полиамиды занимают первое место в мире по объему производства среди конструкционных термопластов. Материалы на их основе используют в электротехнике, машино- и приборостроении, в производстве потребительских товаров. Но основное применение полиамиды нашли в текстильной промышленности для производства синтетических тканей. Полиамиды получают:

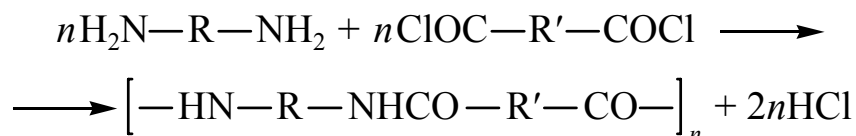
1) полимеризацией лактамов аминокислот:



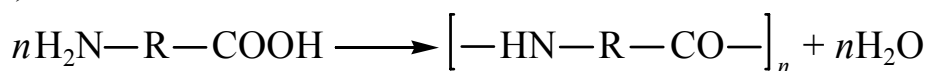
2) поликонденсацией диаминов с дикарбоновыми кислотами:



3) поликонденсацией диаминов с хлорангидридами дикарбоновых кислот:



4) гомополиконденсацией ω -аминокислот:



Для обозначения химического состава полиамида применяется числовая система. Так, например, для алифатических полиамидов после слова «полиамид» используется одна или две цифры. В случае, если полиамид получен из одного мономера – аминокислоты или лактама, ставится одна цифра, которая соответствует числу углеродных атомов в мономере. Если же полиамид получен поликонденсацией диамина с дикарбоновой кислотой или ее производными, ставится двух- или трехзначное число. Причем цифра (или цифры) до запятой – число атомов углерода в диамине, а цифра после запятой – число атомов углерода в дикарбоновой кислоте или ее производных. Например, полиамид 6 называют поликапроамидом, а полиамид 6,8 – полигексаметиленсебацинамидом.

В ароматических полиамидах звено циклического диамина или дикарбоновой кислоты обозначают первой буквой названия исходных мономеров. Например, марка «полиамид 6,Т» означает, что полимер получен поликонденсацией гексаметидендиамина и терефталевой кислоты.

Наименования сополимеров полиамидов основаны на названии отдельных фрагментов полимеров с указанием в скобках их содержания в процентах. Первым называют полиамид, которого в сополимере больше. Например, название «полиамид 6,10/6,6(65:35)» означает, что сополимер состоит из 65% полиамида 6,10 и 35% полиамида 6,6.

Наиболее широкое промышленное значение имеют:

- поли- ϵ -капроамид, или полиамид 6 (капрон, найлон 6);
- полигексаметиленадипамид, или полиамид 6,6 (анид, найлон 6,6);
- полигексаметиленсебацинамид, или полиамид 6,8;
- поли- ω -додеканамид, или полиамид 12;
- поли-*m*-фениленизофталамид (фенилон);
- сополимеры полиамидов (полиамиды 54, 548, 68, 54/10, 54/21 и др.).

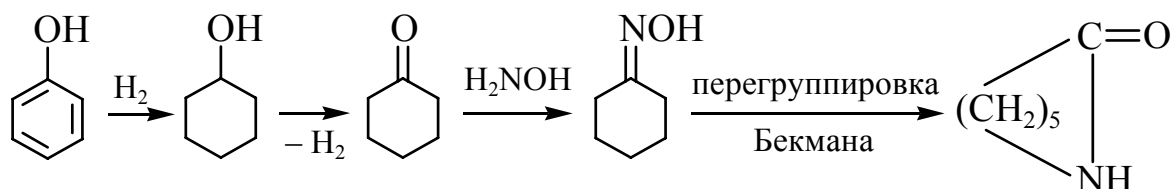
12.2. Поликапроамид (полиамид 6) – капрон (СССР), найлон 6 (США)

Сырьем для производства полиамида 6 служит ϵ -капролактам. Его синтез осуществляется в промышленности различными способами на основе фенола, бензола или циклогексана.

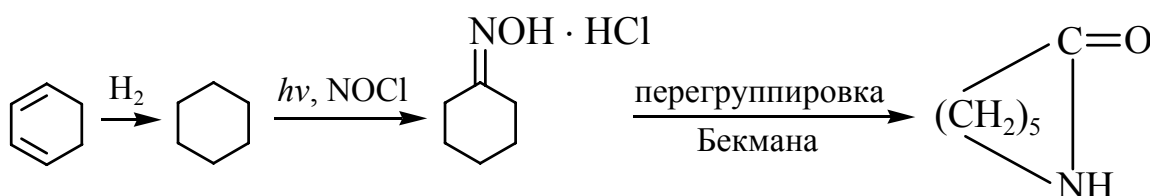
До 60-х гг. фенол был основным сырьем в производстве ϵ -капролактама, но в настоящее время его больше получают из бензола через циклогексан.

ϵ -Капролактама получают:

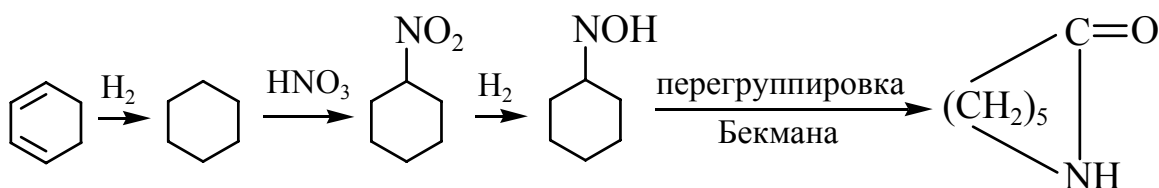
1) из фенола:



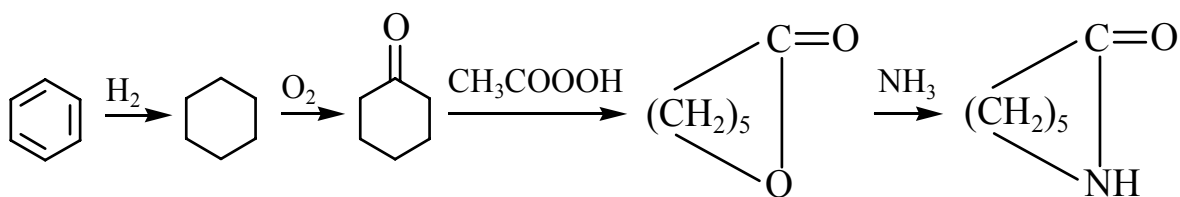
2) из бензола:



3) через промежуточную стадию образования нитроциклогексана:



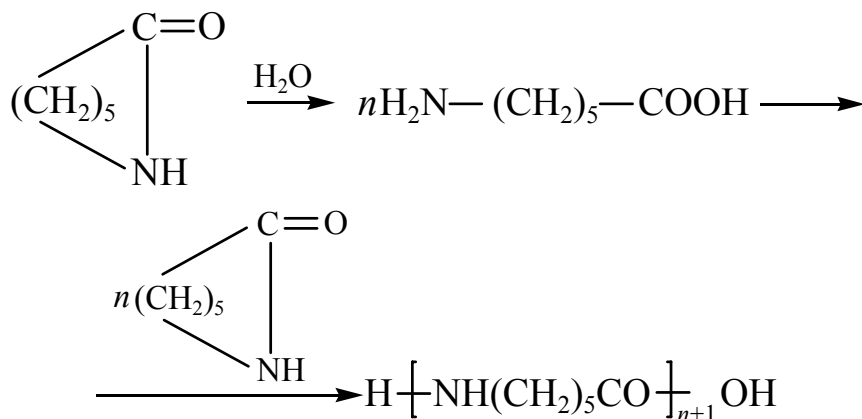
Из бензола ϵ -капролактама получают также через капролактон:



Полимеризация ϵ -капролактама

Полимеризация ϵ -капролактама протекает с раскрытием цикла под действием воды, спиртов, кислот, оснований и других веществ. Если полимеризация происходит в присутствии воды, то этот процесс называется *гидролитической полимеризацией*. Однако катализатором при этом в действительности является ϵ -аминокапроновая кислота. Она образуется в процессе гидролиза лактама. Под действием же щелочных катализаторов протекает *анионная полимеризация* ϵ -капролактама.

Гидролитическая полимеризация ϵ -капролактама. Схема гидролитической полимеризации ϵ -капролактама приведена ниже:



Гидролиз ϵ -капролактама до ϵ -аминокапроновой кислоты – наиболее медленная реакция. Она лимитирует общую скорость процесса. В этой связи полимеризацию ϵ -капролактама проводят в присутствии уже готовой ϵ -аминокапроновой кислоты или под действием продукта взаимодействия эквимольных количеств адипиновой кислоты и гексаметилендиамина (соль АГ).

С повышением температуры скорость гидролитической полимеризации ϵ -капролактама увеличивается, но при этом уменьшается молекулярная масса образующегося полиамида. Поэтому для получения необходимой молекулярной массы полимера при достаточной скорости реакции подбирают оптимальную температуру проведения процесса полимеризации. Установлено, что оптимум температуры для гидролитической полимеризации ϵ -капролактама находится в пределах 220–300°C.

Следует принимать во внимание то, что процесс гидролитической полимеризации ϵ -капролактама равновесный, и в образующемся полиамиде всегда остается некоторое количество мономера и олигомеров. Состояние равновесия, как известно, зависит от температуры реакции. В связи с этим, выбирая рабочую температуру, необходимо учитывать сразу все зависящие от нее параметры: скорость реакции, молекулярную массу полимера и содержание мономера в полимере.

Мономер и олигомеры, содержащиеся в образовавшемся полиамиде, ухудшают его эксплуатационные свойства. Во избежание этого полимер отмывают горячей водой или вакуумируют для удаления мономера и наиболее низкомолекулярных олигомеров.

Гидролитическую полимеризацию ϵ -капролактама проводят при температурах, превышающих температуру плавления образующегося полимера. Расплавленный полиамид активно окисляется кислородом воздуха, поэтому полимеризацию проводят в инертной атмосфере, используя азот высокой степени очистки. Расплав полиамида перекачивают из аппарата в аппарат также с помощью азота.

Полиамид, образующийся в результате гидролитической полимеризации ϵ -капролактама, содержит свободные концевые карбоксильные и аминогруппы и склонен к деструктивным реакциям ацидолиза и аминоллиза. Для термостабилизации полиамида 6 концевые группы его макромолекул блокируют введением в реакционную смесь моnofункциональных веществ (кислоты, спирты, амины), реагирующих с концевыми группами. Таким образом ограничиваются возможности полимера вступать в дальнейшие реакции. Наиболее часто в качестве стабилизатора применяют уксусную кислоту как один из наиболее доступных реагентов.

Гидролитическая полимеризация ϵ -капролактама в настоящее время проводится в аппаратах непрерывного действия.

Технологический процесс производства полиамида 6 непрерывным способом включает стадии подготовки сырья, полимеризации ϵ -капролактама, охлаждения, измельчения, промывки и сушки полимера. На рис. 12.1 представлена технологическая схема получения полиамида гидролитической полимеризацией ϵ -капролактама в присутствии водного раствора соли АГ.

Мономер (ϵ -капролактама) загружают в бункер 1, с помощью шнекового питателя его подают в плавитель 2, где он расплавляется при 90–100°C в токе азота. В расплавленный мономер вводят стабилизатор. Затем с помощью сжатого азота или насосом через фильтр 3 его подают в полимеризационную колонну 4. Все трубопроводы и фильтр обогревают паром для предотвращения кристаллизации лактама. В аппарате 5 при нагревании и перемешивании готовят 40%-ный раствор соли адипиновой кислоты и гексаметилендиамина (соль АГ) или раствор ϵ -аминокапроновой кислоты (активаторы полимеризации), который с помощью дозирующих насосов непрерывно подают в полимеризационную колонну 4. Полимеризация происходит при 250–270°C (максимальную температуру поддерживают в средней части колонны).

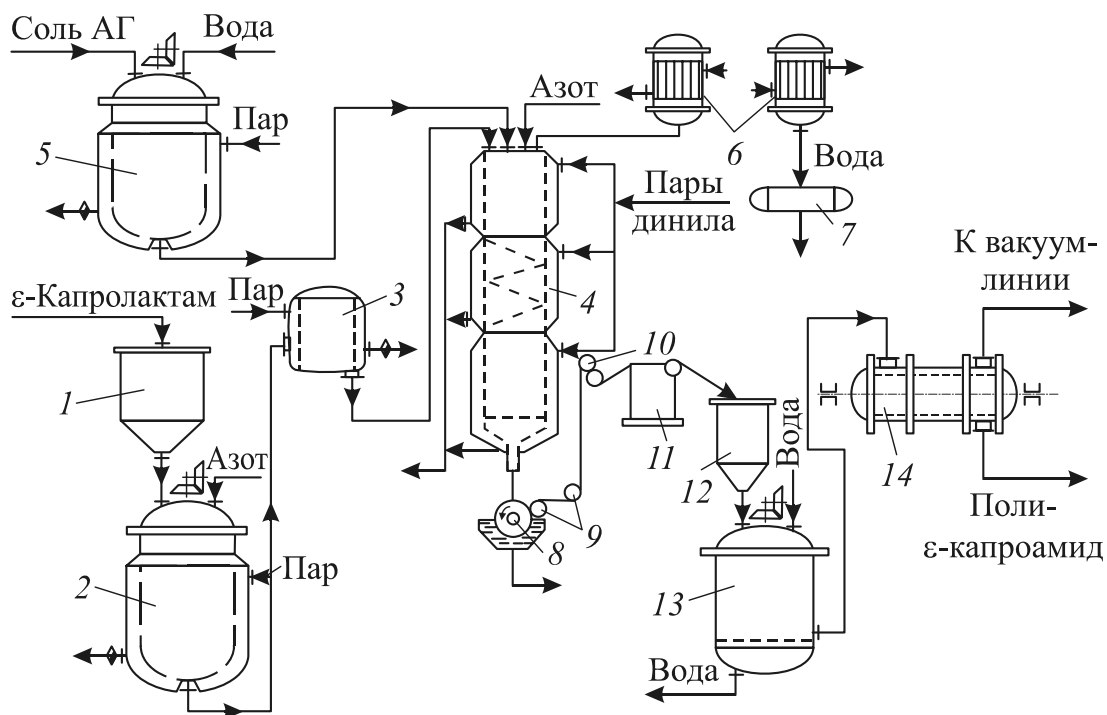


Рис. 12.1. Схема процесса производства полиамида 6 (поли-ε-капроамида) непрерывным способом:

- 1 – бункер ε-капролактама; 2 – плавитель ε-капролактама; 3 – фильтр;
 4 – полимеризационная колонна; 5 – аппарат для растворения соли АГ;
 6 – кожухотрубные теплообменники-холодильники; 7 – сборник воды;
 8 – поливочный барабан; 9 – направляющие валки; 10 – тянущие валки;
 11 – резательный станок; 12 – бункер для крошки; 13 – экстрактор;
 14 – вакуум-сушилка

В ходе процесса выделяется вода. Пары воды при выходе из колонны увлекают с собой пары ε-капролактама. Смесь паров направляют в теплообменники 6, где лактам конденсируется и возвращается обратно в колонну, а вода собирается в сборнике 7.

Под давлением расплав полимера поступает из колонны в фильтр, выдавливается из нее на поливочный барабан 8, который находится в ванне с холодной проточной водой. Охлажденный полимер в виде ленты или жгутов поступает с помощью направляющих 9 и тянущих 10 валков в резательный станок 11, где он измельчается. Крошка полимера собирается в бункере 12, а затем промывается в экстракторе 13. Промытый продукт сушится в вакуум-сушилке 14 при температуре не выше 125–130°C.

Колонна для непрерывной полимеризации ε-капролактама может быть выполнена в виде вертикальной U- или Г-образной трубы. Схема одной из них представлена на рис. 12.2.

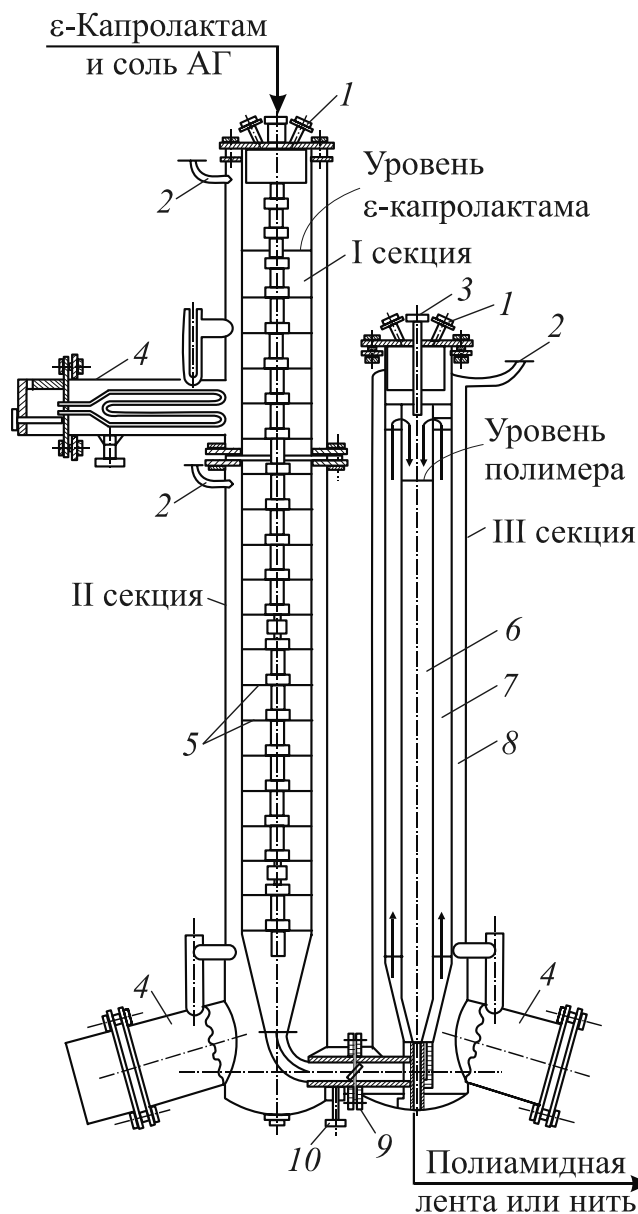


Рис. 12.2. Конструкция колонны

для непрерывной полимеризации ϵ -капролактама:

- 1 – смотровые стекла; 2 – воздушники; 3 – штуцер для уровнемера;
 4 – карманы для электронагревательных пакетов;
 5 – перфорированные диски; 6 – внутренняя труба;
 7 – наружная труба; 8 – паровая рубашка; 9 – поворотная регулировочная заслонка; 10 – регулировочный винт

ϵ -Капролактam и раствор соли АГ поступают в верхнюю часть I секции U-образной колонны, где поддерживается температура 250–260°C. Максимальная температура 260–275°C устанавливается во II секции реакционной колонны. Для исключения перемешивания образующегося полимера с поступающим в колонну мономером

труба разделена перфорированными алюминиевыми дисками, расположенными на расстоянии 25–30 см один от другого. После выхода полимера из U-образной колонны его дальнейшая переработка аналогична переработке по технологии для периодического процесса (см. рис. 12.1 на с. 386).

Анионная (скоростная) полимеризация ϵ -капролактама. Анионную полимеризацию ϵ -капролактама с высокой скоростью можно проводить в растворе или в расплаве при 160–220°C в присутствии каталитической системы (натриевая соль ϵ -капролактама и активатор). В качестве активатора используют ациламиды, изоцианаты и другие соединения. В промышленности в качестве каталитической системы применяют натриевую соль ϵ -капролактама и N-ацетилкапролактама. Натриевую соль ϵ -капролактама получают с использованием щелочи с последующей тщательной отгонкой воды. Процесс протекает за 1,0–1,5 ч при температуре даже ниже температуры плавления полимера с выходом 97–98%. Так получают полимер капролит (или капролон).

Производство поли- ϵ -капроамида (капролита). Технологическая схема производства капролита в присутствии каталитической системы, состоящей из натриевой соли ϵ -капролактама и N-ацетилкапролактама, приведена на рис. 12.3.

В аппарате 1 ϵ -капролактама расплавляют при 85–90°C, тщательно высушивают в вакууме в атмосфере азота. Осушенный продукт через фильтр 2 разливают равными объемами в реакционные аппараты 3 и 4. В реактор 3 добавляют 0,6 мол. % металлического натрия и при энергичном перемешивании при 95–100°C получают раствор натриевой соли ϵ -капролактама в ϵ -капролактаме. В аппарат 4 вводят 0,6 мол. % N-ацетилкапролактама. Затем температуру в аппаратах 3 и 4 повышают до 135–140°C и равные объемы обоих растворов при помощи дозирочных насосов направляют в быстродействующий смеситель 5. Количество подаваемых в смеситель растворов зависит от объема используемой формы, в которой проводится полимеризация. Готовую смесь загружают в форму 6, помещают в термошкаф 7 и выдерживают 1 ч, постепенно повышая температуру от 140 до 180°C. В течение этого времени происходит полимеризация ϵ -капролактама и отверждение образующегося полиамида. Затем форму медленно охлаждают и извлекают изделие. Полимер не требует отмывки и сушки, так как содержание мономера в нем незначительно.

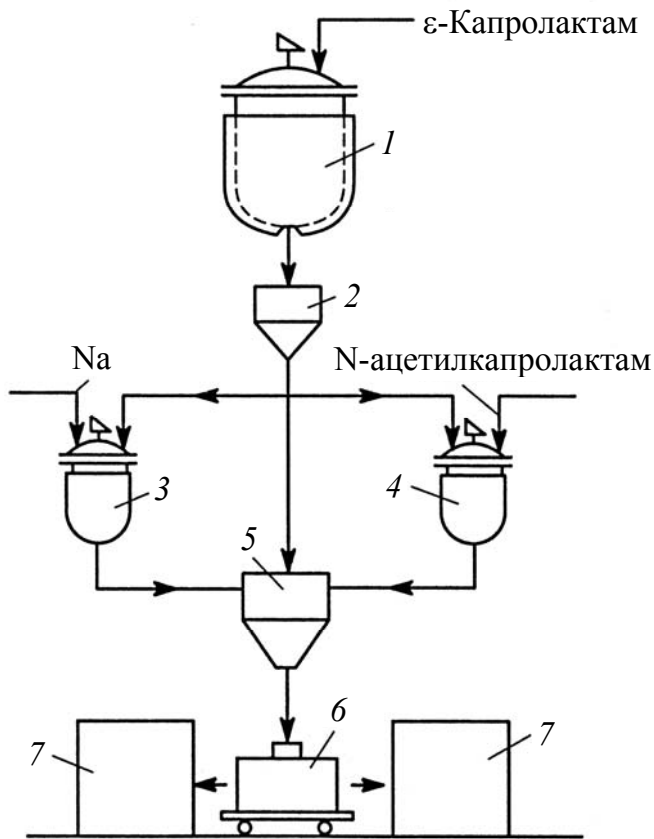


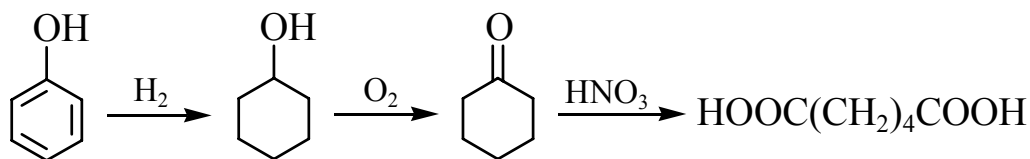
Рис. 12.3. Схема процесса производства капролита:
 1 – плавитель-осушитель ϵ -капролактама; 2 – фильтр;
 3 – реактор для приготовления натриевой соли ϵ -капролактама;
 4 – аппарат для приготовления раствора N-ацетилкапролактама
 в ϵ -капролактаме; 5 – смеситель; 6 – форма;
 7 – полимеризационный шкаф

Скоростная полимеризация ϵ -капролактама применяется в промышленности для получения крупногабаритных и толстостенных изделий. Процесс скоростной полимеризации используют также для получения полиамида 12 из додекалактама и наполненных полиамидов.

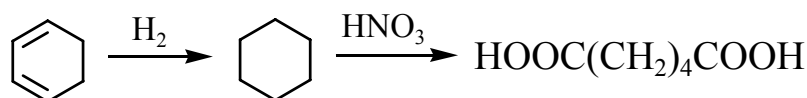
12.3. Полигексаметиленадипамид (полиамид 6,6)

Для производства полиамида 6,6 используют адипиновую кислоту и гексаметилендиамин.

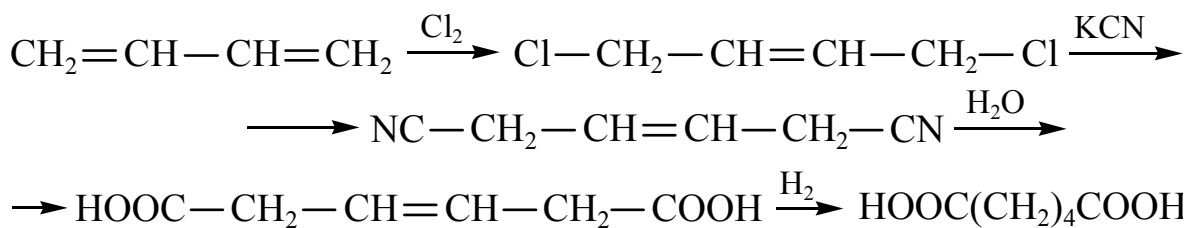
Адипиновую кислоту получают:
 – из фенола:



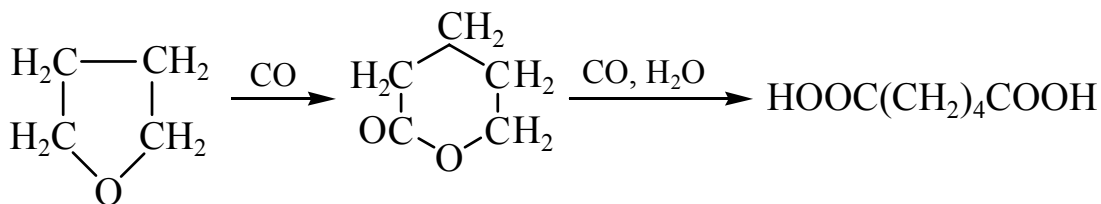
– из бензола через циклогексан:



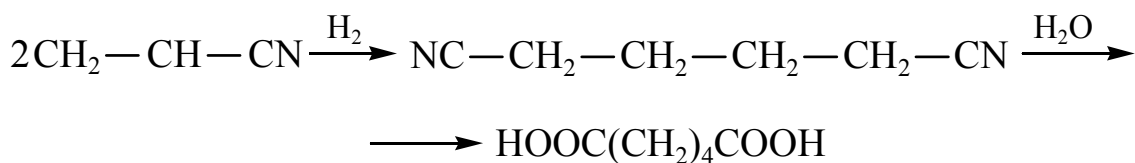
– из бутадиена через динитрил:



– из тетрагидрофурана:

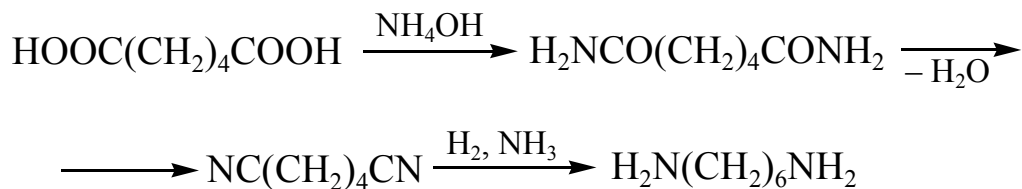


– гидродимеризацией акрилонитрила:

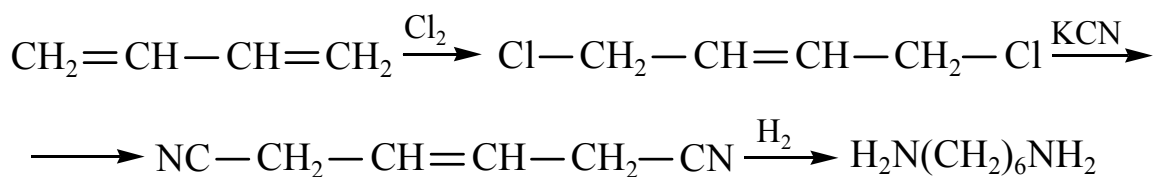


Гексаметилендиамин получают:

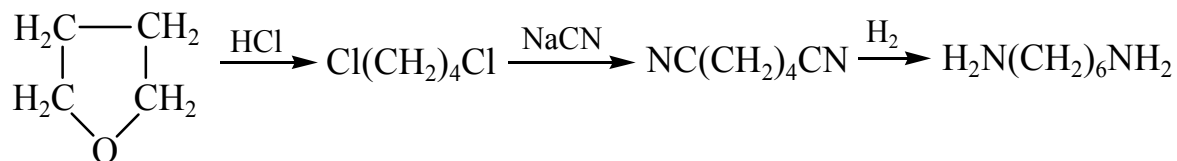
1) из адипиновой кислоты:



2) из бутадиена:



3) из тетрагидрофурана:



Для получения полиамида высокой молекулярной массы из дикарбоновых кислот и диаминов необходимо соблюдать эквимольное соотношение реагирующих веществ. Наиболее удобно для этого использовать в технологическом процессе соли адипиновой кислоты и гексаметилендиамина (соль АГ).

Производство соли АГ может быть выделено в отдельный процесс, совмещено с непрерывным производством мономеров (в этом случае кислоту и диамин используют не отдельно, а сразу готовят из них соль) или включено в непрерывный процесс производства полиамида 6,6.

Получение соли АГ как отдельный процесс представлено на рис. 12.4.

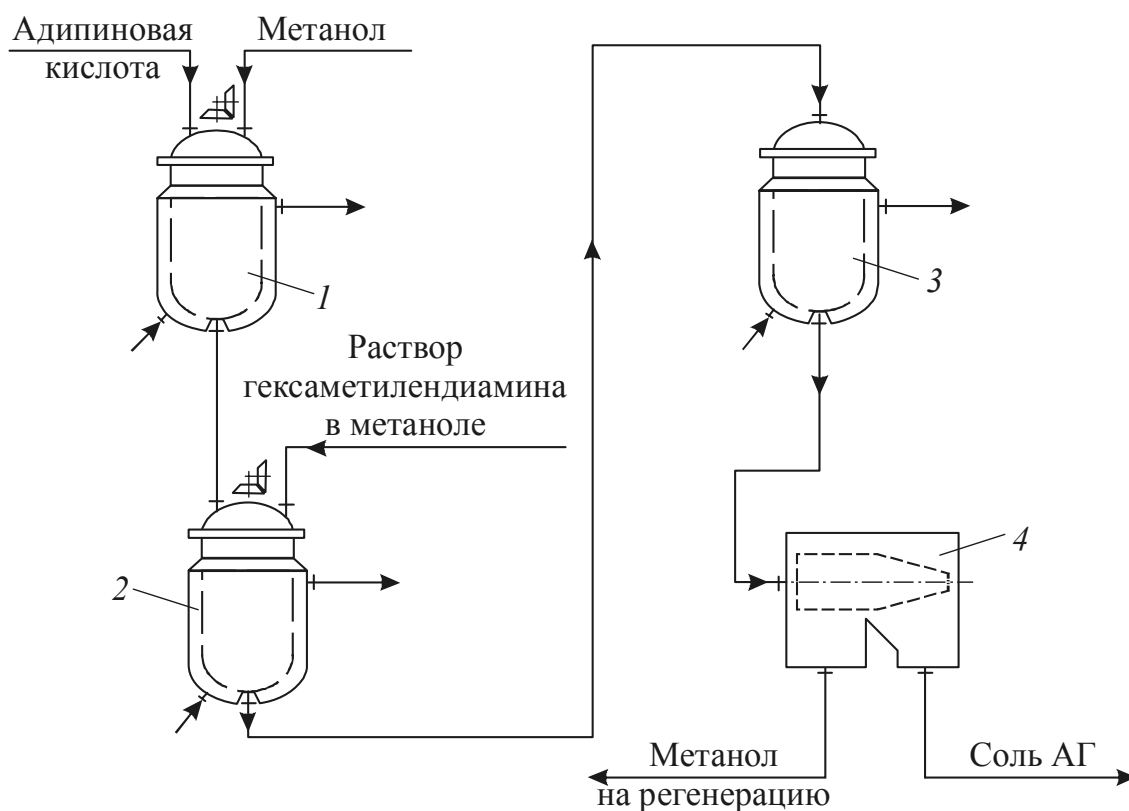


Рис. 12.4. Схема процесса производства соли АГ:

1 – аппарат для растворения адипиновой кислоты; 2 – аппарат для получения соли АГ; 3 – аппарат для осаждения соли АГ; 4 – центрифуга

В аппарате 1, снабженном мешалкой и рубашкой для обогрева и охлаждения, растворяют адипиновую кислоту в метаноле и полученный 20%-ный раствор постепенно вводят в реактор 2, где находится 50%-ный раствор гексаметилендиамина в метаноле. Реакционная смесь нагревается за счет выделения тепла реакции нейтрализации. Образовавшуюся реакционную массу передавливают азотом в аппарат 3, в нем раствор охлаждается, и соль АГ, плохо растворимая в холодном метаноле, осаждается (примерно 95% по массе). Соль АГ отделяют на центрифуге 4, а маточный раствор направляют в колонну для отгонки метанола.

Чистая соль АГ – белый кристаллический порошок с $T_{\text{пл}} = 190\text{--}191^\circ\text{C}$, легко растворимый в воде (47% при 18°C с длительным сроком хранения).

Получение полиамида 6,6 поликонденсацией соли АГ. Поликонденсация соли АГ с целью получения полиамида 6,6 начинается при температуре выше 200°C , но оптимальные результаты достигаются при $270\text{--}280^\circ\text{C}$. Реакция протекает практически до конца, и в условиях равновесия образуется полимер, содержащий менее 1% мономеров и низкомолекулярных соединений. В этом случае исключается длительный и трудоемкий процесс отмывки полимера от низкомолекулярных продуктов, необходимый при гидролитической полимеризации ϵ -капролактама.

В ходе реакции полиамид 6,6 частично разлагается, что является причиной затруднений организации непрерывного процесса его производства.

Схема процесса производства полигексаметиленадипамида (полиамида 6,6) приведена на рис. 12.5.

Готовую соль АГ подают на поликонденсацию в реактор-автоклав 1, в него загружают также уксусную кислоту в количестве 1/150 моль на 1 моль соли. Реактор-автоклав (цилиндрический аппарат емкостью 1–6 м³) выполнен из хромоникелевой стали, снабжен рубашкой для обогрева высокотемпературным теплоносителем (дикином или паром). Поликонденсацию ведут в атмосфере азота при постепенном нагревании реакционной смеси до 220°C и давлении 1,5–1,9 МПа в течение 1–2 ч, от 220 до 260°C на протяжении 1,0–1,5 ч, а затем давление стравливают до атмосферного на 1 ч и после этого снова повышают давление до 1,5–1,9 МПа. При снижении давления выделяющаяся в ходе реакции вода закипает и ее пары перемешивают расплав полимера. Остатки воды удаляют под вакуумом.

Общая продолжительность процесса поликонденсации составляет 6–8 ч. Контроль процесса ведут по количеству выделившейся воды, пары которой конденсируются в холодильнике 2, а затем стекают в мерник 3.

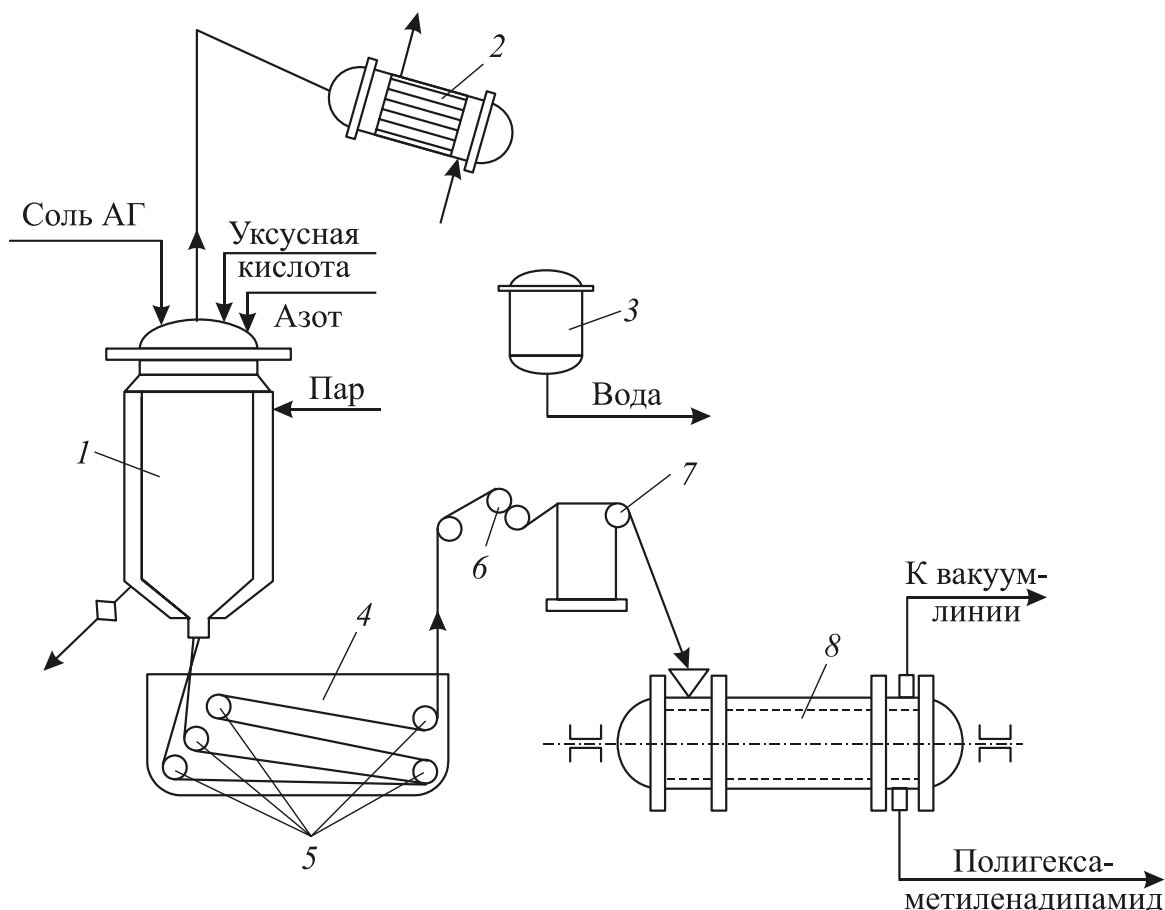


Рис. 12.5. Схема процесса производства полиамида 6,6 (полигексаметиленадипаида):

- 1 – реактор-автоклав поликонденсации; 2 – холодильник;
 3 – сборник воды; 4 – охлаждающая ванна;
 5 – направляющие валки; 6 – тянущие валки;
 7 – резательный станок; 8 – вакуум-гребковая сушилка

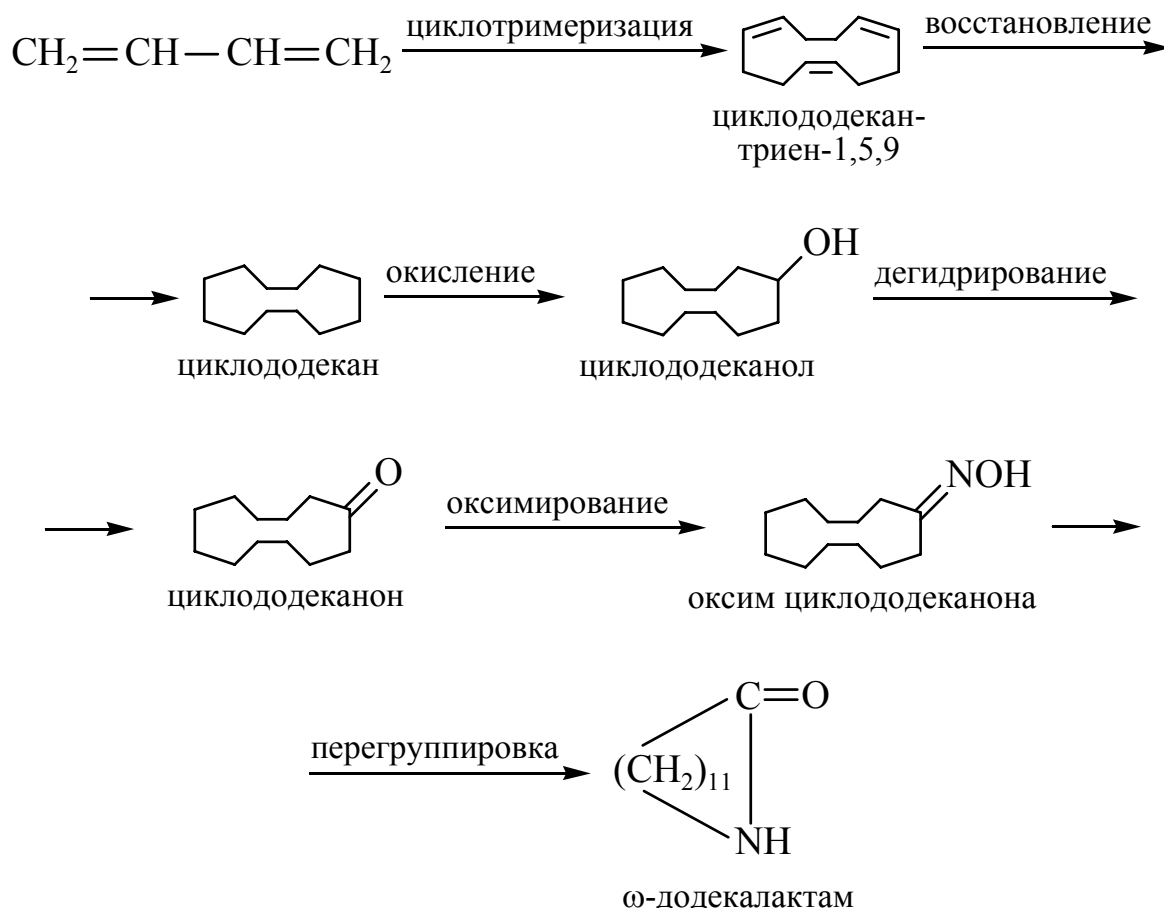
После завершения реакции расплав полиамида продавливается с помощью сжатого азота через обогреваемую фильеру в ванну 4 с проточной водой.

Жгуты или ленты полиамида с помощью направляющих 5 и тянущих 6 валков поступают на измельчение в резательный станок 7. Гранулы полиамида сушатся в вакуумной барабанной сушилке 8, после чего поступают на упаковку.

12.4. Полидодеканамид (полиамид 12)

Производство полиамида 12 организовано в бывшем СССР в 1970–71 гг. Полиамид 12, обладая характерными для полиамида 6, полиамида 6,6 физико-химическими свойствами, отличается от них более высокой гидрофобностью и эластичностью. Благодаря низкому влагопоглощению полиамида 12 изделиям на его основе обеспечена стабильность и деформационная стойкость в средах с различной влажностью.

Сырьем для производства полиамида 12 является ω -додекалактam, который синтезируют по схеме:



Полимеризация ω -додекалактама. Полимеризацию мономера в присутствии органических и неорганических кислот проводят по схеме, близкой к схеме получения полиамида 6,6. Полимер можно получать также методом щелочной, гидролитической и активированной анионной полимеризации ω -додекалактама. Анионная полимеризация

ω -додекалактама и технологическое оформление процесса аналогичны процессу получения полиамида 6. В последние годы в России полиамид 12 выпускается двух марок: литьевой П 12Л и экструзионный П 12Э.

12.5. Производство модифицированных полиамидов (полиамиды 54, 548, 54/10)

Полиамиды являются кристаллическими полимерами. Они малорастворимы, обладают высокими температурами плавления и недостаточно хорошими технологическими характеристиками. С целью регулирования физико-механических свойств, улучшения растворимости и прозрачности в промышленных масштабах получают смешанные полиамиды путем совместной поликонденсации различных компонентов, например соли АГ, соли СГ и ϵ -капролактама. Технологический процесс получения смешанных полиамидов включает те же стадии, что и производства полигексаметиленадипамида.

Степень кристалличности модифицированных полиамидов меньше, чем гомополимеров. Они плавятся при более низких температурах и приобретают растворимость в метиловом, этиловом и других спиртах. Их растворы используют для получения полиамидных пленок, лаков, покрытий и клеев для склеивания полиамидных изделий и материалов на их основе.

12.6. Ароматические полиамиды

Ароматические полиамиды (полиарамида, АПА) позволили решить проблему получения легких, высокопрочных, высококомодульных, тепло-, огнестойких материалов многофункционального назначения практически всего традиционного ассортимента полимерных материалов.

Ароматические полиамиды (АПА) являются линейными полимерами, обладают повышенной прочностью, высокими температурами стеклования ($T_{ст} > 200^{\circ}\text{C}$) и плавления ($T_{пл} > 300^{\circ}\text{C}$).

Температура плавления АПА в первую очередь определяется ориентацией фениленовых групп в цепи. АПА с фениленовыми группами, соединенными преимущественно в *n*-положении, являются высокоплавкими полимерами ($T_{\text{пл}} = 500^\circ\text{C}$). Наличие в структуре *m*-фениленовых и особенно *o*-фениленовых групп приводит к снижению $T_{\text{пл}}$ и $T_{\text{ст}}$. Низкие значения $T_{\text{пл}}$ АПА с *o*-фениленовыми группами объясняются затруднением вращения и неполнотой образования водородных связей.

Паразамещенные ароматические полиамиды имеют высокую степень кристалличности благодаря жесткости и симметрии цепей таких полимеров и используются для производства высокомодульных волокон, органопластиков многофункционального назначения.

Уникальные свойства АПА позволили разработать ряд новых типов материалов (полимерная бумага, полимеросотопласты, высокомодульные волокна), которые нашли широкое применение в передовых отраслях техники. Они существенно расширяют возможности такого класса полимеров, как полиамиды, среди которых объем производства алифатических полиамидов превышает 5 млн. т (доля для формованных изделий – 1 млн. т, остальное – волокна, пленки). Ассортимент продуктов из полиамидов превышает 1500 наименований, и ежегодно на рынке появляется около 100 новых модификаций (наполненные, армированные, ударопрочные, улучшенной тепло- и термостойкости, огнестойкие полиамиды; АПА, наполненные длинными волокнами для деталей шпал линий метро; полиамиды с высокой ударной прочностью при низких температурах и др.).

АПА перерабатывают в лаки, пленки, волокна, а затем на основе волокон получают бумаги, различные тканые и нетканые материалы, органопластики, многослойные металлополимерные композиции, полимерную броню.

Пленки и покрытия на основе ароматических полиамидов получают из растворов полимера путем высушивания или высушивания в сочетании с последующей отмывкой растворителя.

12.6.1. Способы получения и структура ароматических полиамидов

Ароматические полиамиды вследствие их высокой температуры плавления не могут быть получены поликонденсацией в расплаве. Поликонденсация в расплаве для получения полиарамида не применяется, так как исходные диамины обладают относительно низкой

реакционной способностью, а образующиеся полиамиды чаще всего при температурах расплава разлагаются. Обычно получение АПА проводят реакцией поликонденсации хлорангидридов ароматических дифункциональных кислот и ароматических диаминов в ДМАА (N,N'-диметилацетамид) с переамидированием хлорангидрида карбоновой кислоты ДМАА.

12.6.2. Полифениленизофталамид (фенилон)

Фенилон (поли-*m*-фениленизофталамид) имеет следующую структуру:

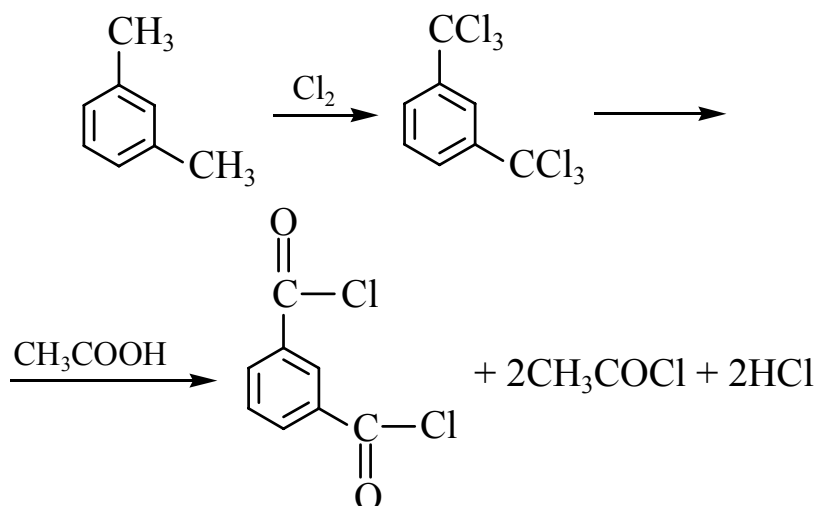


Представляет собой продукт поликонденсации *m*-фенилендиамин и хлорангидрида изофталевой кислоты.

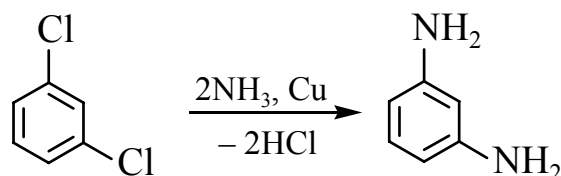
Для ароматических полиамидов, в том числе и для фенилона, характерны высокие температуры стеклования и плавления. Полимер обладает стойкостью к длительному тепловому (при 220–250°C) и атмосферному старению, повышенной радиационной и химической стойкостью и рядом других ценных свойств, что позволяет использовать его для изготовления деталей конструкционного назначения и узлов, эксплуатируемых в жестких режимах.

Сырьем для производства фенилона служит хлорангидрид изофталевой кислоты и *m*-фенилендиамин либо смесь *m*- и *n*-фенилендиамина.

Хлорангидрид изофталевой кислоты получают различными способами. Так, наиболее перспективным является способ, основанный на хлорировании *m*-ксилола с последующей обработкой образующегося гексахлор-*m*-ксилола уксусной кислотой:



Фенилендиамины могут быть получены различными способами, но важнейшим из них считается каталитический синтез диамина из соответствующего дихлорбензола и аммиака в присутствии меди или ее солей:



12.6.3. Получение фенилона путем поликонденсации фенилендиаминов с хлорангидридом изофталевой кислоты

Метод синтеза полиамидов по реакции взаимодействия диаминов с хлорангидридами дикарбоновых кислот является примером неравновесной поликонденсации, характеризующейся высокими скоростями превращения исходных веществ. Существенное влияние на выход и свойства полимера, получаемого неравновесной поликонденсацией, оказывают температура и продолжительность реакции, соотношение исходных веществ, их концентрация, природа эмульгаторов и др. Обычно реакция протекает при относительно низких температурах; повышение же температуры является причиной уменьшения молекулярной массы образующегося полимера.

Высокие скорости взаимодействия реагентов обеспечивают получение высокомолекулярного соединения за очень короткий промежуток времени (1–10 мин). Влияет на скорость поликонденсации также режим перемешивания реакционной массы: с увеличением интенсивности перемешивания возрастают выход и молекулярная масса полимера. Выделяющийся в процессе неравновесной поликонденсации хлористый водород необходимо связывать или удалять, так как он может вызвать обрыв растущей цепи или деструкцию полимера при его переработке и эксплуатации.

Для получения ароматических полиамидов наибольшее практическое значение имеет поликонденсация в растворе, в эмульсии и на границе раздела двух жидких фаз (межфазная поликонденсация).

Фенилон получают поликонденсацией в эмульсии и в растворе.

Как известно, при эмульсионной поликонденсации на процесс образования полиамида значительное влияние оказывают также

высаливатели (хорошо растворимые в воде неорганические нейтральные соли, например NaCl). Их применяют для увеличения коэффициента распределения диамина, а также для регулирования состава фаз двухфазной системы. Часто роль высаливателя и акцептора может выполнять одно и то же соединение, например Na₂CO₃.

Получение фенилона методом эмульсионной поликонденсации осуществляют следующим образом: раствор хлорангида изофталевой кислоты смешивают с охлажденным до 5–10°C водным содовым раствором *m*-фенилендиамина при энергичном перемешивании. Полимер образуется преимущественно в органической фазе эмульсии, а выделяющийся хлористый водород нейтрализуется в водной фазе. Далее полимер осаждают, отфильтровывают, промывают горячей водой, снова отфильтровывают и сушат при 100–110°C под вакуумом. После просева получают фенилон в виде тонкодисперсного порошка.

Общая схема получения фенилона поликонденсацией в растворе включает следующие операции. Твердый хлорангидрид изофталевой кислоты вводят в охлажденный до температуры от –10 до –15°C перемешиваемый раствор *m*-фенилендиамина в диметилацетамиде. При этом выделяющийся при поликонденсации хлористый водород реагирует с диметилацетамидом, образуя гидрохлорид диметилацетамида, который частично выпадает в осадок. Поликонденсация заканчивается через 40–60 мин. В результате получают вязкий раствор фенилона в диметилацетамиде, содержащий 5–10% хлористого водорода в виде гидрохлорида диметилацетамида.

Такой раствор (фенилон-сырец) используют без какой-либо дополнительной обработки для получения пленок, покрытий, лаков, композиционных материалов. Иногда раствор перед применением подвергают нейтрализации, фильтрации, разбавлению, что часто бывает проще и экономичнее, чем выделение полимера из сиропа и его повторное растворение.

12.7. Переработка полиамидов

Наиболее распространенными методами переработки полиамидов являются литье под давлением, экструзия, центробежное литье.

Для получения высококачественных изделий обязательно тщательное высушивание полимера. Для этого используют вакуум-сушилки. Сушка проводится при 80–100°C в тонком слое до содержания влаги в массе не более 0,1%.

Особенность переработки полиамидов – применение литьевых машин с предпластикатором. Это обусловлено низкой теплопроводностью полиамидов, их высокой температурой плавления, узкими интервалами температур плавления и разложения. В предпластикаторе литьевая масса гомогенизируется, а затем впрыскивается в форму. Изделия, отлитые из предварительно пластицированной массы, имеют более высокую степень кристалличности, меньшие внутренние напряжения, повышенную механическую прочность.

Для полиамидов характерна низкая вязкость расплава (в среднем $(2-4) \cdot 10^2$ Па · с), поэтому они хорошо заполняют формы сложной конфигурации. Но из-за низкой вязкости часть расплава может преждевременно вытекать из сопла, что вызывает необходимость использования специальных запорных устройств.

Температуру в материальном цилиндре литьевой машины подбирают опытным путем в зависимости от размеров и формы изделия, поддерживая ее на 20–40°С выше температуры плавления полимера. При переработке полиамидов применяют высокие скорости литья в связи с тем, что эти полимеры имеют небольшой температурный интервал перехода из расплава в твердое состояние (в противном случае материал может затвердеть, не заполнив форму). Большое значение имеет расположение литников и правильная конструкция формы, в которой должна быть учтена усадка (1,0–2,5%).

Методом экструзии перерабатывают более высокомолекулярные полиамиды. Профильные изделия из них – ленты, листы, трубы, шланги, пленки и другие – изготавливают на экструзионных машинах со специальной конструкцией шнека.

Полиамидные пленки получают из расплава, выдавливая его непосредственно из поликонденсационного автоклава через фильеру, с последующим растягиванием пленки почти в 4 раза с целью ориентации и упрочнения.

Центробежное литье применяют при изготовлении изделий сравнительно больших размеров. Расплав полимера поступает в форму (камеру), вращающуюся с частотой 1200–5000 об/мин.

Методы прессования, спекания и вальцевания используются при переработке полиамидов в меньшей степени. При прессовании полиамидов трудно получить изделия толщиной более 3–5 мм из-за образования спекшихся частиц внутри изделий. Поэтому прессование применяется практически только для изготовления тонких плит.

Для получения изделий или покрытий методом спекания вначале формуют изделия из порошка полимера на холоду, затем их прогревают в масле, под вакуумом или в инертной атмосфере. Детали, изготовленные таким образом, не имеют внутренних напряжений и отличаются высокой стойкостью к истиранию.

Полиамидные покрытия наносят методом вибровихревого напыления, а покрытия на ткани, пленки и неметаллические поверхности – поливом (из растворов). Перспективным методом создания полимерных покрытий является использование порошковых материалов на основе полиамидов. На вальцах перерабатывают только пластифицированные смешанные полиамиды. Однородные полиамиды не вальцуют, так как они имеют малую пластичность и разлагаются при температуре вальцевания.

Переработка полиамидов в изделия из расплава осуществляется при высоких температурах, давлениях и в пресс-формах, иногда довольно сложных в изготовлении. Этим методом нельзя получать крупногабаритных изделий, так как при охлаждении расплава появляются внутренние напряжения, вызывающие иногда растрескивание материала. Для поли-ε-капроамида эти недостатки удалось в некоторой степени устранить, используя метод скоростной полимеризации ε-капролактама, по которому формование изделия происходит не в результате охлаждения расплава, а вследствие полимеризации ε-капролактама и кристаллизации образующегося полимера. Такой способ получил название *химического формования*.

12.8. Свойства и применение полиамидов

Молекулярная масса технических полиамидов колеблется в пределах 8000–25 000. По внешнему виду это твердые рогоподобные продукты от белого до светло-кремового цвета. Некоторые из них, преимущественно сополимеры, почти прозрачны. Температура плавления кристаллических алифатических полиамидов находится в пределах 180–280°C. С увеличением числа амидных групп в макромолекуле полиамида повышается температура его плавления, увеличивается жесткость и твердость. Полиамиды с нечетным числом метиленовых групп между амидными связями плавятся при более низкой температуре, чем полиамиды с четным числом метиленовых групп, на единицу меньшим данного нечетного.

Полиамиды отличаются высокой прочностью при ударных нагрузках и эластичностью, обладают способностью к холодной вытяжке, протекающей с образованием «шейки» и уменьшением диаметра образца полимера. В результате вытяжки длину волокна или пленки из полиамида можно увеличить в 4–6 раз.

Гомополиамиды хорошо растворяются только в сильнополярных растворителях, таких как концентрированные серная, соляная, азотная, муравьиная и некоторые другие кислоты, в фенолах, амидах; они не растворяются в воде, углеводородах, низших спиртах. Растворы щелочей разрушают полиамиды. При нагревании полиамидов на воздухе происходит их окислительная деструкция, резко увеличивающаяся под действием ультрафиолетовых лучей и солнечного света. В расплавленном состоянии при контакте с воздухом окисление происходит настолько быстро, что через несколько минут начинается потемнение расплава. Окисление полиамидов сопровождается резким ухудшением их физико-механических свойств.

Физико-механические показатели полиамидов приведены в таблице.

Свойства полиамидов могут быть значительно улучшены введением различных наполнителей – графита, талька, дисульфида молибдена, стеклянного волокна и др.

Наполнители несколько снижают эластичность материала, но уменьшают водопоглощение, коэффициент трения и термический коэффициент линейного расширения. Изделия из наполненных полиамидов имеют более стабильные показатели физико-механических свойств, повышенную деформационную стойкость, более стабильные размеры, мало изменяющиеся под воздействием температуры и влаги (например, материалы П-68-Т-20, П-68-Т-40, П-68-ДМ-1.5, наполненные графитом, дисульфидом молибдена и тальком соответственно). Это дает возможность использовать высоконаполненные полиамиды в радиоэлектронике и приборостроении для изготовления деталей с жесткими размерами допусков, работающих при температурах от –60 до 120°C.

Полиамиды обладают хорошими антифрикционными свойствами. Введение антифрикционных наполнителей, например графита и дисульфида молибдена, еще более повышает износостойкость полиамидов и снижает коэффициент трения примерно в 1,5 раза.

В качестве конструкционного, антифрикционного, электроизоляционного материала все большее применение находит полиамид 12, пониженное водопоглощение которого обеспечивает стабильность размеров изделий даже при работе во влажных средах.

Физико-механические свойства ненаполненных полиамидов

Показатель	Полиамид 6,6/6 (50:50)	Полиамид 6,8	Полиамид 6	Полиамид 6,6	Капролит	Фенилон	Полиамид 12
Плотность, кг/м ³	1120	1100	1130	1140	1160	1300–1400	1010–1020
Разрушающее напряжение, МПа: – при растяжении	44,1–49,0	44,1–49,0	54,0–68,7	78,5–107,9	88,3–93,2	78,5	49,0
– сжатии	68,6–83,4	83,1–98,1	83,1–98,1	98,1–117,7	117,7–122,6	–	58,9
– статическом изгибе	27,5–29,4	98,1–117,7	88,3–98,1	98,1–107,9	117,7–147,2	107,9	63,8
– срезе	–	54,0	58,9	–	–	–	–
Модуль упругости при растяжении, МПа	549	1079–1177	785–981	1570	2021–2266	–	1570
Ударная вязкость, кДж/м ²	196–245	98–118	98–128	98–157	98–157	98	88–98
Относительное удлинение при разрыве, %	300–350	100	100–150	100	120	50	250
Твердость по Бринеллю, МПа	40–45	100–150	100–120	80–100	200–250	До 340	75
Температура плавления, °С	168–176	213–221	210–215	–	220	430	175–180
Теплостойкость, °С: – по Вика	115	205–210	200	230	220–230	270	140
– Мартенсу	65	60	55	65	–	–	–
Коэффициент теплопроводности, Вт/(м · К)	0,23	0,24	0,24	0,24–0,29	0,24–0,29	0,19	0,24
Удельная теплоемкость, кДж/(кг · К)	–	–	–	0,08	–	1,42	2,60
Температурный коэффициент линейного расширения, 1/°С	(13–13,5) · 10 ⁻⁵	(11–12) · 10 ⁻⁵	11 · 10 ⁻⁵	(5–6) · 10 ⁻⁵	10 · 10 ⁻⁵	34 · 10 ⁻⁵	10 · 10 ⁻⁵
Удельное электрическое сопротивление: – поверхностное, Ом	–	–	1 · 10 ¹³ – 1 · 10 ¹⁴	–	–	1 · 10 ¹⁴	6,8 · 10 ¹⁵
– объемное, Ом · см	–	10 ¹⁴	10 ¹⁴	10 ¹⁴	–	1 · 10 ¹⁴	1 · 10 ¹⁵
Тангенс угла диэлектрических потерь при 10 ⁶ Гц	–	0,03	0,02–0,03	0,02	–	–	0,020–0,025
Диэлектрическая проницаемость при 10 ⁶ Гц	–	–	4,2	4	–	–	3–5
Электрическая прочность, кВ/мм	–	20	25	20–25	–	22	28–30
Водопоглощение, %	6–8	0,4	8–12	7–8	2	2,7	1,7
Бензостойкость, %	0,2	–	–	0,4	–	–	–

Сочетание высокой механической прочности с хорошими антифрикционными и электроизоляционными свойствами, коррозионной и химической стойкостью выдвинуло полиамиды в ряд важнейших конструкционных материалов. Из полиамидов изготавливают шестерни, вкладыши подшипников, втулки, ролики, муфты, ползуны, лопасти гребных винтов, вентиляторов, детали электроизоляционного назначения, медицинские инструменты.

Подшипники и другие трущиеся детали из полиамидов могут работать без смазки или при смазывании водой. Детали из полиамидов, наполненные графитом, тальком и дисульфидом молибдена, способны к самосмазыванию. В связи с этим применение полиамидов особенно целесообразно в текстильной и пищевой промышленности, где по условиям работы смазка узлов трения затруднена или нежелательна.

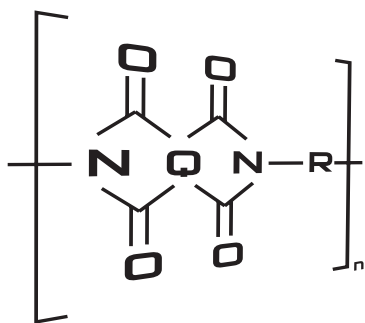
Полиамиды широко используют для изготовления пленочных материалов, лаковых покрытий, пропиточных составов и клеев. Полиамидные пленки применяют в качестве светопрозрачного покрытия при выращивании ранних овощных культур, как упаковочный материал; из них получают кинопленку, искусственную кожу и другие материалы. Высокой прочностью отличаются армированные полиамидные пленки.

Полиамидные покрытия обладают высокой механической прочностью и хорошей химической стойкостью. Их используют для защиты труб и резервуаров, изоляции электрических проводов, изготовления слоистых материалов, отделки ткани, кожи и т. д.

12.9. Сведения по технике безопасности при производстве полиамидов

При получении полиамидов применяются исходные мономеры, которые являются горючими и токсичными веществами. Наиболее токсичны алифатические и ароматические диамины. Лактамы менее токсичны, однако их предельно допустимая концентрация в воздухе производственных помещений все же низка (10 мг/м^3).

Следует отметить, что все типы полиамидов в твердом состоянии нетоксичны, но при их использовании и получении в виде порошков необходимо избегать образования пыли в воздухе в связи с тем, что их пылевоздушные смеси взрывоопасны. Важно своевременно производить уборку помещений.

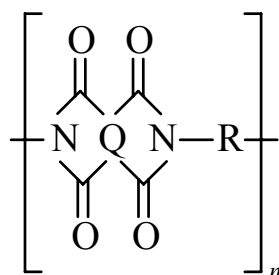


Глава 13

ПОЛИИМИДЫ И ДРУГИЕ ГЕТЕРОЦЕПНЫЕ ПОЛИМЕРЫ

13.1. Синтез ароматических полиимидов

Полиимиды (ПИ) – это синтетические полимеры, содержащие в основной цепи макромолекулы пятичленную циклическую имидную группу. Общая структура полимеров этого класса представлена схемой:



где Q – четырехвалентный ароматический, циклоалифатический или алифатический фрагмент; R – двухвалентный ароматический или алифатический фрагмент.

В зависимости от химического строения фрагментов Q и R, входящих в элементарное звено полимерной цепи, ПИ могут быть алифатическими, алициклическими и ароматическими, а по структуре цепи – линейными или трехмерными.

Уже в течение более 50 лет продолжают интенсивные исследования в области синтеза, изучения свойств и практического применения полимеров этого класса. Анализ научных публикаций свидетельствует о том, что в последние годы основные усилия ученых и технологов направлены:

- на разработку способов синтеза ПИ с привлечением для этой цели новых мономеров и изучение механизмов реакций их синтеза;

- разработку новых модификаторов и способов модифицирования полиимидов;
- разработку полиимидных композиционных и других материалов и исследование их свойств.

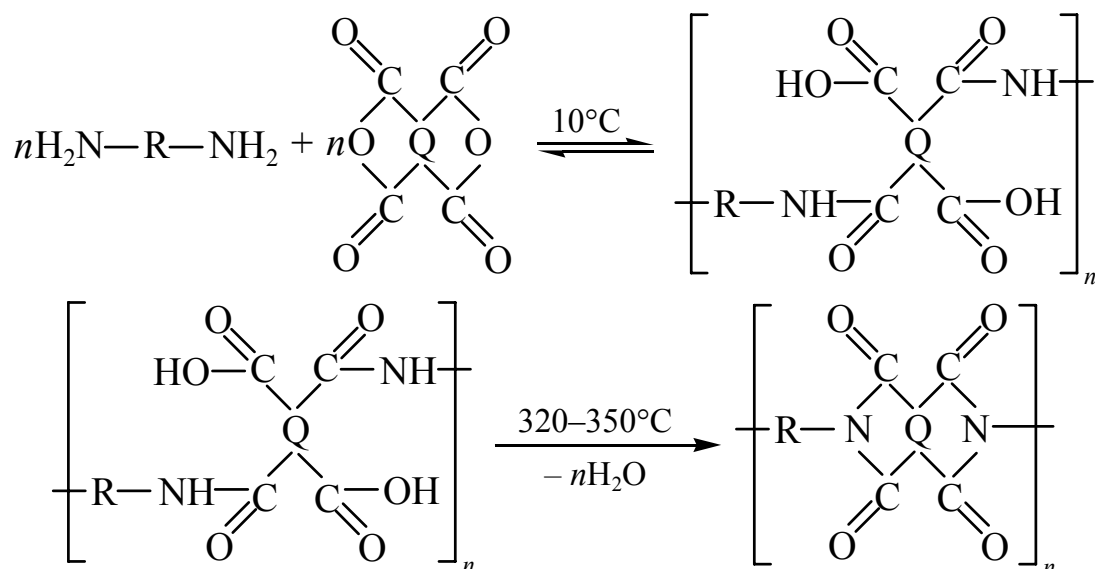
ПИ могут быть получены различными способами, среди которых наиболее часто используют:

1) двухстадийный синтез с проведением на первой стадии низкотемпературной поликонденсации диаминов с диангидами тетракарбоновых кислот в растворе с образованием форполимера – полиамидокислоты (ПАК) и последующим превращением ее на второй стадии в ПИ путем термической, химической или комбинированной обработки изделия из форполимера;

2) высокотемпературный одностадийный синтез с применением так называемых карбовых реагентов и образованием ПИ, растворимых в органических растворителях;

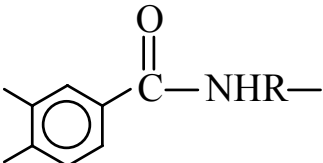
3) одностадийный синтез ПИ по реакциям поли- и циклоприсоединения и др.

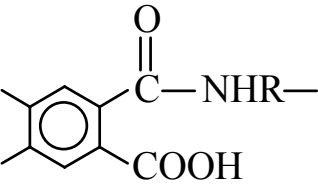
Из всех известных способов синтеза ПИ наиболее распространенным и практически важным является метод двухстадийной поликонденсации диаминов с диангидами тетракарбоновых кислот, разработанный фирмой «Дюпон» в 1959 г. Согласно этому способу, сначала поликонденсацией диаминов с диангидами тетракарбоновых кислот в апротонных растворителях получают форполимер – ПАК, а затем реакцией имидизации превращают ее в ПИ. Протекающие при двухстадийном синтезе химические процессы описываются схемами (Q и R – ароматические, алициклические, алифатические фрагменты):



Путем двухстадийного синтеза можно получать ПИ на основе ароматических, алициклических, алифатических, гетероциклических тетракарбоновых кислот и диаминов различного химического строения, что дает возможность регулировать структуру и свойства получаемых ПИ и получать материалы, пригодные для использования в различных областях современной техники.

Получаемая на первой стадии растворимая в апротонных амидных растворителях ПАК является гидролитически нестабильным соединением, склонным к гелеобразованию. Пленки, покрытия и другие изделия из ПАК ценных практических свойств не имеют. Обратимый характер образования ПАК установлен на основании изучения необратимой модельной реакции образования амида из алифатического моноангидрида и моноамина. Обнаружено, что ароматические полиамиды, не содержащие в ортоположении к амидной связи карбоксиль-

ную группу , являются очень стабильными. Поли-

амидокислотная структура форполимера  аналогична структуре полиамидов, содержащих в *o*-положении к амидной связи карбоксильные группы, и именно это приводит к существенному ускорению распада амидной связи и дает основание отнести процесс образования ПАК к равновесной поликонденсации.

В результате того, что концевые ангидридные группы ПАК, находящейся в растворе, в присутствии воды превращаются в *o*-карбоксильные группы, происходит дезактивация молекулы ПАК. Источником воды в реакционной системе является растворитель, но вместе с тем вода образуется в количестве, достаточном для постепенного снижения молекулярной массы ПАК вследствие протекания имидизации при хранении ее растворов, а также путем поглощения ее полярным апротонным растворителем из воздушной среды.

Молекулярные характеристики полимерных систем можно регулировать путем изменения условий синтеза, а именно природы растворителя, концентрации реакционной смеси, соотношения исходных мономеров и т. д.

При получении ПИ важной стадией является химическое превращение растворимых ПАК в полулестничные полимеры. Такое превращение происходит в результате реакции циклодегидратации (имидизации) и состоит в формировании внутрицепных имидных циклов с одновременным выделением воды. Механические, электрофизические и термические свойства получаемых ПИ-материалов во многом определяются глубиной завершения процесса превращения ПАК в ПИ. В настоящее время продолжается систематическое изучение влияния физических и химических факторов на ход процесса внутримолекулярной имидизации.

Имидизацию ПАК проводят химическим, термическим методами, сочетанием обоих этих методов, а также под воздействием ИК-излучения.

Высокотемпературную твердофазную циклизацию осуществляют после нанесения форполимера на изделие, в котором он используется, поскольку при этом полимер, как правило, теряет растворимость в органических растворителях. Она широко применяется при производстве так называемых самонесущих (неадгезированных) ПИ-пленок, при изготовлении электроизоляции в электротехнических изделиях, но не может быть использована при производстве ряда изделий микроэлектроники, особенно на основе такого полупроводникового материала, как арсенид галлия, потому что воздействие высокой температуры приводит к деградации свойств этого материала.

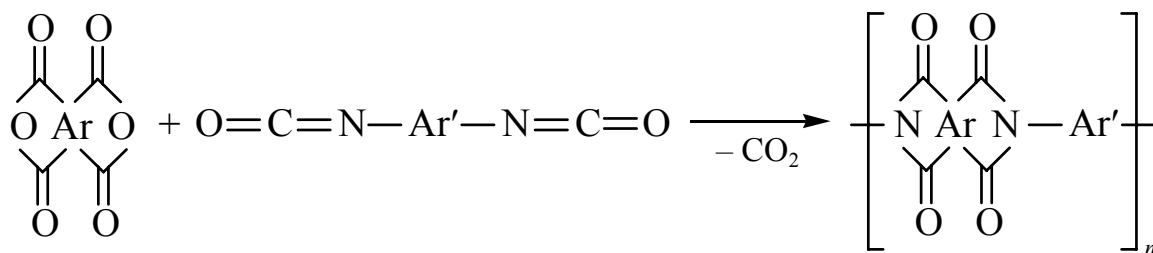
Существенным недостатком метода термической имидизации ПАК в твердой фазе является уменьшение, хотя и обратимое, молекулярной массы полимера. Это отрицательно сказывается на механических свойствах материала на промежуточных технологических стадиях. Снижение молекулярной массы обусловлено обратимым распадом ПАК и сильной зависимостью констант равновесия процесса имидизации от температуры. Процесс высокотемпературной твердофазной имидизации ПАК нельзя считать рациональным и по причине больших энергозатрат на его осуществление.

Для устранения перечисленных недостатков необходимы более мягкие методы превращения ПАК в ПИ. Эффективным способом превращения форполимеров в ПИ является так называемая химическая имидизация, при которой отщепление воды в каждом элементарном звене ПАК, сопровождающееся образованием пятичленного имидного цикла, происходит под воздействием водоотнимающего

реагента – уксусного ангидрида, смешанного с бензолом и третичным амином, катализирующими этот процесс.

Для синтеза ПИ используют широкий круг исходных реагентов, что позволяет регулировать свойства получаемых полимеров. При этом исследования, направленные на привлечение для синтеза и модифицирования ПИ новых мономеров и новых способов синтеза, продолжаются, поскольку возможности получения ПИ с более высокими эксплуатационными характеристиками не исчерпаны.

Сотрудниками «Доу кемикал» разработан новый способ получения промышленно-производимых ПИ-композиций марки PI-2080 путем непосредственной поликонденсации диангидридов тетракарбоновых кислот с ароматическими диизоцианатами в бензонитриле и анизоле:



По известным данным, ПИ могут быть получены путем взаимодействия смеси диаминов двух (диаминополисилоксана и карбоксилсодержащего диамина) или трех (диаминополисилоксана, карбоксилсодержащего диамина и ароматического или алициклического диамина) типов с ангидридом дикарбоновой кислоты, содержащим 2,5-диоксотетрагидрофурильную группу, с образованием ПАК и последующей ее имидизацией. Целевой ПИ растворяется в низкокипящих органических растворителях, например метилэтилкетоне, и применяется для изготовления светочувствительных композиций, необходимых для получения негативных ПИ-шаблонов при проявлении водно-щелочными растворами.

Адамантансодержащие ПИ на основе ПМДА, 1,6-гексаметилендиамина и 1,3-бис-(аминоэтил)адамантана, имеющие ряд ценных свойств, получены также методом одностадийного каталитического синтеза в среде расплавленной бензойной кислоты при 140°C. Статистический сополиимид (СПИ) указанного состава получен при одновременной загрузке смеси мономеров. Получен и СПИ на основе 1,6-гексаметилендиамина и 1,3-бис-(аминоэтил)адамантана со строгим чередованием фрагментов. В обоих случаях процесс синтеза протекает в гомогенном режиме. Полимеры, выделяемые из реакционной

системы в виде порошков, не растворимы в органических растворителях, за исключением *m*-крезола. Показано, что на основе 1,3-*бис*-(аминоэтил)адамантана, 1,6-гексаметилендиамина, ПМДА и этих диаминов и диангирида 3,3',4,4'-бензофенонтетракарбоновой кислоты методом высокотемпературного одностадийного каталитического синтеза в расплаве бензойной кислоты могут быть получены термопластичные частично кристаллические ПИ, структуру и свойства которых можно существенно варьировать путем изменения порядка введения реагентов.

Синтезирован бисэфирамин с *o*-замещенными боковыми *трет*-бутильными группами – 1,2-*бис*-(4-аминофеноксид)-4-*трет*-бутилбензол. При его взаимодействии с шестью диангиридами по двухстадийному способу получены некристаллические, хорошо растворимые в полярных органических растворителях пленкообразующие ПИ, которые имеют температуру стеклования 222–256°C по методу ДСК и 212–282°C по данным термомеханического анализа. По данным термогравиметрического анализа ПИ устойчивы при температурах до 500°C.

Получены ПИ из диангирида 3,3',4,4'-бифенилтетракарбоновой кислоты (I) и 1,2-*бис*-(4-аминофеноксид)-бензола (II), которые имеют хорошие прочностные и термические свойства. СПИ из I и эквимоллярных смесей II с другими диаминами также характеризуются хорошей прочностью и высокой термостабильностью, но в отличие от гомополиимидов растворимы в органических растворителях. На основе этих СПИ можно получать пленки с хорошим комплексом свойств и перерабатываемостью.

Термостойкие ПИ, имеющие высокую растворимость в органических растворителях, синтезированы из 4-арил-2,6-*бис*-(4-аминофенил)-пиридина и традиционных ароматических диангиридов – ПМДА и гексафторизопропилиден-2,2-*бис*-(фталевого) диангиридов, диангирида бензофенонтетракарбоновой кислоты. Синтез проводят в среде диметилацетамида через образование ПАК и ее имидизацию. Получены ПИ с выходом 93–99%, имеющие характеристическую вязкость 0,51–0,72 дл/г, температуру 10%-ной потери массы 518–592°C.

Ароматические ПИ с низкой температурой стеклования синтезированы на основе диангиридов ароматических карбоновых кислот (2,2-*бис*-(3,4-дикарбоксифенил)гексафторпропановой, 4,4'-(2,2,2-трифтор-1-фенилэтилиден)-дифталевого, пиромеллитовой) и ароматических

диаминов. Определены структура, характеристическая вязкость, термические свойства, диэлектрическая постоянная, граница пропускания УФ-излучения, абсорбция воды и показатели преломления этих полимеров. О перспективности фторсодержащих ПИ свидетельствуют и результаты многих других исследований.

Несомненный теоретический и практический интерес представляет также использование для синтеза ПИ 4,5-бис-(3-аминофеноксифталево́й кислоты, позволяющей получать сверхразветвленные и сшитые продукты.

О разнонаправленности исследований в области синтеза ПИ и их перспективности свидетельствуют работы, в которых описано получение карбоксилсодержащих и сульфированных полипиромеллит- и полинафтилимидов, а также работы, посвященные изучению возможности высокотемпературного синтеза ПИ в расплаве бензойной кислоты и диоксиде углерода, находящемся в сверхкритическом состоянии.

Таким образом, основные направления исследований в области синтеза ПИ касаются использования в качестве мономеров диаминов и диангидридов неизвестного ранее строения, проведения синтеза форполимеров в нетрадиционных условиях, а также использования для превращения ПАК в ПИ термической и химической имидизации. Однако с высокой долей вероятности можно предположить, что применение вышеперечисленных способов приведет к существенному повышению стоимости и снижению доступности полученных ПИ-материалов.

13.2. Модификация ароматических полиимидов

В настоящее время для достижения максимального соответствия свойств ПИ требованиям конкретных областей их использования, наряду с варьированием строения диаминной и диангидридной компонент макромолекул, применяется метод химической модификации известных пленкообразующих форполимеров различными агентами. В качестве модифицирующих агентов используют органические, неорганические вещества, элементоорганические соединения. Это могут быть реакционноспособные мономеры, олигомеры и полимеры. Большой модифицирующий эффект может дать применение

имидосодержащих мономеров и олигомеров для улучшения ряда эксплуатационных характеристик крупнотоннажных полимеров.

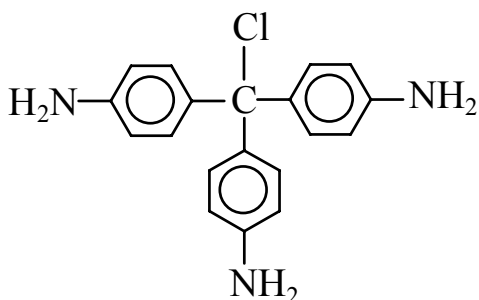
Модифицирование пленкообразующих ПИ может быть проведено как варьированием строения диаминной и диангидридной компоненты, так и смешением полимеров, олигомеров и реакционно-способных соединений в растворах. Например, при практическом использовании пленкообразующих ПИ в качестве специальных покрытий в микроэлектронике очень важно, чтобы материал обладал целым комплексом свойств, сочетающим высокие функциональные характеристики, главными из которых являются электрофизические свойства, высокая химическая и термическая стойкость, с технологическими свойствами. Отсутствие такого комплекса или существенно ограничивает возможность применения материала, или даже делает его невозможным.

Для придания ПИ свойств, максимально соответствующих требованиям конкретных областей применения, используются самые различные способы химической модификации. Чаще всего в макромолекулу форполимера – ПАК – вводят фрагменты мономерных или олигомерных полифункциональных реагентов, способных взаимодействовать с форполимером по его концевым амино- и карбоксильным группам. В зависимости от количества реакционноспособных групп в модификаторе это может приводить к увеличению молекулярной массы линейного полимера или образованию сшитой пространственной структуры. Такие изменения в строении полимера сопровождаются изменением деформационно-прочностных свойств, а в зависимости от химического строения модификатора во многих случаях придают полимеру специфические свойства. В частности, при создании рельефных диэлектрических слоев с микронными и субмикронными размерами используемый пленкообразующий ПИ-материал должен иметь интенсивную окраску, обеспечивающую контрастность полимерного слоя, достаточную для качественного проведения фотолитографических операций. Задача окрашивания ПИ осложняется тем, что многие нерекционноспособные красители, введенные в ПАК, при термической имидизации (прогрев от 20 до 300–400°C) мигрируют из пленки или деструктируют, снижая при этом физико-механические и термические свойства пленок, исключая возможность применения таких композиций в технологии.

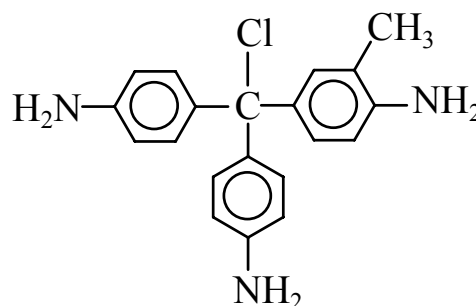
Для синтеза и модифицирования ПИ широко используются полифункциональные амины, в частности тетраамины – *бис*-(*о*-фенилен-

диамины) и бис-[3-амино-4(*n*-аминофенокси)]арилены. ПИ с хорошими эксплуатационными свойствами получены при применении в качестве полифункциональных аминов – олигоаминофениленов, что связано с образованием блочных пленкообразующих ПИ пространственного строения. Однако полученные полимеры из-за высокой степени сшивки обладают повышенной хрупкостью, что ограничивает возможность их использования. Применение при двухстадийном синтезе ПИ некоторых азокрасителей в качестве диаминных сомономеров позволило получить ПИ, хорошо растворимые в апротонных полярных растворителях, а также гомополиимиды и СПИ, окрашенные в цвета от желтого до бордового, однако обладающие неудовлетворительной пленкообразующей способностью и недостаточными диэлектрическими свойствами.

Авторами данного учебного пособия с сотрудниками изучена возможность использования в качестве полифункциональных аминов для синтеза термостойких, окрашенных ПИ аминокпроизводных трифенилметанового ряда. Выбор соединений этого класса, в частности триаминов I и II



триамин I
(фуксин)



триамин II
(парафуксин)

в качестве модифицирующих агентов поли(4,4'-дифенилоксид)-пиромеллитимида (ППИ), обусловлен их потенциальной способностью взаимодействовать с поли(4,4'-дифенилоксид)пиромеллитамидокислотой (ППАК) по ее концевым группам с образованием сшитой пространственной структуры.

Синтез осуществляли методом низкотемпературной поликонденсации свежеочищенных 4,4'-диаминодифенилоксид (ДАДФО) и ПМДА в растворе *N,N'*-диметилформамида (ДМФА) при различной степени отклонения их содержания в реакционной смеси от эквимольного соотношения. Молекулярную массу полученных образцов ППАК оценивали по величине относительной вязкости 0,5%-ных растворов ($\eta_{\text{отн}}$). Уравнение, описывающее реакцию такого синтеза, представлено на схеме 13.1.

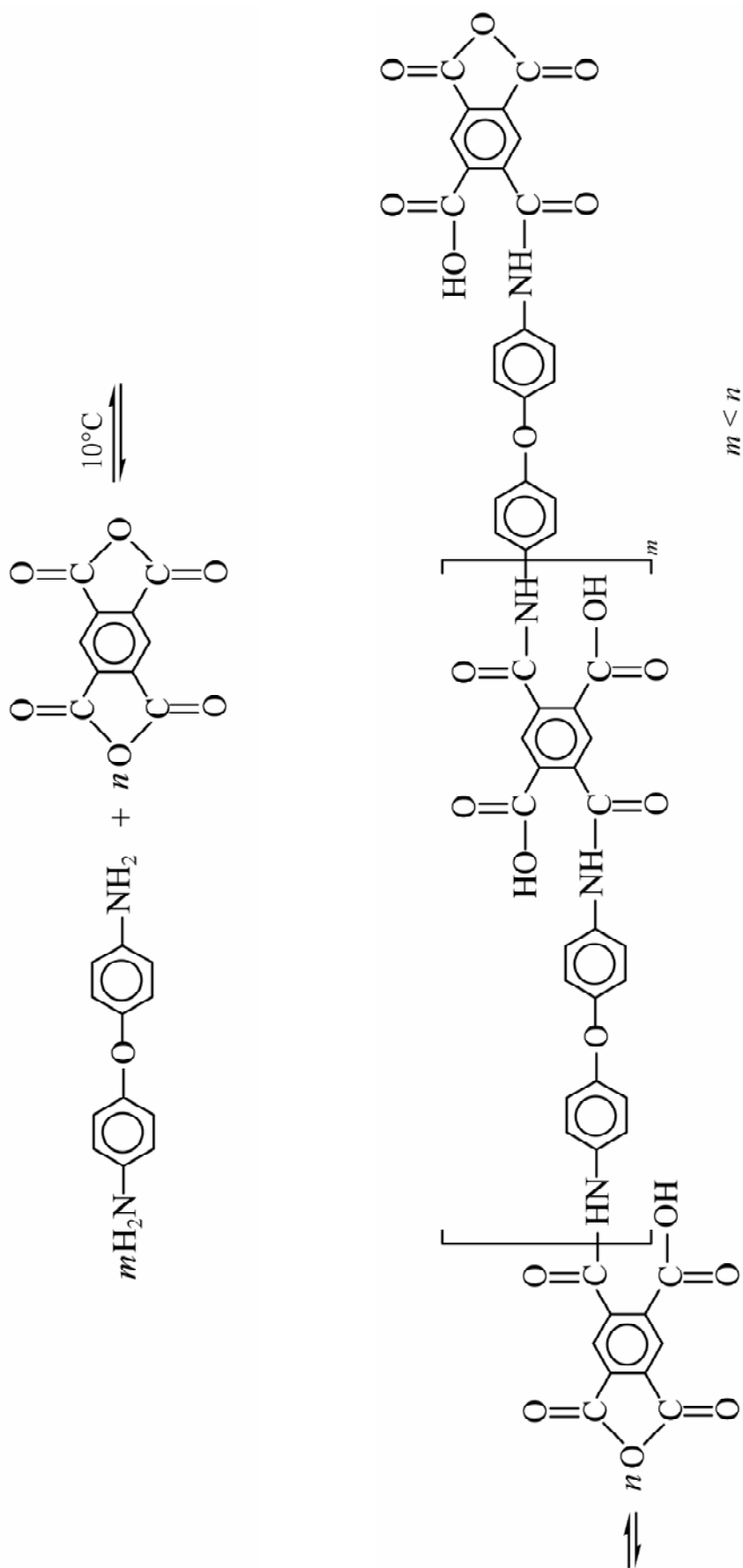


Схема 13.1. Синтез полиамидокислоты

При введении модификаторов растворы ППАК приобретают интенсивную малиновую окраску.

С целью выяснения влияния введения ароматических триаминов на особенности реакции имидизации ППАК были определены кинетические параметры брутто-процесса имидизации. В табл. 13.1 представлены значения констант скорости и энергий активации ($E_{\text{акт}}$) реакции термической твердофазной имидизации исходной ПАК на основе ПМДА и ДАДФО и ПАК, содержащей 5 мол. % соединений I и II.

Таблица 13.1

Константы скорости и энергии активации реакции термической твердофазной имидизации ПАК и модифицированных ПАК

Образец	Константа скорости, мин ⁻¹				$E_{\text{акт}}$, кДж/моль
	170°C	190°C	210°C	230°C	
ПАК	0,21	0,60	1,46	4,70	94 ± 10
ПАК, содержащая 5 мол. % триамина I	0,33	0,80	1,60	4,41	78 ± 10
ПАК, содержащая 5 мол. % триамина II	0,35	0,81	1,65	4,40	78 ± 10

Из табл. 13.1 видно, что константы скорости термической имидизации ПАК, синтезированных с добавками триаминов I и II, при 170°C в 1,5 раза выше, чем для немодифицированной, и практически одинаковы при 230°C. Величины энергии активации для модифицированной ПАК на 16 кДж/моль меньше, чем для немодифицированной, и составляют соответственно (78 ± 10) и (94 ± 10) кДж/моль.

Результаты исследований диэлектрических, деформационно-прочностных и термических свойств полученных ПИ-пленок приведены в табл. 13.2.

Как следует из табл. 13.2, синтезированные модифицированные ПИ имеют высокие диэлектрические свойства, практически не отличающиеся от свойств полипиромеллитимидных пленок, не содержащих модифицирующие добавки, и соответствуют требованиям, предъявляемым к материалам в микроэлектронике.

Из табл. 13.2 также видно, что с точки зрения улучшения прочностных свойств полученного окрашенного полиимидного пленочного материала оптимальное количество как триамина I, так и триамина II в композициях составляет 5 мол. %.

Таблица 13.2

**Диэлектрические, механические и термические свойства
модифицированных ПИ-пленок**

Образец	Содержание триамина, мол. %	Тангенс угла диэлектрических потерь $\times 10^3$	Диэлектрическая проницаемость	Прочность при разрыве, МПа	Удлинение при разрыве, %	Модуль упругости, ГПа	Температура 5%-ной потери массы, °С
Немодифицирован- ный ППИ	0	3,81	3,74	139	31	2,0	475
ППИ, содержащий триамин I	3	3,72	3,73	145	28	2,3	485
	5	3,65	3,72	176	24	2,5	490
	7	3,61	3,72	166	20	2,4	480
ППИ, содержащий триамин II	3	3,80	3,59	141	27	2,3	487
	5	3,75	3,58	174	23	2,5	492
	7	3,63	3,57	165	18	2,4	480

При этом прочность модифицированных пленок повышается на 27% при уменьшении относительного удлинения при разрыве на 20% по сравнению с аналогичными характеристиками для исходного ПИ. Экстремальный характер прочностных свойств таких пленок, вероятно, можно объяснить тем, что при увеличении концентрации модифицирующей добавки до 5 мол. % повышается число межмолекулярных связей, приводящих к увеличению прочности пленок. Дальнейшее повышение содержания трифункционального амина сопровождается потерей гибкости макромолекулярных цепей и увеличением числа структурных дефектов сетки. Температура 5%-ной потери массы в модифицированных образцах возрастает на 15–17°C (табл. 13.2). Повышение модуля упругости и термостойкости связано, по-видимому, с тем, что при имидизации композиции ароматический триамин участвует в образовании межцепных сшивок, приводящих к повышению плотности упаковки макромолекул.

Полученные экспериментальные результаты позволяют предположить, что взаимодействие форполимера с добавками триаминов трифенилметанового ряда протекает преимущественно по схеме 13.2, где R = H (триамин I); R = CH₃ (триамин II); *m* – мольное содержание диамина при синтезе ППАК; *n* – мольное содержание диангида при синтезе ППАК; *m* < *n*.

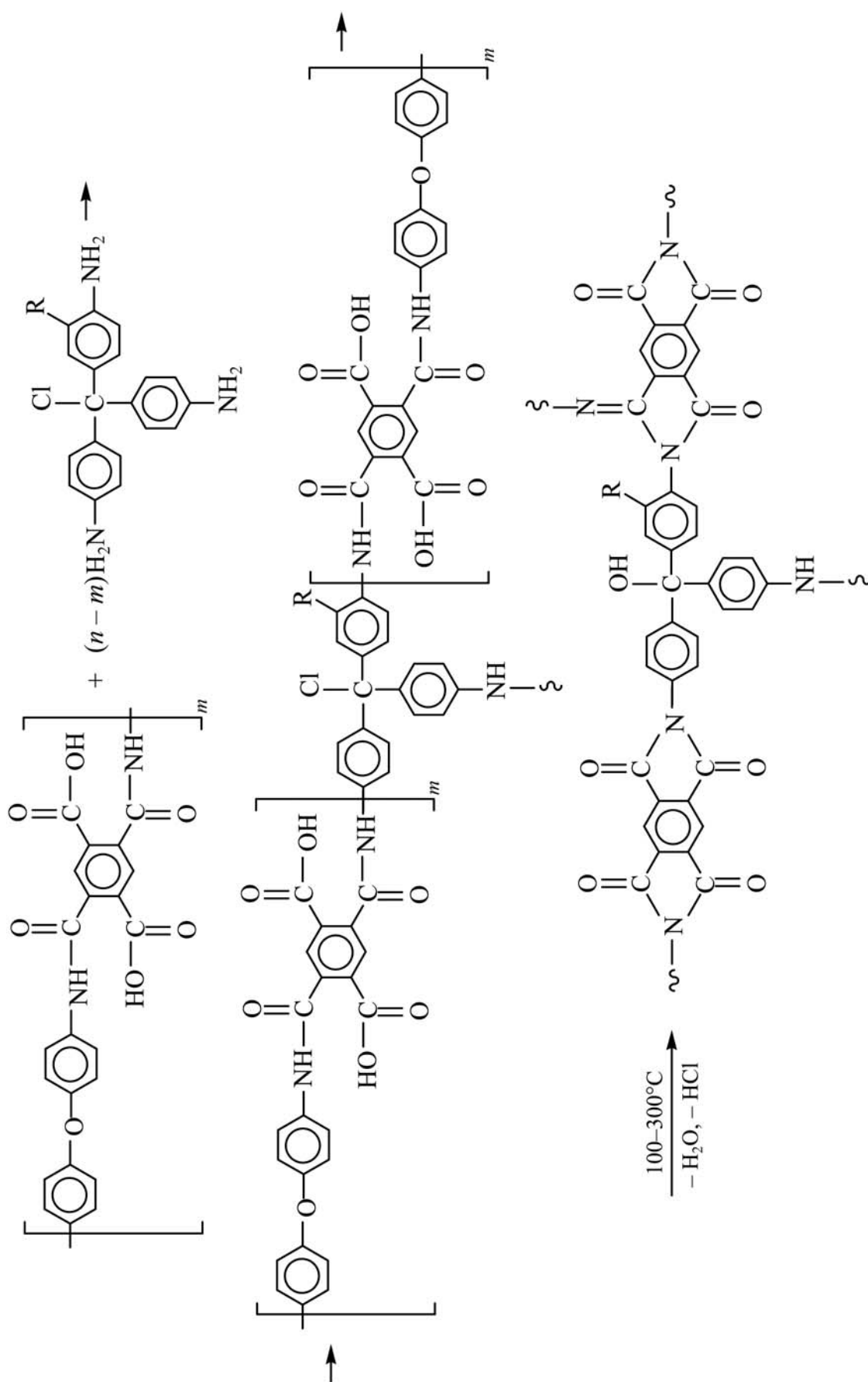
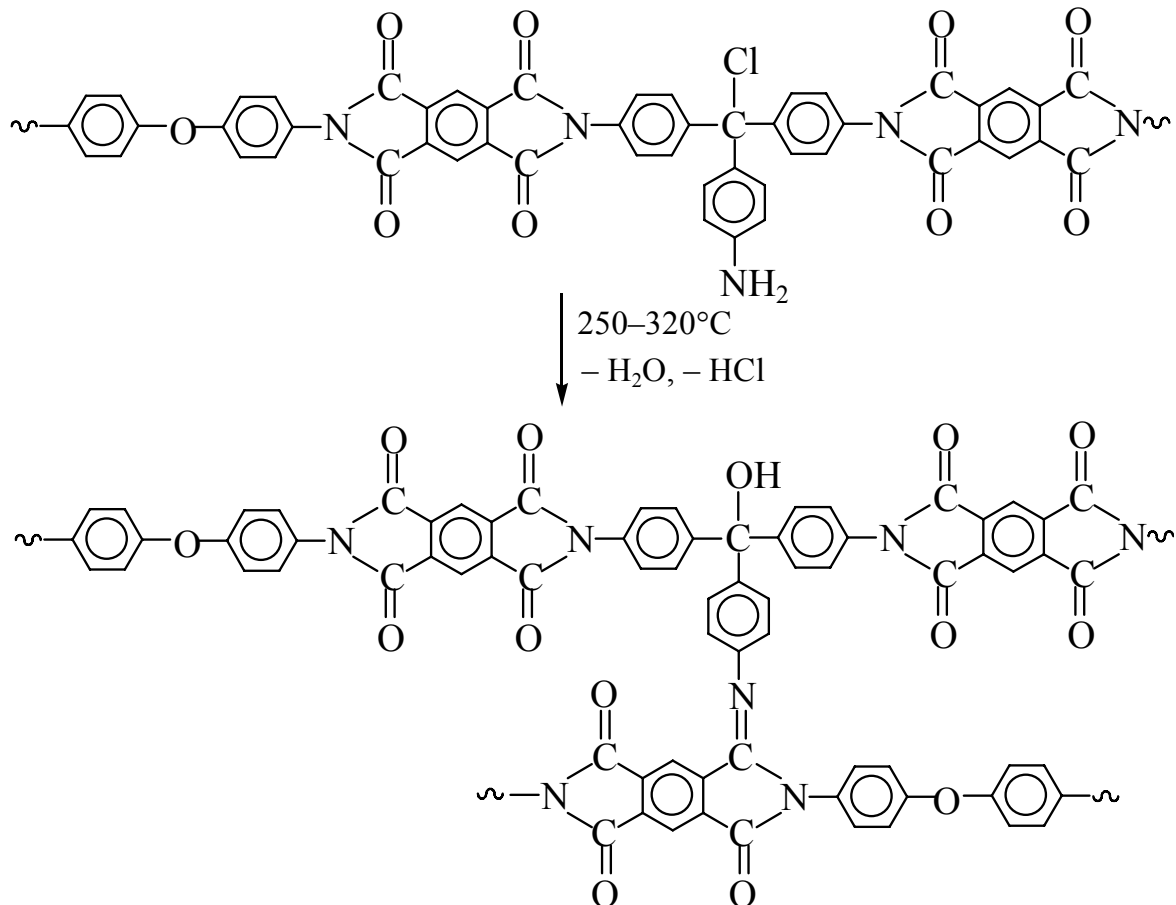


Схема 13.2. Синтез полиимида с добавками триаминов трифенилметанового ряда

Таким образом, при введении добавки триаминов I или II в ППАК происходит взаимодействие аминогрупп триамина с концевыми ангидридными группами ППАК, приводящее к образованию сетчатой структуры полимера. Густота пространственной полимерной сетки возрастает по мере увеличения избытка диангирида при синтезе исходной ППАК и количества вводимого модификатора.

Качество ППИ-пленок определяется глубиной процесса внутримолекулярной циклизации ППАК, протекающего с образованием сшитой полулестничной структуры и выделением воды. Визуальным свидетельством изменений, происходящих в модифицированных полимерах, является то, что по мере повышения температуры имидзации цвет пленки из малинового становится темно-коричневым.

Методом ИК-спектроскопии установлено, что в полимерной системе формируется трехмерная структура за счет взаимодействия непрореагировавших на первой стадии синтеза первичных аминогрупп триамина с карбонильными группами имидных циклов полимерных фрагментов по схеме:



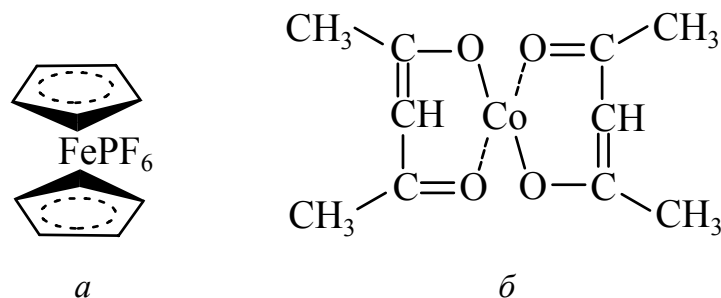
Изменением соотношения мономеров и модификаторов можно регулировать плотность межцепной сшивки и, соответственно, свойства получаемых материалов.

Подобное взаимодействие реакционноспособных первичных аминогрупп в ароматических соединениях с кетогруппами лежит в основе синтеза термостойких ППИ пространственного строения – имидазенов и полифенилхиноксалинов на основе тетрааминов и бис-(α -дикетонов). Терморезистивные олигомеры превращаются в полимеры конечной структуры при нагревании до 300–350°C. Установлено, что имидазены проявляют высокую устойчивость к кислотам и щелочам, а по устойчивости к термоокислительной деструкции они превосходят линейные ППИ, причем с увеличением степени сшивки устойчивость имидазенов возрастает. Следовательно, в условиях термоокислительной деструкции синтезированных в данной работе сетчатых полипиромеллитимидов образующиеся в узлах сшивок >C=N- связи являются прочными.

13.3. Модификация поли(4,4'-дифенилоксид)пиромеллитимида металлосодержащими соединениями

Как известно, введение металлосодержащих соединений в ароматические ПИ позволяет добиться не только изменения их свойств, в частности придания им достаточно высокой электропроводности, повышенной адгезии к металлическим поверхностям, но и существенно влиять на процесс твердофазной термической имидизации.

Авторами учебного пособия детально исследовано влияние модифицирующих металлосодержащих соединений на процесс имидизации поли(4,4'-дифенилоксид)пиромеллитамидокислоты (ППАК), а также на термические и деформационно-прочностные свойства металлосодержащих пленкообразующих поли(4,4'-дифенилоксид)пиромеллитимидных (ППИ) материалов. В качестве модификаторов использовались гексафторфосфат ферроцена (ГФФФ) (*a*) и ацетилацетонат кобальта (Co(AA)_2) (*b*) следующего химического строения:



Известно, что ферроцен является эффективным ингибитором термо- и термоокислительной деструкции различных полимеров. Например, введение ферроцена и диацетилферроцена в полиэтилентерефталат позволяет получать полимеры с высокой термо- и светостойкостью, а также с повышенной адгезией к напыляемым тонким слоям металлов. Повышение этих характеристик и для ППИ также представляет большой интерес. Однако введение ферроцена в ППАК, как установлено нами, приводит к потере пленкообразующей способности полиимида в процессе термической твердофазной циклодегидратации форполимера. Указанный недостаток ферроценосодержащих ПИ-композиций, как показано нами, может быть устранен применением в качестве модификатора производного ферроцена – ГФФФ. Обнаружено, что использование многих металлосодержащих соединений затруднено из-за сильного гелеобразования в растворах ППАК. Например, при введении в ППАК ацетилацетоната кобальта ($\text{Co}(\text{AA})_2$) происходит гелеобразование, что предполагает образование межмолекулярных комплексов по схеме 13.3.

Влияние химической модификации ППИ металлосодержащими соединениями на процесс термической твердофазной циклодегидратации ППАК, изученное методом электронного парамагнитного резонанса, проявляется в резком накоплении свободных радикалов в образцах пленок при их нагревании в температурном поле 300–390°C, что свидетельствует об активном участии ионов железа и кобальта в термической циклизации полимерного комплекса ПАК – металлосодержащее соединение.

Полученные результаты показали, что в процессе комплексообразования полимера с металлоорганическими соединениями происходит его структурирование, обеспечивающее в конечном итоге повышение эксплуатационных характеристик модифицированного материала.

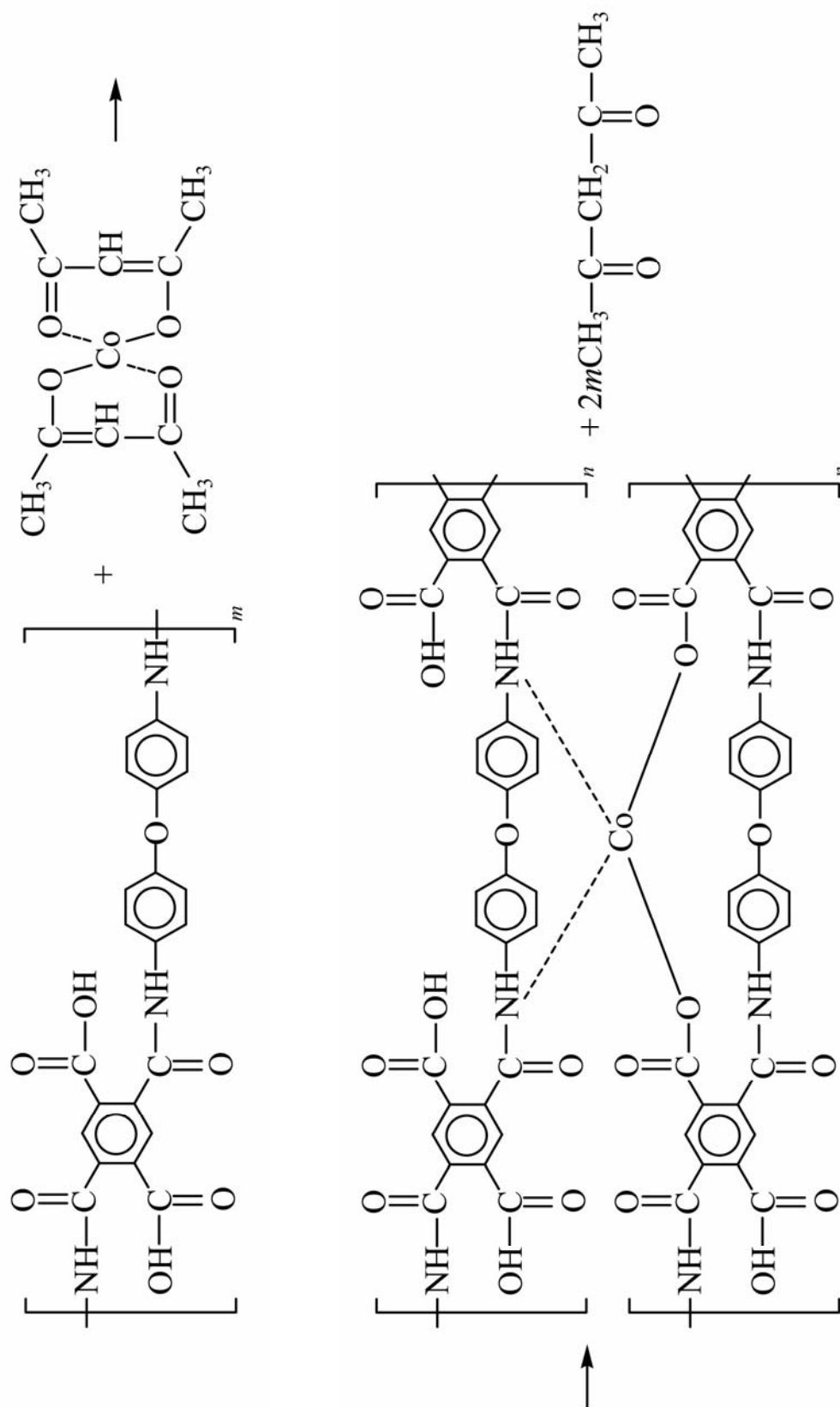


Схема 13.3. Модификация полипиромеллитамидокислоты ацетилацетонатом кобальта

13.4. Модификация пленкообразующих полиимидов полимерными и олигомерными веществами

Исследования по модифицированию полиимидов (ПИ) олигомерными и полимерными модификаторами начаты с получения смесей ПАК.

Так, известны сетчатые ПИ из полиаминоимида и пиромеллитамидокислот. Показана возможность улучшения термических и деформационно-прочностных свойств полипиромеллитимидных пленок путем введения в качестве модифицирующей добавки в поли(4,4'-дифенилоксид)пиромеллитимид на стадии ППАК доступных алкилфенолоформальдегидной и эпоксидной смол.

Уникальные материалы на основе ПИ, обладающие отличными флуоресцирующими свойствами, были созданы путем введения в ПИ-композиции *бис*-имидов перилентетракарбоновой кислоты.

Модифицированные ПИ находят широкое применение и как конструкционные материалы, предназначенные для использования в специальных областях техники. В этом плане большой интерес в качестве модифицирующих агентов представляют БМИ и эпоксиимиды.

Исследования, направленные на создание новых ПИ-материалов на основе термосшивающихся БМИ различного химического строения и их сополимеров с другими системами, актуальны и в настоящее время. Например, предложены новые способы получения и механизм реакций образования трехмерной структуры поли-*бис*-малеинимидных материалов на основе модифицированных БМИ и их сополимеров с различными олигомерами и полимерами.

Электропроводящие пленкообразующие материалы получены введением в ПАК на основе ПМДА и ДАДФО полианилина, который, в отличие от большинства известных полимеров, обладает электронной проводимостью.

На основании приведенных данных можно заключить, что способ модификации форполимеров небольшими добавками соединений различной химической природы является наиболее эффективным путем повышения эксплуатационных характеристик ПИ-материалов и придания им специфических свойств.

13.5. Растворимые блок-сополиимиды

При использовании ПИ-материалов в микроэлектронных устройствах очень важными являются термические условия формирования из них функциональных слоев. Традиционный двухстадийный способ получения ПИ, при котором сначала формируют функциональный слой из форполимера – ПАК, а затем реакцией термической имидизации (ступенчатым нагревом в инертной атмосфере или в вакууме от 100 до 300–350°C) превращают его в ПИ, применяется при производстве так называемых самонесущих (неадгезированных) ПИ-пленок, получении высококачественных электроизоляционных покрытий на металлах и т. д. Однако создание ПИ-функциональных слоев со свойствами, оптимальными для конкретного использования, очень часто осложняется тем, что превращение форполимера в ПИ проводится на готовом изделии и приводит к деградации его свойств. Например, такие трудности возникают при создании микроэлектронных устройств с применением арсенид-галлиевых полупроводниковых материалов.

Одним из современных направлений в синтезе ПИ, который может привести к устранению этого недостатка, является разработка ПИ, растворимых в органических растворителях. Как уже отмечалось ранее, обычно это достигается за счет использования при синтезе ПИ исходных мономеров (диаминов и диангидридов) с объемными боковыми фрагментами или другими особенностями химического строения.

Направленное регулирование свойств ПИ путем их химической модификации, в том числе и придание им растворимости, можно осуществлять путем синтеза полимеров на основе смеси нескольких диаминов или диангидридов и особенно синтезом блок-сополимеров. Одним из методов получения блок-сополимеров является применение заранее синтезированных олигомеров определенной молекулярной массы с различными функциональными группами (схема 13.4).

Полученные полиимидосодержащие пленкообразователи растворимы в полярных апротонных растворителях. Экспериментально измеренные значения диэлектрической проницаемости и тангенс угла диэлектрических потерь тонких пленок на основе синтезированных БСПИ ($\epsilon = 3,8$ и $\text{tg}\delta = 3,65 \cdot 10^{-3}$) свидетельствуют о том, что полученные фрагментированные diaзобициклооктансодержащие БСПИ имеют диэлектрические свойства, близкие к свойствам ППИ на основе ПМДА и ДАДФО, что обеспечивает возможность их использования в качестве диэлектрических слоев в арсенид-галлиевой технологии изготовления микроэлектронных устройств.

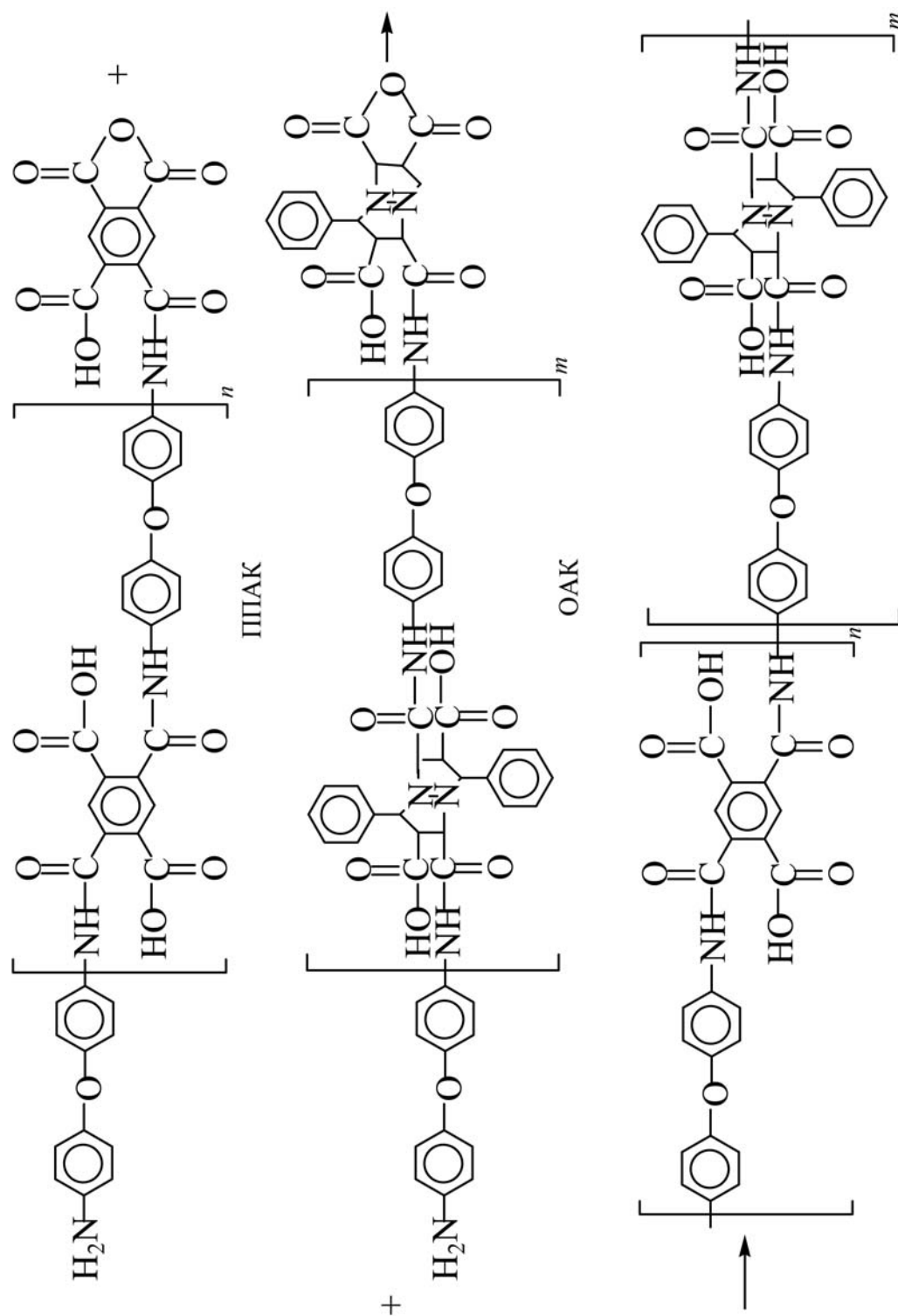


Схема 13.4. Синтез фрагментированной диазобифенилоксансодержащей полипиромеллитамидокислоты

13.6. Применение полиимидов

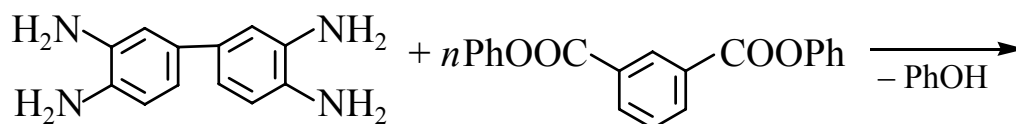
Полиимидные пленки применяют для пазовой и обмоточной изоляции электродвигателей, в конденсаторах, гибких печатных схемах и т. п. Пластики на основе полиимидов используются в поршневых кольцах, подшипниках, уплотнениях, электрических соединениях, турбинах, арматуре атомных реакторов. Армированные стеклопластики перспективны для применения в качестве материалов для лопаток турбин, обтекателей самолетов, электронных печатных схем и т. п. Пенопласты на основе полиимидов используются в качестве высокотермостойкой звукоизоляции, например в реактивных двигателях.

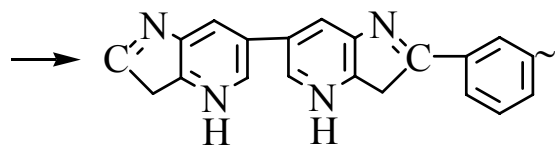
13.7. Полибензимидазолы, полибензоксазолы, поли-1,3,4-оксадиазолы и другие полимеры

К полигетероциклоцепным полимерам, кроме полиимидов, относятся полибензимидазолы, полибензоксазолы, поли-1,3,4-оксадиазолы, полибензоиленбисбензимидазолы и др. Исходными веществами для синтеза таких полимеров, как правило, являются тетрафункциональные мономеры, которые используются в комбинации с бифункциональными мономерами либо для синтеза лестничных или блок-лестничных полимеров также с тетрафункциональными мономерами.

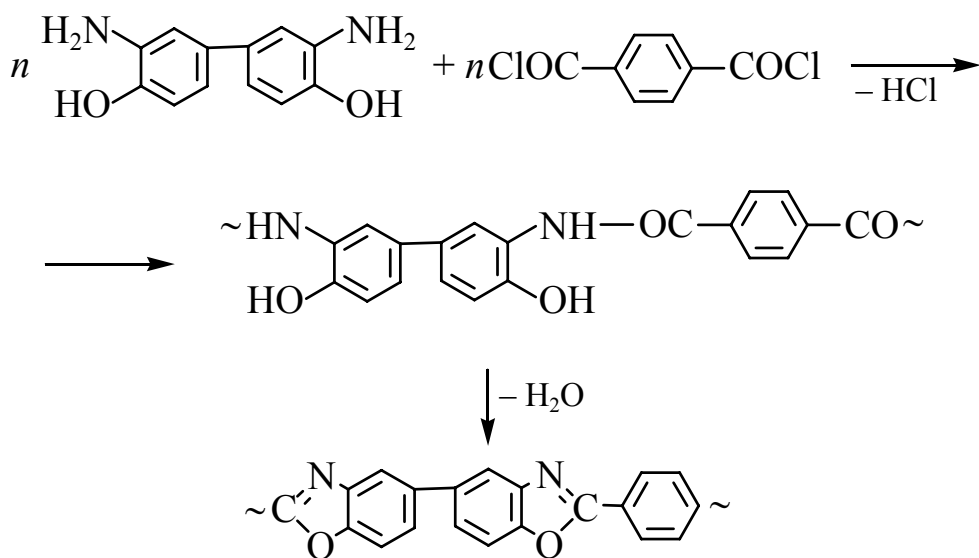
Из большого числа полигетероциклоцепных полимеров в настоящее время, кроме полиимидов, большое распространение получили *полибензимидазолы*, применяющиеся в качестве связующих для стеклопластиков и высокотеплостойких клеев. Области их практического использования – космическая и авиационная техника. Перспективно их применение для склеивания сотовых конструкций в сверхзвуковой авиации.

Полибензимидазолы синтезируют взаимодействием тетраминов с дифениловыми эфирами дикарбоновых кислот, например:

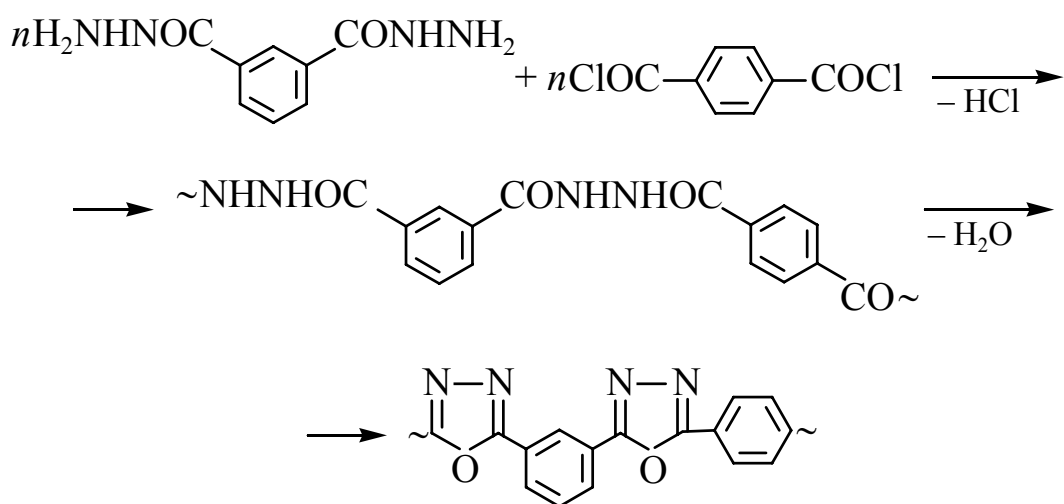




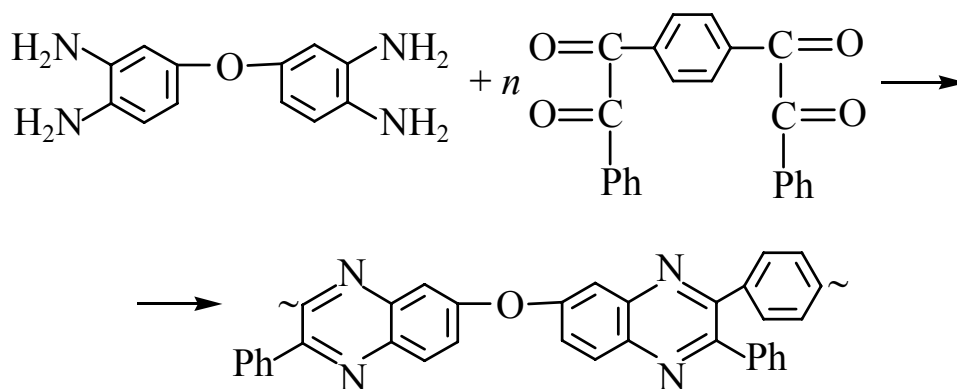
В основу получения **полибензоксазолов** положена реакция дикарбоновых кислот и их производных, чаще дихлорангидридов, с бис-ортоаминофенолами, протекающая по схеме:



Поли-1,3,4-оксадиазолы получают полициклоконденсацией дигидразидов дикарбоновых кислот и дихлорангидридов дикарбоновых кислот:



Результатом взаимодействия двух тетрафункциональных мономеров – тетрааминов и бис-(α -дикетонов) – является образование **полифенилхиноксалинов**:



Полигетероциклоцепные полимеры получают как одно-, так и двухстадийным способом. Одностадийный способ применяется в тех случаях, когда конечные полимеры растворимы и/или плавки, т. е. могут быть переработаны обычными методами. Двухстадийный способ, аналогичный синтезу ароматических полиимидов, наиболее целесообразно использовать для получения неплавких и нерастворимых полимеров, перерабатываемых на стадии промежуточного гетероцепного полимера. Часто синтез полигетероциклоцепных полимеров проводят в среде полифосфорной кислоты, выполняющей функции растворителя, катализатора и дегидратирующего агента.

По физико-химическим свойствам такие полигетероциклоцепные полимеры, в общем, близки полиимидам. Различие в свойствах неразрывно связано с природой того или иного гетероцикла. Так, полибензоксазолы, поли-1,3,4-оксадиазолы и особенно полифенилхиноксалины превосходят полиимиды по химической стойкости.

13.8. Сведения по технике безопасности при производстве полиимидов

При производстве полиимидов применяют диангидриды, дикарбоновые кислоты и диамины различного химического строения. Они высокотоксичны. При производстве и использовании полиимидов применяются такие растворители, как диметилформамид, диметилацетамид, метилпирролидон. При работе с ними необходимо руководствоваться нормами и инструкциями, установленными для

огнеопасных растворителей. Наиболее вреден для человека диметилформамид. Его предельно допустимая концентрация в воздухе производственных помещений составляет 10 мг/м^3 .

При попадании растворителей или растворов на кожу загрязненный участок необходимо немедленно обработать раствором соды и промыть водой.

Порошки полиимидов опасны в случае образования взрывоопасных смесей с воздухом. Нижний предел взрываемости – $31,3 \text{ г/м}^3$. Все полиимиды не оказывают вредного действия на организм человека при производстве, переработке и эксплуатации; только их склеивание и сварка требуют тщательной вентиляции и установки местных отсосов.



Глава 14

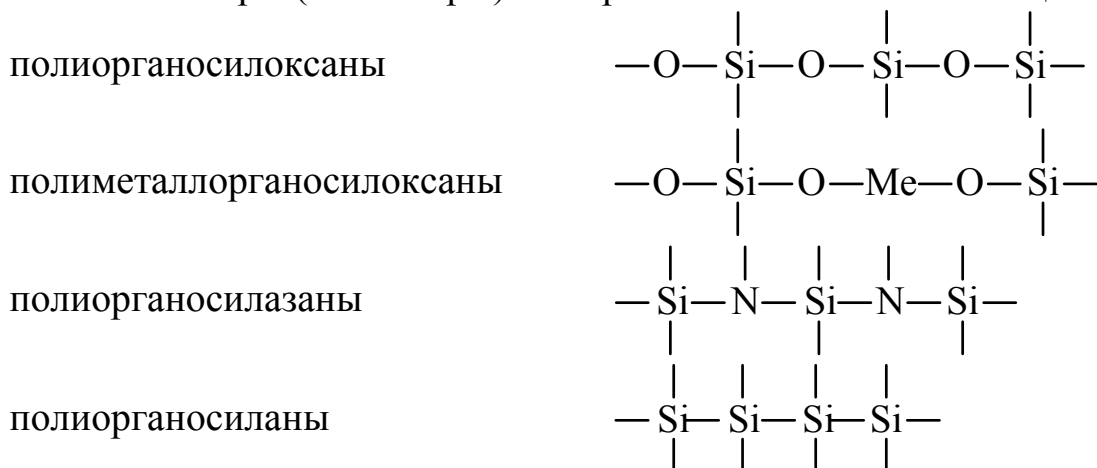
КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ

14.1. Получение элементоорганических пленкообразующих полимеров

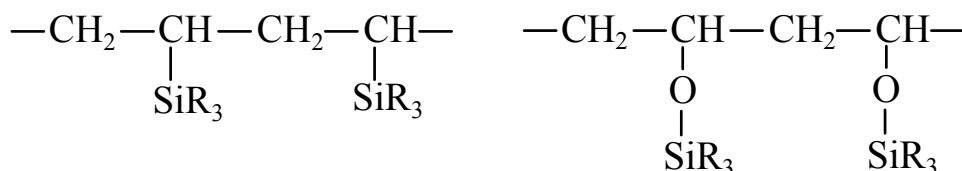
Присутствие атомов углерода в основной полимерной цепи не всегда желательно, особенно если полимер в процессе эксплуатации подвергается воздействию повышенных температур. Полимеры, цепи которых состоят из чередующихся атомов кремния и кислорода, подобны неорганическим силикатам и являются гораздо более стойкими к нагреванию, чем аналогичные полимеры с атомами углерода.

Кремнийорганические полимеры (олигомеры) – высокомолекулярные соединения, содержащие атомы кремния и углерода в составе элементарного звена цепи. В зависимости от строения макромолекулы различают:

– полимеры (олигомеры) с неорганическими главными цепями:



– полимеры с органическими главными цепями – полиалкиленсиланы:



Например, в лакокрасочной промышленности наиболее применимы **полиорганосилоксаны**. Они уникальны по свойствам – термо-, морозо- и светостойки. Покрyтия на их основе обладают высокими защитными свойствами, низким водопоглощением, стабильностью свойств в широком интервале температур. Молекулярная масса полиорганосилоксанов изменяется в широких пределах (от $1 \cdot 10^2$ до $3 \cdot 10^6$).

Получают полиорганосилоксаны двумя *методами*:

1) гидролитической поликонденсацией хлор- или алкоксисиланов (молекулярная масса от 100 до 50 000);

2) полимеризацией циклических олигоорганосилоксанов (молекулярная масса от 50 000 и выше).

Уникальность свойств этих полимеров обусловлена специфическим характером связи Si–O и ее влиянием на соединенные с атомом кремния органические заместители. C–Si-связь – одна из наиболее прочных (422–494 кДж/моль).

Высокая энергия и ионный характер силоксановой связи обуславливают значительную термическую стабильность силоксанов.

Гибкость полисилоксановой молекулы уменьшается при замещении метильных групп у атома кремния пропильными, трифторпропильными или фенильными. Макромолекула полиорганосилоксанов имеет спиралевидную форму и образует «клубок» с «выставленными наружу» углеводородными радикалами. Такая форма макромолекулы объясняет многие физические свойства полиорганосилоксанов – гидрофобность, сжимаемость, слабое межмолекулярное взаимодействие, которое, в свою очередь, обуславливает низкий температурный коэффициент вязкости и низкое поверхностное натяжение.

Основное исходное сырье: алкил(арил)хлорсиланы R_xSiCl_{4-x} , где $x = 1-3$, и замещенные эфиры ортокремниевой кислоты – алкил(арил)алкоксисиланы $R_xSi(OC_2H_5)_{4-x}$, где $x = 1-3$.

<i>Химическое строение</i>	<i>Температура кипения, °C</i>
Метилтрихлорсилан CH_3SiCl_3	66,1
Диметилдихлорсилан $(CH_3)_2SiCl_2$	72
Дифенилдихлорсилан $(C_6H_5)_2SiCl_2$	304
Трифенилэтоксисилан $(C_6H_5)_3SiOC_2H_5$	344

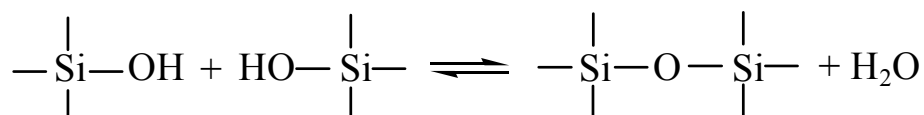
14.2. Реакции образования и строение

Гидролитическая поликонденсация основана на том, что многие функциональные группы, связанные с кремнием (преимущественно галоид и алкоксигруппы), способны легко гидролизироваться с образованием органосиланолов:

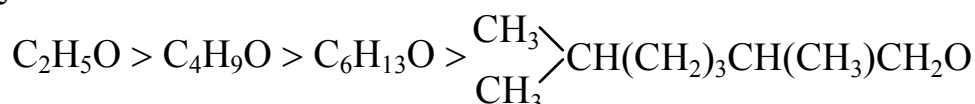


где X – галоид или алкоксигруппа.

Последующая конденсация органосиланолов приводит к образованию поли(олиго)органосилоксанов:



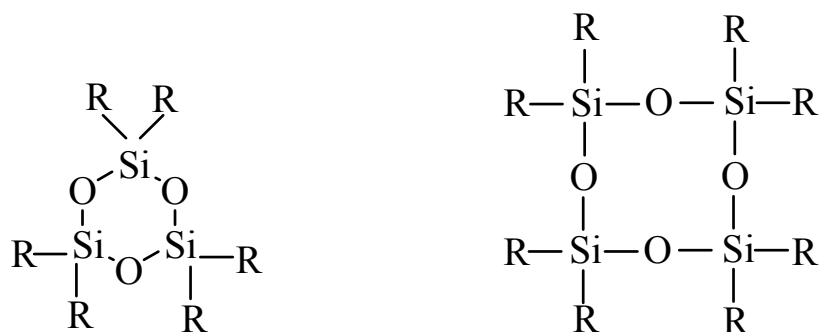
Константы скорости гидролиза различных алкоксисиланов в зависимости от характера алкоксидного заместителя резко снижаются в ряду:



Увеличение электроотрицательности заместителей, связанных с атомами кремния или кислорода, повышает склонность алкоксисиланов к гидролизу. Реакция катализируется кислотами и основаниями. Молекулярная масса олигомеров сравнительно невысока. Это термореактивные олигомеры, способные отверждаться при 200–250°C в течение 5–10 ч. Катализаторы – соли металлов (Zn, Pb, Fe, Sn, Mn, Co, Ca). При их использовании $T = 100\text{--}150^\circ\text{C}$; продолжительность процесса составляет 1,0–1,5 ч.

Полимеризацию циклических олигоорганосилоксанов используют для получения линейных полиорганосилоксанов с молекулярной массой от 50 000 до 3 000 000. Исходные соединения – это предварительно полученные циклические шести- и восьмичленные органосилоксаны, причем шестичленные циклы более реакционноспособны, чем восьмичленные, из-за большей напряженности.

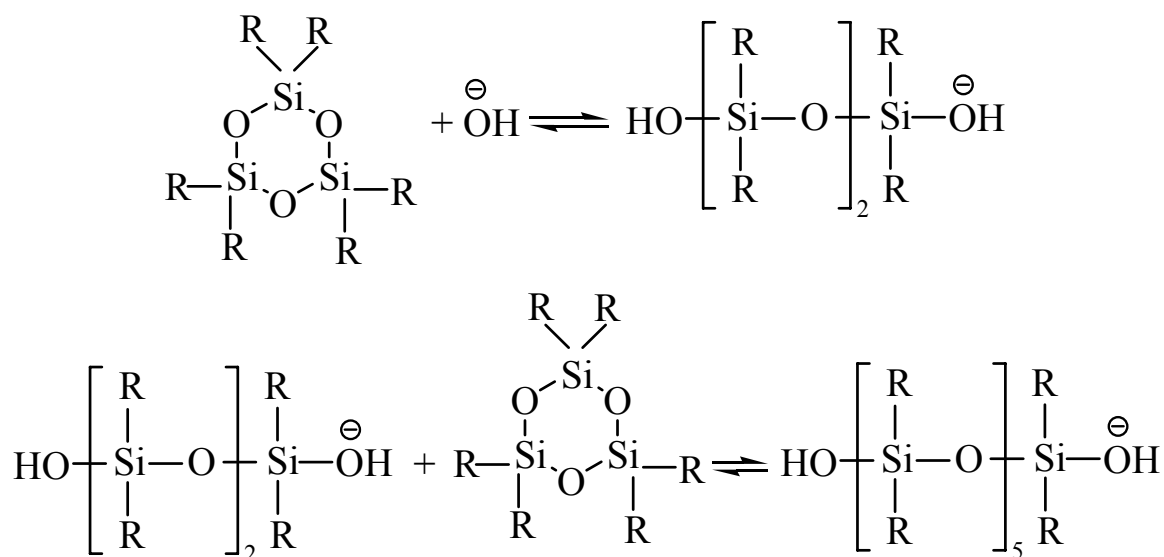
Структура исходных циклических органосилоксанов может быть представлена следующим образом:



где R = H, алкил или арил.

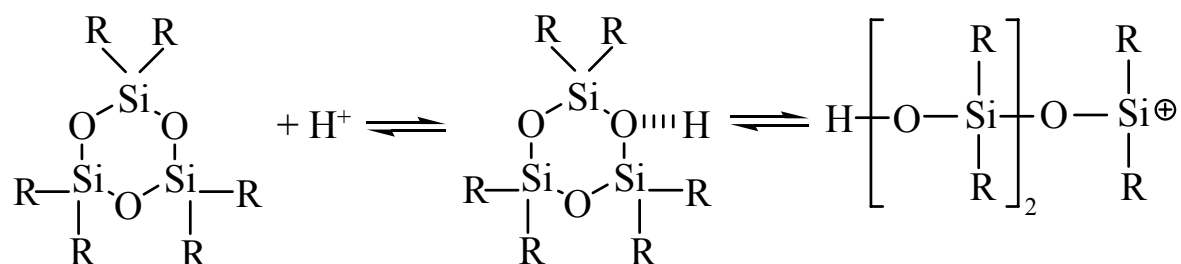
Скорость процесса зависит от природы групп, связанных с атомом кремния, и убывает в ряду $\text{H} > \text{CH}_3 > \text{C}_2\text{H}_5 > \text{C}_6\text{H}_5$. Циклосилоксаны полимеризуются под действием нуклеофильных (сильные основания KOH и др.) или электрофильных (сильные протонные и апротонные кислоты HCl, H₂SO₄, AlCl₃, TiCl₄) агентов по ионному механизму (соответственно анионному или катионному).

Схема процесса анионной полимеризации такова:

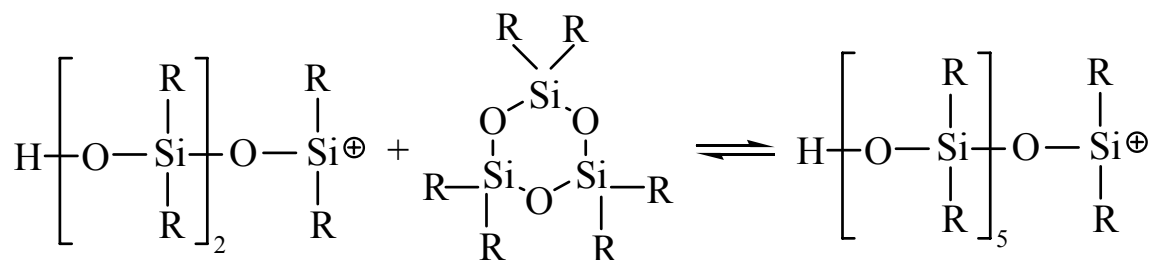


и т. д.

Катионная полимеризация протекает по схеме:



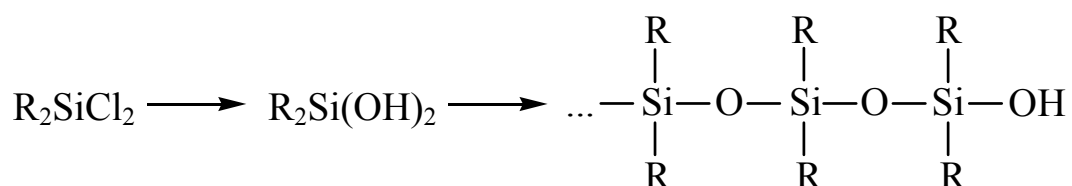
Образующийся силений-катион (Si⁺) является активным центром катионной полимеризации:



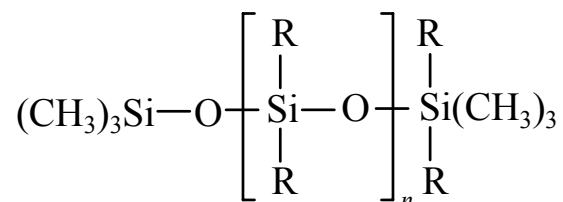
Для придания кремнийкислородным полимерным структурам растворимости в органических растворителях необходимо, чтобы в боковых цепях полимерных молекул содержались органические (алкильные или арильные) заместители.

Следовательно, кремнийорганический полимер – это комбинация гидрофильных и оргонофильных групп, которая может придавать его макромолекулам свойства поверхностно-активных веществ. Изменяя молекулярную структуру и молекулярную массу, можно получить широкий круг силоксановых полимеров – от силиконового каучука до маслоподобных поверхностно-активных веществ.

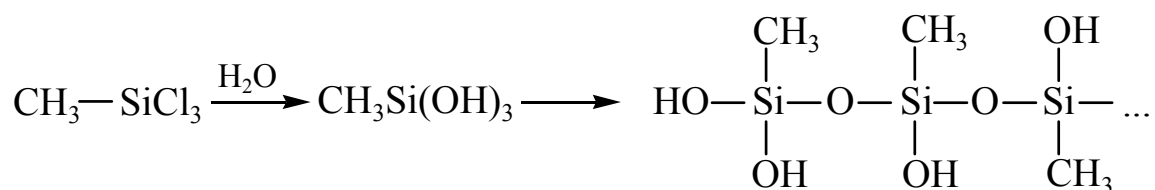
Силиконовые каучуки и масла получают из хлорсиланов путем гидролиза и последующей конденсации образующихся силанолов:



На практике часто рекомендуют удалять концевые силанольные группы путем реакции с монофункциональным хлорсиланом, например триметилхлорсиланом или его производными. При этом получается полимер следующего строения:



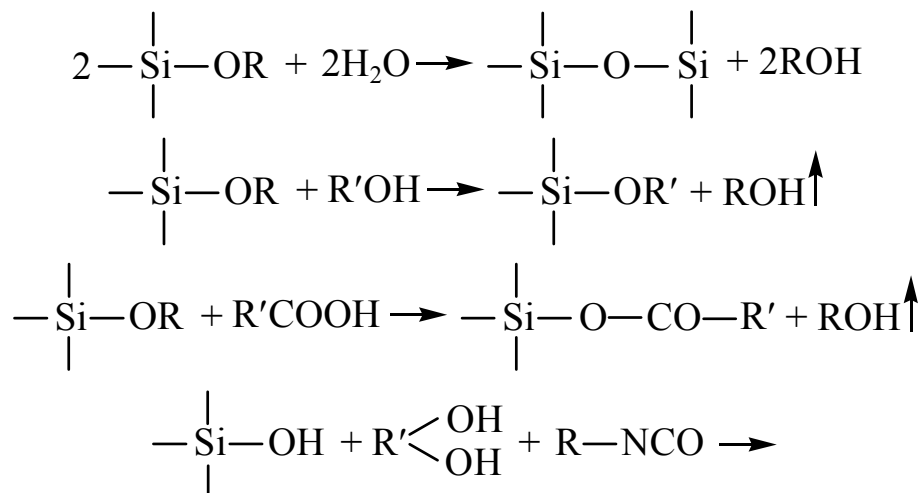
Если необходимо получить продукты, способные к сшиванию, то к бифункциональным силоксановым производным добавляют трихлорсиланы, например метилтрихлорсилан, который после гидролиза включается в полимерную цепь в результате дегидратации силанольных групп. При этом в полимерной цепи возникают группы, способные к участию в различных химических реакциях, в том числе реакциях поперечного сшивания:



В качестве органических заместителей обычно используют метильные и фенильные группы.

Линейные силоксаны низкой молекулярной массы применяются для улучшения розлива лакокрасочных материалов, причем силиконовое масло концентрируется на внутренней и наружной поверхностях пленки. Смолы с более высокой молекулярной массой и большей реакционной способностью могут использоваться в качестве самостоятельного пленкообразующего. Эти композиции обычно либо уже содержат катализатор, либо он добавляется непосредственно перед употреблением. Цель введения катализатора состоит в активировании реакций отверждения, связанных преимущественно с дальнейшей конденсацией свободных силанольных групп. В качестве катализатора обычно применяют кислоты, основания и соли металлов. Для однокомпонентных систем рекомендуют использовать цинковую соль октановой кислоты, тогда как для двухкомпонентных систем можно применять более активные оловянные, свинцовые и хромовые соли октановой кислоты.

Кремнийорганические смолы можно смешивать и химически соединять с другими пленкообразующими полимерами. Химическое взаимодействие между силоксанами и другими смолами, протекающее как в растворе, так и в пленке, связано с реакциями силанольных или метоксисиланольных групп, которые вступают в реакции с водой, спиртами, кислотами и изоцианатами:



14.3. Свойства и применение полиорганосилоксанов

Все промышленные силиконовые продукты удобно подразделить на пять классов: жидкости, компаунды, смазочные вещества (консистентные и жидкие), смолы и эластомеры.

Жидкости – термостойкие жидкие вещества, обладающие низкими давлениями пара и высокими температурами вспышки. Жидкости могут сильно различаться по вязкости; органическими заместителями в них являются метильные и фенильные группы. Фенильные группы улучшают стойкость к окислению и смазочные свойства, а в некоторых случаях заметно понижают точку замерзания. Силиконовые жидкости метилфенильного типа остаются жидкими при очень низких температурах и вместе с тем обладают низкой летучестью при обыкновенной температуре. Имеются жидкости с точками замерзания ниже -70°C и температурой вспышки около 290°C . Вязкость некоторых из этих жидкостей при предельных температурах изменяется меньше, чем у любых других известных жидкостей. Благодаря этому они стали незаменимы как смазочные вещества в тех случаях, когда температурный режим меняется в широких пределах.

Область применения диметилсиликоновых жидкостей, пользующихся наибольшим распространением, чрезвычайно разнообразна. Например, известна обработка ими салфеток для протирания очков. Пленки их наносят также на стеклянную посуду погружением посуды в разбавленный раствор диметилсиликона в каком-либо растворителе или обработкой этой посуды парообразным хлорсиланом в камере, содержащей водяной пар в количестве, достаточном для полного гидролиза. При нанесении этих жидкостей на поверхность изделий происходит образование полимера и поверхность приобретает водоотталкивающие свойства. В настоящее время силиконы используются и для уменьшения боя стеклянных бутылок; процент битой посуды после нанесения на бутылки слоя силиконовой эмульсии по сравнению с обычной посудой значительно снижается.

Силиконовые масла применяются как ингредиенты полировочных составов для автомобилей, мебели и полов, а также как смазка для форм, облегчающая выталкивание из них резины, пластика и металлов. Интересно, что при нанесении их на стекловолокно оно приобретает упругие и водоотталкивающие свойства вследствие

исчезновения смачивания. При снятии нагрузки с обработанного силиконом стекловолокна первоначальный объем его восстанавливается, в то время как необработанное стекловолокно легко раздавливается. Оба упомянутые выше свойства дают возможность использовать наполнители из стекловолокна для спасательных курток.

Эти жидкости являются также эффективными противопенными веществами для нефтяных масел, гидравлических жидкостей, дегтя и термопластичных клеев. Они добавляются при варке смол, склонных образовывать пену. Применение высокосортных смазочных масел с присадкой детергентов (моющих средств) было бы невозможным, если бы в них не добавляли незначительные количества силикона для предотвращения образования пены. Они используются также в качестве амортизирующих жидкостей в амортизаторах.

В двигателях внутреннего сгорания обычно применяются гасители крутильных колебаний (демпферы), в которых используется тонкая пленка из высоковязкого диметилсиликона. Силиконовые жидкости обеспечивают постоянное и равномерное действие амортизаторов удара. В реле перегрузки, автоматических разъединителях, терморегуляторах и других подобных приспособлениях силиконы применяются в качестве буферных жидкостей. Их использование обеспечивает равномерное и надежное буферное действие при минимальном уходе за устройствами.

Исключительно высокие водоотталкивающие свойства силиконов обуславливают применение их во многих областях. Материалы, разработанные для текстильной промышленности, обладают водоотталкивающими свойствами, характерными для обычных жидкостей, но силиконовые могут быть быстро отверждены при температуре около 150°C в каучукоподобный материал, стойкий к действию воды и растворителей, используемых для химической чистки. Такая обработка применима к тканям почти всех типов (в том числе к шерстяным и хлопчатобумажным), но особенно полезна она для модифицированных природных и синтетических волокон, например для вискозных, ацетилцеллюлозных, нейлоновых, орлоновых и акриловых. Недавно было сделано сообщение о «силиконизации» замшевых курток с целью придания им способности к чистке (наравне с куртками из ткани) и, конечно, водоотталкивающих свойств. В продаже имеется обувь, обработанная силиконовым продуктом – «силфлексом». При такой обработке происходит своего рода дубление, в результате которого верх кожаной обуви перестает пропускать воду,

оставаясь мягким, гибким и воздухопроницаемым. Выпускаются картонные переплеты, обработанные силиконом, которые можно даже гладить. Обложка не лохматится, очень устойчива к подгоранию, и, поскольку она отталкивает воду, на ней не образуется пятен от водных растворов.

Надлежащим образом обработанная бумага становится чрезвычайно гидрофобной и не склеивается с частично вулканизованным каучуком, гудроном, клейкой изоляционной лентой и с большей частью других клейких материалов.

Силиконовые компаунды – вазелиноподобные вещества – изготавливают из силиконовых жидкостей, к которым добавляют небольшие количества очень тонко измельченного кремнезема. Консистенция этих продуктов колеблется от относительно легкотекучих жидкостей до густых мазеподобных материалов. Они сохраняют такие свойства диметилсиликонов, как высокая теплостойкость, низкая точка замерзания, малая летучесть и хорошие диэлектрические свойства. Наиболее густые продукты не текут при нагревании и обладают прекрасными водоотталкивающими свойствами.

Подобно жидкостям, силиконовые компаунды имеют большое значение как противопенные вещества. Их можно вводить в клеи, смолы, резиновые смеси, жевательную резину, пищевые масла, лаки всех типов, моющие средства, водоумягчители, красители и инсектициды.

Силиконовые компаунды применяются также в качестве смазок для стеклянных и керамических кранов и соединений. Они пригодны для использования в температурных пределах от -40 до 250°C .

Силиконовые компаунды широко применяются в электротехнической промышленности. Они особенно ценны как влаго- и водоотталкивающие материалы высокой диэлектрической прочности для уплотнения свечей электрического зажигания, а также для влагостойких затворов электрических соединительных муфт.

Силиконовые смазочные вещества готовят из силиконовых жидкостей, из которых простейшими являются соединения диэтилсилоксанового типа. В тех случаях, когда требуется большой интервал температур эксплуатации, некоторые метильные группы заменяют фенильными. До недавнего времени в качестве загустителей для силиконовых жидкостей при переработке их на смазочные вещества применяли литиевые мыла и сажу, но эти продукты могут работать только до температур около 200°C , поскольку литиевые

мыла выше этой температуры плавятся; консистентные силиконовые смазки, загущенные производными арилмочевины, используются в интервале температур ниже 0 до 260°C.

Силиконы широко применяются в амортизаторах как тормозные жидкости, в пористых бронзовых вкладышах подшипников скольжения в качестве смазочных веществ для натуральных и синтетических каучуков и для многих пластиков, особенно при изготовлении из стеклопластиков текстолитовых шестерен и подшипников, например для синхронных часовых двигателей и измерительных приборов. Несколько более вязкие смешанные силиконовые жидкости требуются для использования в более широких интервалах параметров или когда необходима теплостойкость при повышенных температурах, например во включенных таксометрах при стоянке автомобилей, в спидометрах, шарикоподшипниках, дверцах печей, клапанах, работающих при высокой температуре, и печных контейнерах. Клапаны, регулирующие потоки множества различных промышленных жидкостей и газов, при применении смазочных веществ этого типа значительно менее склонны к заеданию. Эти смазки отлично подходят при трении резины по стали. Консистентные силиконовые смазки некоторых типов обладают отличной смазывающей способностью при крайне низких температурах. Смазки другого типа используются в шарикоподшипниках высокоскоростных двигателей, работающих при высоких температурах.

Силиконовые смолы принадлежат к числу тех новых смол, которые придают изделиям улучшенные свойства, необходимые для некоторых специальных применений. Достигнуты заметные успехи при использовании их для изготовления электроизоляции и защитных покрытий. Отличительными свойствами силиконовых покрытий являются теплостойкость, водоотталкивающая способность и устойчивость к действию корродирующих газов и большинства водных растворов химических веществ. В тех случаях, когда эти преимущества в полной мере не требуются, к силикону можно добавлять органические пленкообразователи, особенно алкидные смолы, смешивая компоненты на холоду или заставляя их вступать в химическое взаимодействие. При таких сочетаниях могут быть достигнуты более быстрое высыхание и лучшая наносимость лака, хотя другие свойства могут остаться промежуточными между свойствами этих двух классов пленкообразователей. Имеются органические силиконовые лаки, содержащие алюминиевые чешуйки в качестве

пигмента; эти лаки способны выдерживать температуры до 500°C. Однако для их отверждения требуются очень высокие температуры. Лаки этого типа предназначены для защиты металлических поверхностей, подвергаемых сильному нагреву (например, труб, по которым пропускаются горячие газы, печей, горнов, трубопроводов), и другого оборудования, работающего при высоких температурах.

Разработаны водоотталкивающие растворы и эмульсии многих типов для придания водонепроницаемости кирпичным и бетонным сооружениям. По мере испарения растворителя из раствора соответствующего силикона на стенках капилляров в кирпичной кладке отлагается тонкая пленка. Выветривание поверхности не ухудшает эффективности этой обработки, предотвращающей проникновение влаги и выцветание.

Очень широкое применение силиконы получили в смолах, служащих в качестве изоляции в электротехнике. Поскольку прохождение электрического тока по проводнику всегда сопровождается выделением тепла (так как сопротивление проводника конечно), ток приходится ограничивать таким пределом, при котором тепло выделялось бы в количестве, недостаточном для разложения изоляции.

Силиконовые смолы обладают превосходными изоляционными свойствами и не так легко разлагаются при высоких температурах, как большинство органических веществ, поэтому для силиконовых изоляционных смол типично использование в электродвигателях и генераторах. Силиконы применяются так же, как и смолы, для слоистых и формовочных пластиков. В последнем случае силиконы смешивают с соответствующими наполнителями, например со стекловолокном, асбестом или диатомовой землей, удаляют растворитель и смесь смолы с наполнителем в течение короткого времени выдерживают при повышенной температуре. После охлаждения смесь можно раздробить на куски или измельчить в порошок, а затем подвергнуть трансферному или компрессионному прессованию.

Некоторые силиконовые смолы оказались очень полезными как смазки форм, предотвращающие прилипание, особенно при процессах формования и выпекания пищевых продуктов. С противней, надлежащим образом покрытых силиконовой смолой и подвергнутых термообработке, легко снимать хлеб, булочки, кексы и т. п., а также мясо и даже мороженые продукты.

Силиконовые эластомеры обладают рядом таких свойств, которые обуславливают их особое место в промышленности. Обычные

силиконовые резины получают из смеси диметилсилоконового каучука, неорганического наполнителя и вулканизирующего агента. Чтобы получить продукт высокой молекулярной массы, полимер изготавливают из очень чистых бифункциональных силиконов. Применяют обычные наполнители, за исключением сажи, которая препятствует проявлению вулканизирующего действия часто употребляемых агентов вулканизации типа пероксидов. Кроме того, по мере разработки теплостойких силиконовых резин (силастика) стало очевидным, что сажа не может быть использована как усилитель и по другой причине – из-за ее ограниченной теплостойкости. Однако разработана белая сажа – из кремнезема. В настоящее время она применяется во многих странах. При сжигании смеси четыреххлористого кремния и водорода получают тонкодисперсный аэрозоль кремнезема и как побочный продукт хлористый водород. Частицы собранной белой сажи из кремнезема имеют размеры порядка 4–20 мкм, удельная поверхность частиц этого нового продукта составляет 300–350 м²/г, причем 1 г содержит около 10¹⁸ частиц.

Можно получать эластомеры, которые способны выдерживать без серьезных повреждений температуры до 315°C. Выдающимся свойством силиконовых резин является их устойчивость при повышенных температурах. При 150°C срок их службы для любых целей практически неограничен, в то время как большинство органических эластомеров при температурах выше 100°C быстро размягчается. Кроме того, все они сохраняют гибкость по крайней мере до –55°C, а некоторые даже до –90°C. Большинство резин из натуральных и синтетических органических каучуков сохраняют ее только до минимальной температуры эксплуатации (около –35°C). Поскольку такая высокая морозостойкость обусловлена не добавкой пластификатора, теплостойкость от этого не ухудшается.

Силиконовые эластомеры способны растягиваться и сокращаться, проявляя упругость, а также большую гибкость. Они не имеют такой большой прочности при растяжении или стойкости к истиранию, как органические эластомеры, но работоспособны в гораздо более широких температурных пределах. Силиконовые эластомеры устойчивы также ко многим химическим веществам, которые вредно действуют на органические эластомеры. Стойкость всех силиконовых эластомеров к действию электрической дуги, короны, атмосферных влияний и озона вообще очень высокая по сравнению с органическими эластомерами.

При температурах выше 125°C прокладки и уплотнения из большинства органических эластомеров в соприкосновении с маслом быстро разрушаются. Поскольку силиконовые эластомеры стойки к действию различных масел при температурах до 250°C, они широко используются как материал для прокладок в двигателях внутреннего сгорания. Однако они обычно не обладают хорошей стойкостью к действию углеводородных растворителей. У новых фторсиликоновых эластомеров это свойство значительно улучшено.

Вкратце следует упомянуть об «упругой замазке», которую готовят смешением примерно 5% оксида бора с диметилсиликоном и нагреванием смеси. Получаемый продукт представляет собой похожий на замазку материал, обладающий своеобразной комбинацией свойств; ему можно придавать вручную любую форму как замазке, и в то же время он имеет хорошую эластичность при сжатии и упругость (отскакивает при падении на твердую поверхность); он обладает холодной текучестью, когда долго находится в неподвижном состоянии, и может быть разбит при резком ударе; наконец, его можно медленно вытягивать в длинные нити. Этот состав нашел применение, в том числе в амортизационных приспособлениях, замазках и наполнителях.

14.4. Сведения по технике безопасности при производстве кремнийорганических полимеров

Полиорганосилоксаны и другие элементоорганические полимеры, как правило, нетоксичны.

В производстве элементоорганических полимеров опасность представляют летучие мономеры, растворители и продукты деградации полимеров.

Алкил(арил)хлорсиланы и замещенные эфиры ортокремневой кислоты обладают высокой токсичностью.

При контакте с влагой алкил(арил)хлорсиланы быстро гидролизуются с выделением соляной кислоты. Жидкие алкил(арил)хлорсиланы при попадании на кожу и слизистую оболочку глаз вызывают сильное раздражение. Пары алкил(арил)хлорсиланов также

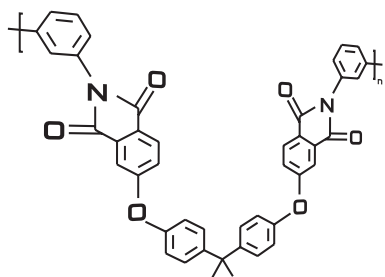
оказывают раздражающее действие на слизистые оболочки глаз и верхних дыхательных путей.

Замещенные эфиры ортокремневой кислоты действуют раздражающе. Наибольшую токсичность имеют соединения с большим числом этоксигрупп. Все алкил(арил)этоксисиланы имеют скрытый период действия и способны накапливаться в организме. Кроме резкого раздражающего действия они оказывают общетоксическое действие, преимущественно поражая печень, почки и сердечно-сосудистую систему.

Производство элементоорганических полимеров является огне- и взрывоопасным; оно связано с применением больших количеств органических растворителей, легко воспламеняющихся и образующих с воздухом взрывоопасные смеси. К ним относятся толуол, бутиловый спирт, хлорбензол и др. Некоторые из них имеют очень низкие концентрационные пределы воспламенения с воздухом, например толуол – 1,3–6,7 об. %. Предельно допустимая концентрация этих веществ в воздухе составляет менее 50 мг/м³.

Для защиты окружающей среды все производственные вентиляционные выбросы и сточные воды должны предварительно подвергаться дегазации и нейтрализации с последующей очисткой на специальных установках.

При работе со всеми элементоорганическими соединениями следует строго соблюдать правила техники безопасности.



Глава 15

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ

15.1. Структура и основные свойства

Высокопрочные полимерные композиционные материалы, получаемые из высокопрочных волокон и полимерной матрицы, называют *армированными пластиками*. Армирующие волокна могут быть стеклянными, углеродными, полимерными, матрица – керамической, углеродной, полимерной. В полимерных композитах и армированных пластиках матрица полимерная. Она является связующим компонентом.

Полимерная матрица представляет собой непрерывную фазу. Армирующие волокна являются более жестким и прочным материалом, чем полимерная матрица. Основную механическую нагрузку в композите несут волокна, они же главным образом обеспечивают его прочность и жесткость. Благодаря низкой плотности полимеров обеспечивается легкость армированных пластиков.

Отличительной чертой полимерных композитов является сочетание прочности и легкости получаемого материала. Зачастую такие материалы легче и прочнее даже металлических (алюминиевых и титановых) сплавов, что обеспечивает возможность существенного снижения массы изделий на их основе.

Основными областями использования армированных пластиков являются: ракетно-космическая техника, авиация, судо- и машиностроение, строительство, спорт, средства индивидуальной защиты.

Так, использование в скоростной авиации от 7 до 25% (по массе) полимерных композитов позволяет снизить массу изделия (самолета, ракеты, космического корабля) на 5–30%, а это в свою очередь сокращает расход топлива. В табл. 15.1 представлены данные по снижению финансовых затрат при уменьшении массы конструкции летательного аппарата на 1 кг.

С целью рекламы таких материалов в США был произведен самолет «Вояджер», совершивший беспосадочный перелет вокруг земного шара. Он практически полностью изготовлен из армированных пластиков (в основном из углепластика – композита на основе углеродных волокон).

Таблица 15.1

Данные по экономии затрат при снижении массы конструкции летательного аппарата на 1 кг

Конструкция	Снижение затрат, дол. США
Космический аппарат «Спейс Шаттл»	10 000–15 000
Спутник на околоземной орбите	1 000
Сверхзвуковой пассажирский самолет	200–500
Истребитель-перехватчик	150–200
Двигатели самолетов	100–200
Транспортные самолеты	50–75

Существенным достоинством армированных пластиков является также сокращение отходов производства: в процессе изготовления деталей из полимерных композитов в отходы идет не более 10–30% материала, а при изготовлении аналогичных деталей из высокопрочных сплавов алюминия и титана, применяемых в авиации, отходы зачастую превышают массу изделий в 4–12 раз.

Кроме того, при изготовлении деталей из полимерных композитов необходимы меньшие трудо- и энергозатраты, сокращается количество производственных циклов: возможно вместо изготовления большого количества мелких деталей с последующим их соединением болтами или сваркой изготовить сразу одну большую деталь.

15.2. Армирующие материалы

Стеклянные волокна. Стеклянные волокна получают из расплава стекла (смесь оксида кремния с оксидами различных металлов). Основные затраты при их изготовлении – это энергозатраты на расплавление и гомогенизацию смеси. В зависимости от химического состава и качества гомогенизации стеклянные волокна имеют прочность 3,45–4,59 ГПа.

Стеклопластик – армированный пластик на основе стеклянных волокон.

Поскольку стеклянные волокна – наиболее распространенные и самые дешевые из армирующих волокон, то и стеклопластики – наиболее дешевые композиционные материалы. Их широко используют в строительстве, быту, судостроении, в том числе подводном, а также в наземном транспорте, при изготовлении спортивного инвентаря. Стекло, как и большинство полимерных матриц, является немагнитным материалом и хорошим диэлектриком, поэтому из стеклопластиков изготавливают корпуса минных тральщиков, радиопрозрачные элементы.

На рис. 15.1 представлена анизотропия прочности стеклопластика, в котором стеклянные волокна строго ориентированы, а связующим является эпоксидный олигомер.

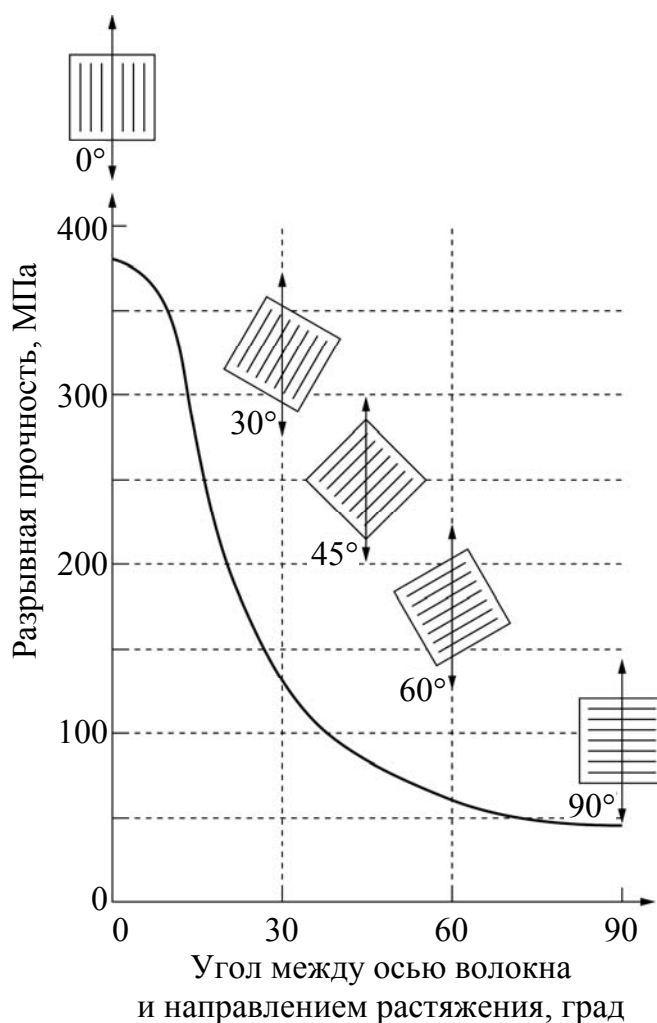


Рис. 15.1. Зависимость разрывной прочности стеклопластика от направления ориентации волокон

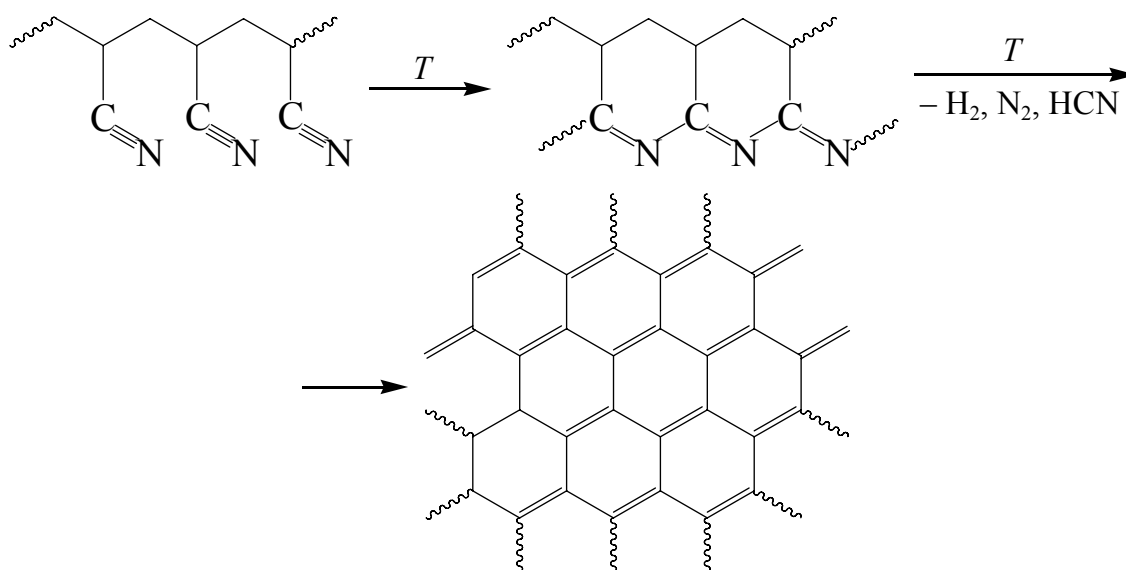
Из рис. 15.1 видно, что максимальную прочность, равную примерно 380 МПа, имеет материал, в котором оси волокон направлены вдоль оси растяжения, а минимальную – тот, где ось текстуры перпендикулярна оси растяжения.

Основные *недостатки* стеклянных волокон:

- сравнительно большая плотность (2490–2890 кг/м³);
- относительно низкий модуль упругости (72–110 ГПа).

Для их преодоления были разработаны углеродные армирующие материалы.

Углеродные волокна. В качестве сырья для производства углеродных волокон используют волокна из органических полимеров (полиакрилонитрильные или вискозные волокна). Исходные полимерные волокна подвергают карбонизации – термообработке при 2000°C и выше без доступа воздуха. Так, карбонизация полиакрилонитрила протекает по схеме:



Конечный полимер включает элементы полисопряженной структуры графита, обуславливающей высокие температуры диссоциации связей. Благодаря этому углеродные волокна выдерживают температуры выше 2000°C. Структура и свойства углеродного волокна обусловлены как строением исходного полимера, так и режимом карбонизации.

Плотность углеродных волокон составляет 1700–1950 кг/м³, модуль упругости – 235–600 ГПа. С целью снижения стоимости углеродных волокон в качестве сырья для их получения применяют также нефтяные и другие пеки – тяжелые полиароматические соединения. Волокна из пеков обладают даже повышенными модулем упругости

(827 ГПа) и плотностью (2200 кг/м^3). Углеродные волокна и композиты с их использованием имеют глубокий черный цвет и хорошую электропроводимость.

Углепластик – армированный пластик на основе углеродных волокон.

Углепластики применяют в авиации, ракетостроении, при изготовлении спортивного инвентаря (велосипеды, автомобили, теннисные ракетки, удочки).

Углеродные волокна и углепластики отличаются практически нулевым коэффициентом линейного расширения, что делает их незаменимыми в космических телескопах и многих элементах космической техники.

С использованием углеродных волокон изготавливают и самый теплостойкий композиционный материал – углеуглепластик.

Углеуглепластик – армированный пластик на основе углеродных волокон, в котором связующим, склеивающим углеродные волокна, является также практически чистый углерод.

Углеуглепластик способен работать при температурах до 3000°C , если его поверхность защищена от окисления. Из углеуглепластика изготавливают носовые обтекатели ракет, сопла ракетных двигателей, теплозащитные фильтры космических кораблей, а также детали скоростных самолетов, подвергающиеся максимальным аэродинамическим нагрузкам. Из углеуглепластика производят также тормозные колодки и диски для скоростных самолетов, космических кораблей многоразового действия «Шаттл» и гоночных автомобилей.

Существует два принципиальных *подхода* к получению углеуглепластика:

- 1) жидкофазный;
- 2) газофазный.

При жидкофазном варианте углеродные волокна пропитывают жидким связующим, например фенолоформальдегидным олигомером или его раствором. Связующее отверждают, а затем карбонизируют при высокой температуре (до 2000°C и выше). Отверждение и карбонизация сопровождаются газовыделением, в результате чего в композите образуются поры, что снижает его прочность. Для уменьшения пористости материала его еще раз пропитывают связующим и опять отверждают и карбонизируют. Такие операции повторяют многократно до уменьшения пористости и повышения плотности

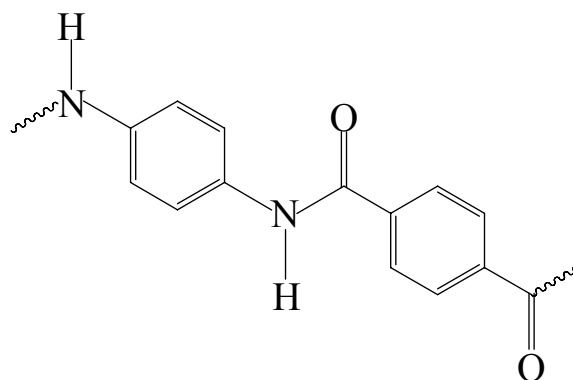
композита до требуемой величины. Но многостадийность технологии удорожает производство материала.

Другой подход включает химическое осаждение углерода из газовой фазы при высоких температурах и давлениях.

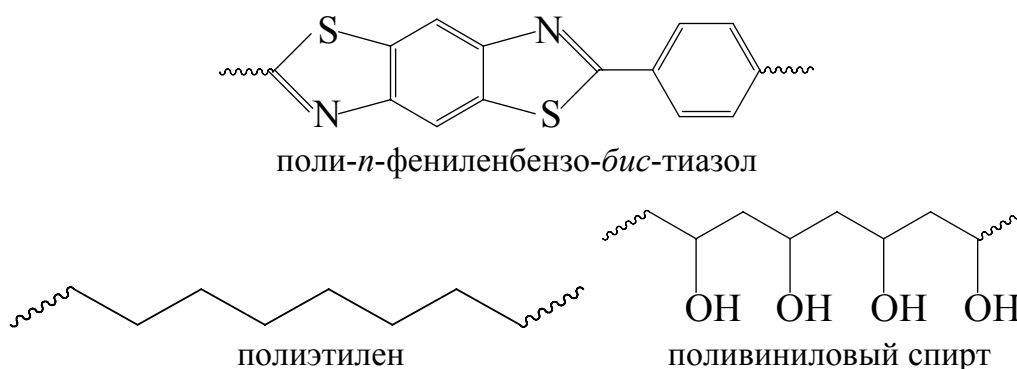
Возможен и комбинированный метод – сначала производят пропитку связующим и карбонизацию, а затем осаждение углерода из газовой фазы.

Для того чтобы повысить плотность углеуглепластика, предложено использовать олигомер с высоким выходом углерода. Сравнительно низковязкий олигомер, находящийся в вязкотекучем состоянии, пропитывает углеродные волокна под давлением. Давление проталкивает нагретый олигомер между волокнами. Давление позволяет исключить применение растворителя-олигомера при пропитке. Отсутствие растворителя, а также использование олигомера, не образующего побочных продуктов при отверждении, исключают газовыделение в процессе отверждения. В результате олигомер в процессе отверждения превращается в полимер с высоким выходом углерода при карбонизации. Исключение газовыделения на стадии отверждения и высокий выход углерода снижают порообразование в композите. Снижение порообразования увеличивает плотность композита и уменьшает количество стадий пропитки и карбонизации. Таким образом, олигомер с высоким выходом углерода обеспечивает получение более дешевого уплотненного углеуглепластика экологически безопасным способом.

Полимерные волокна. Армирующие волокна изготавливают как из жестко-, так и из гибкоцепных высокомолекулярных соединений. Примеры жесткоцепных соединений – поли-*n*-фенилентерефталамид и полибензотиазолы; примеры гибкоцепных – полиэтилен и поливиниловый спирт:



поли-*n*-фенилентерефталамид



Макромолекулы в волокнах, сформированных из вышеуказанных синтетических полимеров, ориентированы в направлении оси текстуры, и механические свойства волокон (прочность, модуль упругости) существенно различаются в продольном и поперечном направлениях. С увеличением степени ориентации возрастает прочность при растяжении вдоль оси волокон. Необходимо отметить, что жесткоцепные высокомолекулярные соединения даже при высокой температуре самопроизвольно ориентируются в продольном направлении, поэтому при их изготовлении используют стадию термообработки. Основная проблема ориентации гибкоцепных полимеров – это предотвратить разрывы макромолекул в процессе вытяжки. Ориентированные полиэтиленовые волокна могут иметь очень высокие прочность и модуль упругости при самой низкой плотности, но их недостаток – низкие рабочие температуры (до 100°C) и плохая адгезия к большинству полимерных матриц.

К *достоинствам* полимерных армирующих волокон относятся:

- минимальная плотность;
- высокая удельная прочность при растяжении;
- высокое сопротивление удару;
- высокое сопротивление динамическим нагрузкам.

Их *недостатки*:

- 1) низкая прочность при сжатии;
- 2) малая прочность при изгибе.

Органопластики применяют в авиационной технике и ракетостроении для изготовления деталей, работающих при растяжении, например сосудов внутреннего давления, высокоскоростных маховиков. Из органопластиков делают средства индивидуальной защиты от огнестрельного оружия: бронежилеты, каски.

Сравнительные упруго-прочностные характеристики волокон различного типа приведены в табл. 15.2.

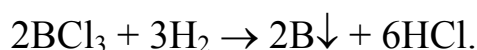
Таблица 15.2

Характеристики армирующих волокон

Материал волокна	Прочность, ГПа	Модуль упругости, ГПа	Плотность, кг/м ³	Диаметр, мкм
Сталь	2,0–3,0	200	7800	–
Стекло	3,5–4,6	72–110	2500–2900	3–25
Арамид	3,8–5,5	120–185	1430–1470	10–12
Поли- <i>n</i> -фениленбензо- <i>бис</i> -тиазол	3,0–3,3	335	1500	–
Полиэтилен	2,0–3,5	50–125	918–970	30–35
Углерод	3,6–7,2	300	1800	5–10
Оксид алюминия	2,2–2,4	385–420	3950	10–25
Карбид кремния	3,1–4,0	410–450	2700–3400	100–140
Бор	3,45	400	2600	100–200

Возможно комбинирование различных волокон в одном материале. Так, добавление к органическим полимерным волокнам борных или стеклянных позволяет повысить прочность композита при сжатии, т. е. бороться с характерным недостатком органо-пластиков.

Борные волокна получают методом химического осаждения из газовой фазы по реакции



Осаждение ведется на тонкую (диаметром несколько микронов) вольфрамовую проволоку. Технология получения борного волокна очень сложная, поэтому волокно имеет высокую стоимость.

Боропластики обладают чрезвычайно высокой прочностью при сжатии и применяются в военной аэрокосмической технике для производства деталей, работающих в сложном напряженном состоянии. Из них изготавливают глубоководные аппараты.

15.3. Матрицы

Полимерная матрица композита образуется в результате пропитки армирующих волокон жидким связующим и последующего отверждения связующего. По способу отверждения связующие делятся на терморезактивные и термопластичные.

Терморреактивные связующие. Терморреактивные связующие образуют матрицу композита в результате реакций сшивания. Сшивание макромолекул связующего проводят по механизму цепной полимеризации или поликонденсации. В итоге из жидкого связующего формируется твердая полимерная матрица композита.

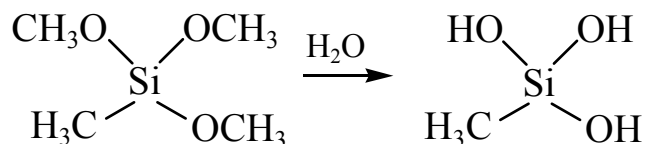
По механизму поликонденсации отверждают следующие олигомеры:

- фенолоформальдегидные;
- мочевиноформальдегидные (см. схему);
- меламиноформальдегидные;
- эпоксидные;
- кремнийорганические.

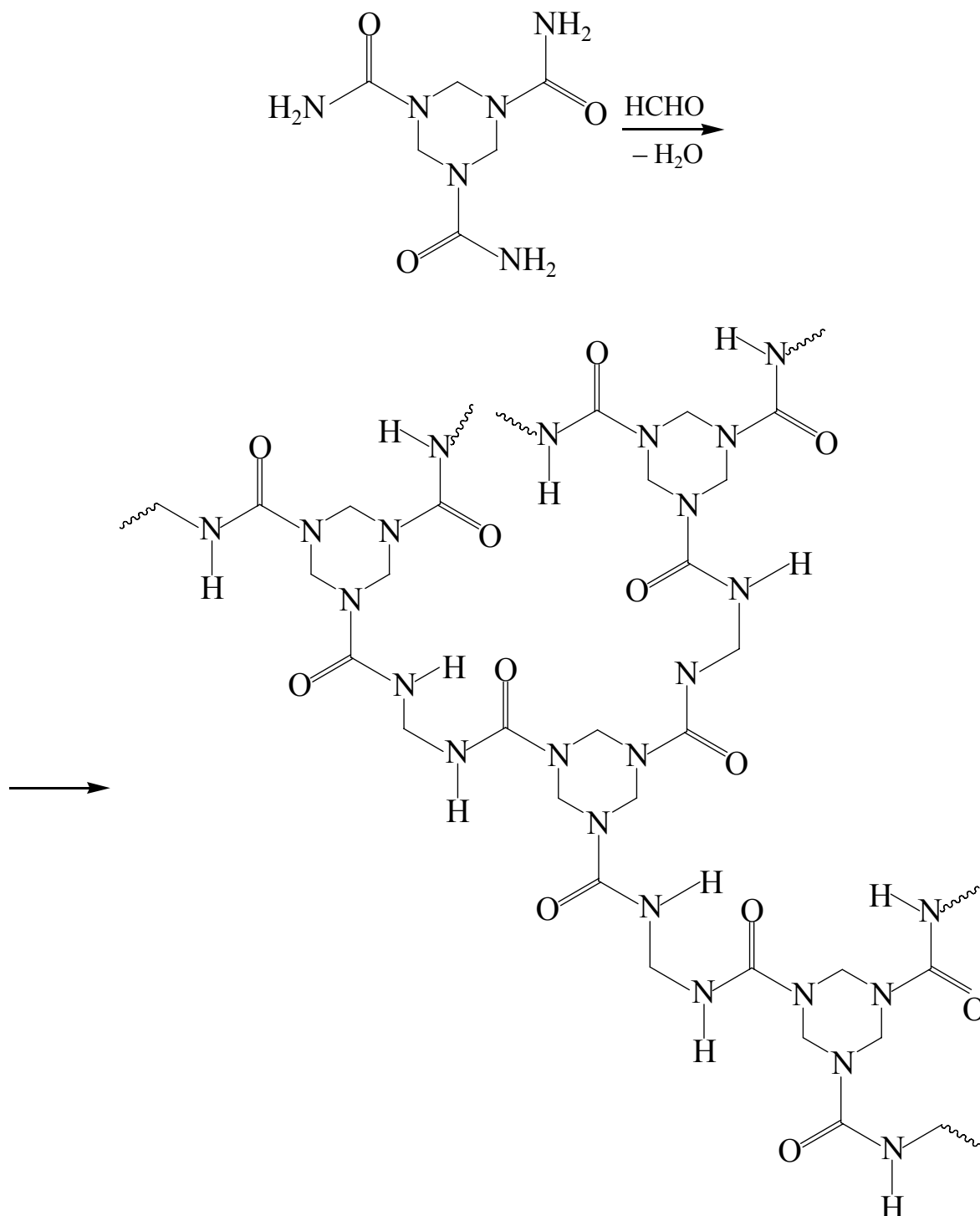
Описано формирование термостойкой матрицы из терморреактивных алкилтриалкоксисиланов. Оно основано на решении по принципу *in situ*, когда процессы синтеза полимера и образования матрицы объединены в пространстве и времени.

При формовании термостойких композитов возникают проблемы. В качестве армирующих термостойких волокон используют арамидные волокна, однако они имеют слабую адгезию к полимерным матрицам. Известные приемы повышения адгезии включают, в частности, травление поверхности волокна эксимерным лазером, но они не дают должного эффекта. В качестве связующего применяют дорогостоящие полиимиды с высокой температурой плавления. Высокая температура осложняет склеивание армирующих волокон с матрицей ввиду различия между тепловым расширением матрицы и волокон, а также обуславливает окислительную деструкцию волокон. Необходимо формировать термостойкий композит.

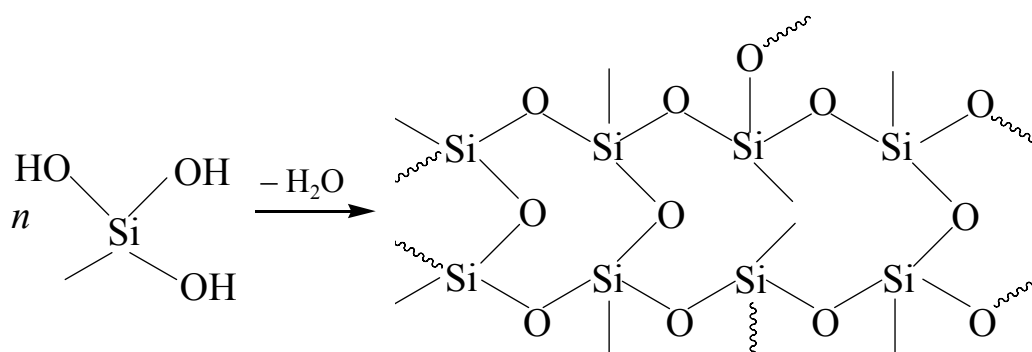
Для того чтобы формировать термостойкий композит, предложено использовать поликонденсацию *in situ*. Спиртовой раствор содержит мономер, например метилтриметоксисилан, или олигомер, например олигометилтриметоксисилан, а также катализатор, например тетрабутоксититан. Раствор пропитывает ткань из армирующих волокон, например из поли-*n*-фенилентеревфаламида. Макромолекулы поли-*n*-фенилентеревфаламида гидратированы, т. е. содержат влагу, сорбированную из воздуха. Вода гидролизует алкоксигруппы в молекулах мономера и превращает их в гидроксильные группы:



Пример поликонденсационного отверждения мочевиноформальдегидного связующего приведен на схеме:



Катализатор ускоряет реакцию поликонденсации между гидроксильными группами разных молекул при нагревании. Поликонденсация является трехмерной и протекает непосредственно в месте нахождения будущей матрицы:

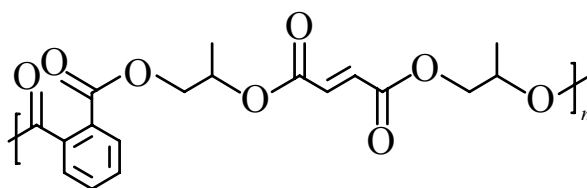


В результате образуется сетчатый полимер – твердая матрица, которая отлично склеивает волокна в единый композит. Отверждение кремнийорганических соединений формирует полиорганосилоксановую матрицу с высокой термостойкостью. Термостойкость полиорганосилоксанов обусловлена высокой (422–494 кДж/моль) энергией связи Si–O. Таким образом поликонденсация *in situ* формирует термостойкий композит.

При этом процессе сшивание протекает при сравнительно невысокой температуре, что предотвращает деструкцию волокон. Высокая адгезия волокон к матрице обеспечивает высокую прочность композита.

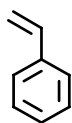
По механизму радикальной полимеризации отверждают олигоэфир: олигоэфирмалеинаты и олигоэфиракрилаты.

Олигоэфирмалеинаты синтезируют из малеинового ангидрида, гликоля (например, 1,2-пропиленгликоля) и фталевого ангидрида. В процессе синтеза, который протекает при 50–230°C, малеинатные звенья изомеризуются в fumarатные. В результате образуются цепи, структуру которых можно представить формулой

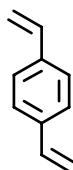


олиго(малеиновый ангидрид-*co*-пропиленгликоль-*co*-фталевый ангидрид)

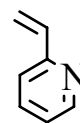
Ненасыщенные олигоэфир сшивают посредством радикальной сополимеризации с мономерами:



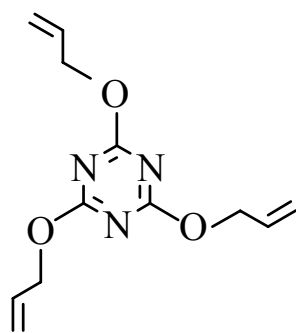
стирол



дивинилбензол



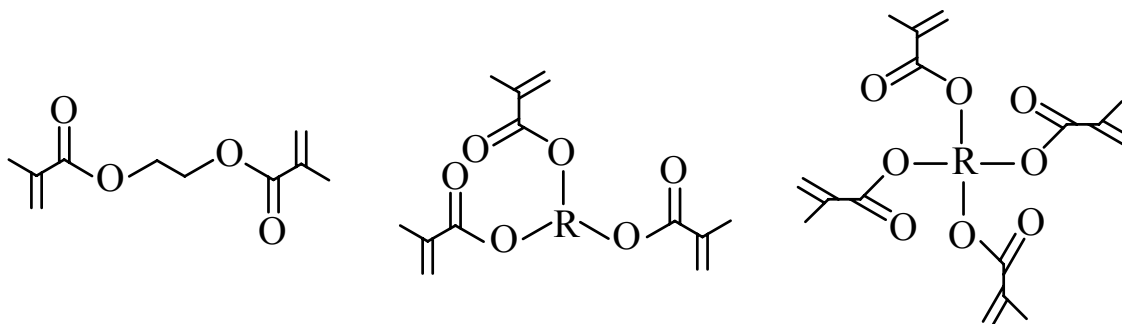
2-винилпиридин



триаллилцианурат

В процессе сшивания мономеры одновременно служат растворителями. В качестве инициаторов используют, например, пероксид бензоила. Радиационное сшивание экономически выгоднее пероксидного, поскольку позволяет снизить энергоемкость процесса отверждения.

Олигоэфиракрилаты:



Олигоэфиракрилаты способны отверждаться как путем гомополимеризации, так и посредством гетерополимеризации.

Ионная полимеризация циклов используется для отверждения эпоксидных олигомеров.

Достоинствами термореактивных связующих являются:

- 1) низкая вязкость связующего и его растворов;
- 2) высокая адгезия к большинству волокон;
- 3) хорошая пропитывающая способность;
- 4) сравнительно низкие температуры отверждения;
- 5) повышенная теплостойкость матрицы;
- 6) низкая проницаемость для жидкостей и газов;
- 7) химическая, водо- и атмосферостойкость;
- 8) возможность регулирования свойств матрицы в широком диапазоне;
- 9) дешевизна.

К недостаткам термореактивных связующих относятся:

- ограниченное время жизни полуфабрикатов (время между их изготовлением и переработкой в изделия);
- токсичность растворителей;
- длительность отверждения;
- значительная химическая усадка;
- хрупкость полимерной матрицы;
- низкая вязкость разрушения;
- низкая ударная прочность;
- невозможность вторичной переработки.

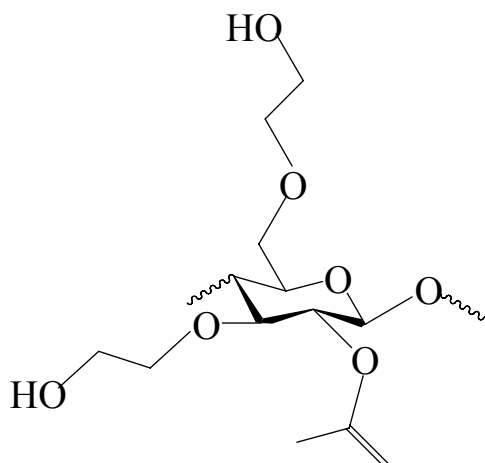
Длительность отверждения связана с необходимостью проведения экзотермических реакций в мягком режиме, без значительных перегревов. Невозможность вторичной переработки обусловлена нерастворимостью и неплавкостью сшитых высокомолекулярных соединений.

Современные технические решения направлены на преодоление указанных недостатков. Например, предложено решение, обеспечивающее высокую ударную прочность композита на основе термореактивного связующего.

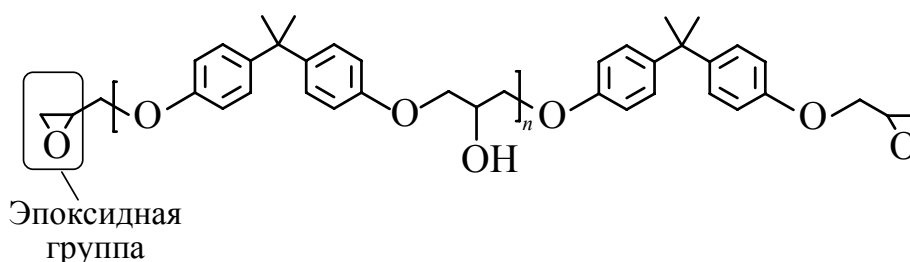
Для защиты печатных плат, а также других электрических и электронных устройств от механических ударов, тепловых воздействий, влаги устройства герметизируют. Суть герметизации – облицевать устройство полимером. Полимерный материал должен удовлетворять ряду требований. С одной стороны, он должен проявлять отличные ударную прочность и жесткость; с другой – должен обладать определенными значениями вязкости и коэффициента термического расширения, а также высокими значениями температуры стеклования и термодеструкции.

Известные приемы повышения ударной прочности, например наполнение полимерного материала твердыми частицами (армирующими волокнами, стеклянными сферами), вызывают нежелательное увеличение вязкости композита и сегрегацию (отделение) наполнителя. Отделение наполнителя ухудшает ударную прочность композита (рис. 15.2).

Чтобы улучшить ударную прочность композита, используют формирование армирующих частиц *in situ*. Армирующие частицы образуются из термотропного жидкокристаллического (ЖК) полимера, например из смешанного эфира целлюлозы – гидроксиэтил-ацетата целлюлозы:



Гидроксиэтилацетат целлюлозы самопроизвольно формирует ЖК-фазу в температурном диапазоне 135–185°C. ЖК-фаза образована стержнеобразными ориентированными цепями. Расплав ЖК-полимера смешивают с жидким термореактивным связующим, например с диглицидиловым олигоэфиром 4,4'-дифенилолпропана-2,2:



В результате образуется гомогенная смесь. В смесь вводят сшивающий агент, который отверждает термореактивное связующее. В процессе отверждения термореактивного связующего происходит сшивание цепей олигомера и фазовое разделение системы. В результате ЖК-полимер формирует твердые дискретные частицы *in situ*. Частицы (размером от 0,2 до 5,0 мкм) состоят из ориентированных жестких цепей.

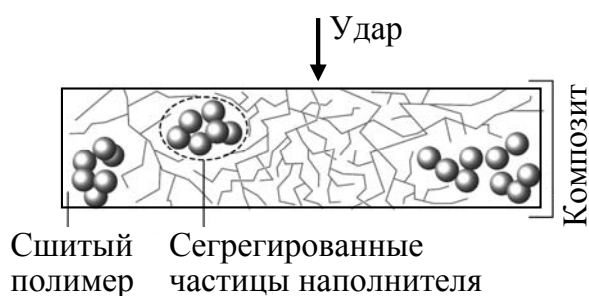


Рис. 15.2. Отделение наполнителя, ухудшающего ударную прочность композита

Ориентация увеличивает прочность полимерного материала. Частицы и матрица составляют композит. Таким образом, формирование армирующих частиц *in situ* улучшает ударную прочность композита (см. рис. 15.3–15.5).

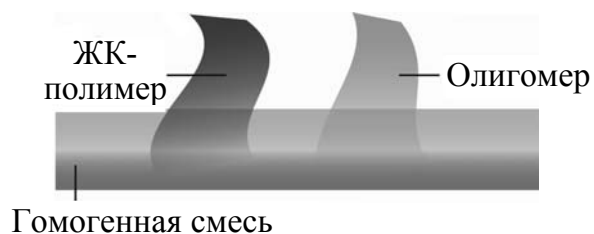


Рис. 15.3. Образование смеси из ЖК-полимера и олигомера

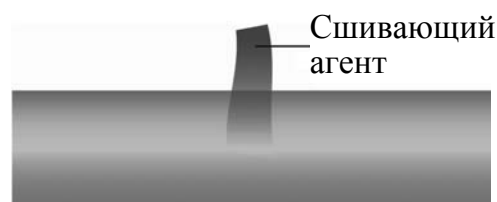


Рис. 15.4. Сшивание олигомера

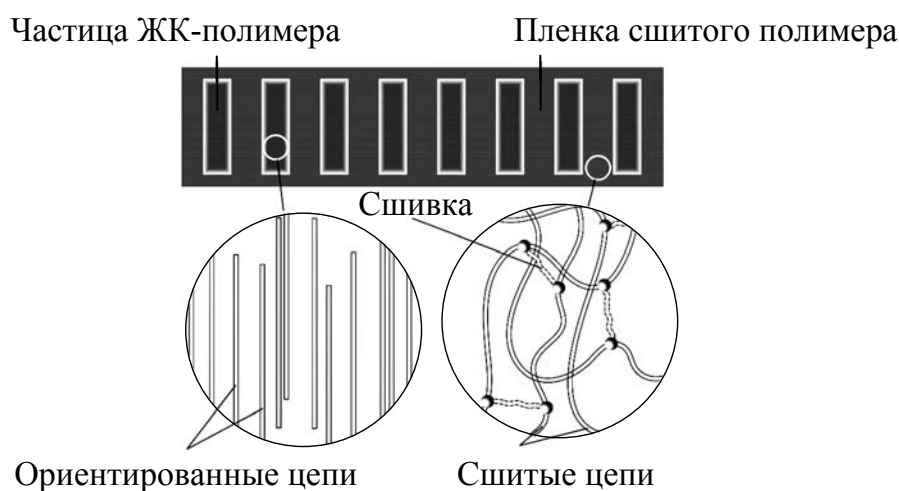
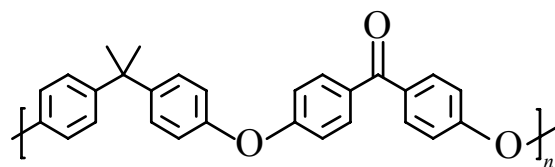


Рис. 15.5. Равномерное распределение ЖК-наполнителя

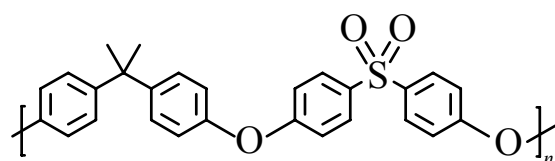
Таким образом, частицы ЖК-полимера распределены в композите равномерно и не сегрегируют. Требуемая низкая вязкость полимерного материала обусловлена гомогенностью смеси жидкого терморективного связующего и ЖК-полимера. Предложенное решение обеспечивает требуемые значения коэффициента термического расширения, температуры стеклования и термодеструкции.

Термопластичные связующие. Для преодоления недостатков терморективных связующих с середины XX в. используют термопластичные связующие. Они образуют матрицу композита в результате фазового и релаксационного переходов: кристаллизации и стеклования. Таким образом из расплава связующего при его охлаждении формируется твердая полимерная матрица композита.

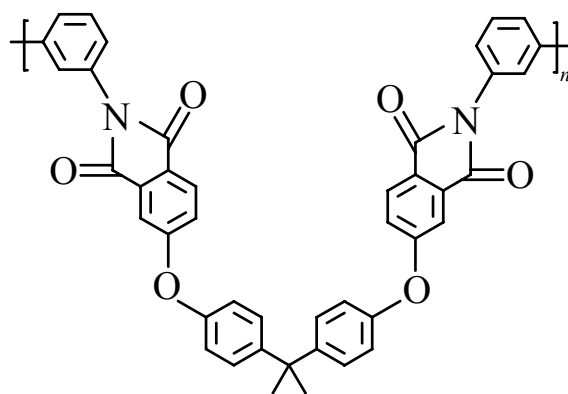
Ниже приведены формулы высокомолекулярных соединений, используемых в качестве термопластичных связующих:



полиэфиркетон



полиэфирсульфон



полиэфиримид

Достоинствами термопластичных связующих являются:

- 1) практически бесконечная жизнеспособность полуфабрикатов;
- 2) сочетание высокой прочности и теплостойкости с высокой ударной прочностью, трещиностойкостью;
- 3) возможность вторичной переработки;
- 4) меньшая энергоемкость формования деталей;
- 5) возможность формования более крупных и сложных деталей;
- 6) более высокая производительность;
- 7) пониженные горючесть, дымовыделение при горении;
- 8) высокая стойкость к излучению.

Недостаток термопластичных связующих – высокая вязкость расплавов полимеров обуславливает высокие температуру и давление переработки.

Для решения этих проблем предложены разные способы, например волоконная технология. Из связующего сначала получают волокна, которые затем смешивают с волокнами армирующего материала.

После этого полученный пакет или изделие прессуют при высокой температуре – связующее плавится и проникает между волокнами, превращаясь при охлаждении в полимерную матрицу.

Современные способы формирования матриц. Для устранения недостатков термореактивных и термопластичных связующих разработаны следующие варианты:

- применение смеси связующих;
- полимеризация *in situ*.

В первом варианте введение каучуков (например, органосилоксановых, нитрильных) в эпоксидные олигомеры и другие термореактивные связующие повышает вязкость разрушения и ударную прочность композита, хотя несколько снижает прочность и модуль упругости. К тем же эффектам приводит смешение термореактивных связующих с термопластичными, но при сохранении высокой прочности и жесткости. Терморектопласты уменьшают вязкость, улучшают технологичность термопластов. Предварительная обработка армирующего материала небольшим количеством сравнительно низковязких терморективных связующих позволяет склеить волокна внутри нитей и в других местах, куда не могут проникнуть высоковязкие термопласты.

Второй вариант рассмотрен в предыдущем примере, а также в нижеописанной ситуации.

В авиации и ракетно-космической технике для изготовления теплозащитных фильтров, носков крыла и сопел используют композиты, которые содержат углеродную или керамическую матрицу, армированную углеродными волокнами. В известных способах производства таких композитов предшественником углеродной или керамической матрицы является высокомолекулярное соединение. Полимер с относительно невысокой вязкостью хорошо пропитывает волокна, но при пиролизе образует матрицу с низкими плотностью и прочностью. Многократное повторение пропитки и пиролиза упрочняет композит. Многостадийность делает производство сложным, длительным и дорогим. Высоковязкий полимер образует при пиролизе более плотную матрицу, но пропитывает волокна только под высоким давлением. Высокое давление разрушает хрупкие волокна. В результате композиты, полученные по известным способам, имеют матрицы с неоднородной плотностью. Как следствие, ракетные сопла из таких композитов имеют недостаток – высокую скорость абляции, т. е. уноса массы с потоком горячих газов (рис. 15.6–15.9). Необходимо получить однородный композит.

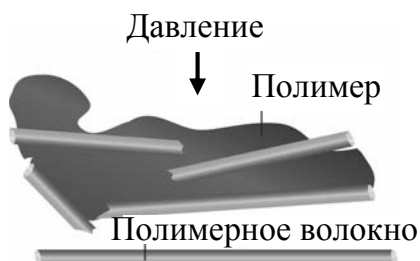


Рис. 15.6. Разрушение волокна из-за пропитки под давлением



Рис. 15.7. Пиролиз полимеров

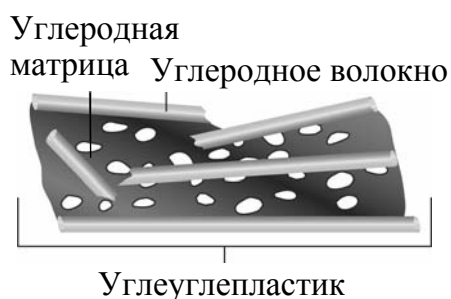


Рис. 15.8. Получение неоднородного углеуглепластика



Рис. 15.9. Абляция

Для получения однородного композита предложено использовать полимеризацию мономера *in situ*: мономер образует полимер непосредственно по месту нахождения будущей матрицы. Мономер пропитывает армирующие волокна. Низкая молекулярная масса мономера обеспечивает его низкую вязкость. Он хорошо смачивает поверхность волокон. Низкая вязкость и хорошая смачиваемость обеспечивают легкую, без давления, равномерную и полную пропитку волокон. Полнота пропитки связующим предопределяет высокую плотность матрицы, а равномерность пропитки – однородную плотность матрицы. Нагревание инициирует полимеризацию *in situ*: мономер образует полимер – матрицу. Нагревание при более высоких температурах вызывает пиролиз и, таким образом, превращает полимер и волокна в углеуглепластик. Высокая молекулярная масса полимера обеспечивает высокий выход углерода, который гарантирует высокую плотность матрицы. Таким образом, полимеризация *in situ* формирует углеуглепластик с однородными порами, высокими плотностью и прочностью (рис. 15.10–15.13).

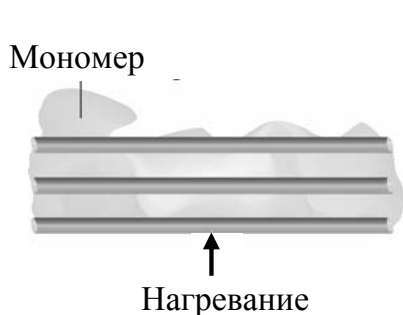
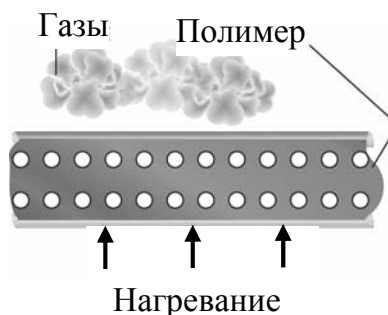
Рис. 15.10. Полимеризация *in situ*

Рис. 15.11. Пиролиз

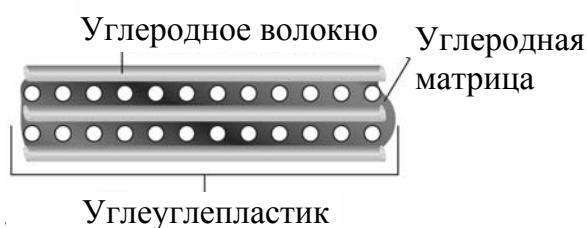


Рис. 15.12. Получение однородного углеуглепластика



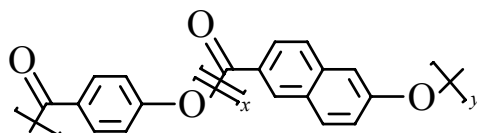
Рис. 15.13. Абляция отсутствует

Итак, предложенное техническое решение является простым, быстрым и недорогим. Ракетные сопла из композитов по рассмотренному способу имеют значительно меньшую скорость абляции в сравнении с ракетными соплами из композитов, полученных известными способами.

В перспективе, дальнейшее развитие армированных пластиков предусматривает разработку дешевых компонентов и методов их переработки в полуфабрикаты, а также изделия для широкого применения в бытовых целях. Так, в качестве матриц целесообразно использовать крупнотоннажные полимеры, например полипропилен и дешевые олигоэфирсы. В качестве волокон – стеклянные, углеродные на основе пеков или полимер-пексовых композиций, а также дешевые полимерные волокна. Другое направление перспективного развития – повышение рекордных характеристик композитов для создания материалов, востребованных в космической, авиационной технике. Кроме того, перспективными являются усилия, направленные на создание высокопрочных высокомолекулярных поливинилспиртовых волокон.

Самоармированные пластики из термотропных жидких кристаллов. При продавливании анизотропных расплавов высокомолекулярных термотропных жидких кристаллов через капилляры

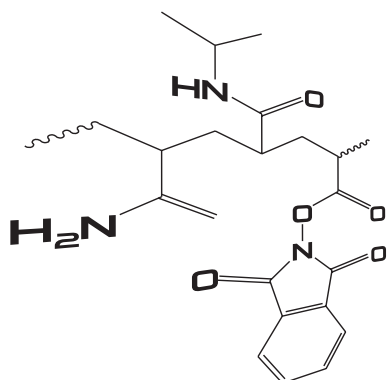
литьевых машин образуются фибриллярные структуры, выполняющие роль армирующих волокон. Однако в этом случае и матрица, и армирующие волокна одинаковы по составу. Примером служит термотропный ЖК-сополимер марки Vectra («Вектра»):



Прочность подобных термотропных высокомолекулярных соединений чрезвычайно высока (в несколько раз превосходит соответствующие величины для изотропных пластиков). Такие самоармированные композиты применяют в качестве конструкционных материалов.

Наряду с высокими механическими свойствами эти пластики характеризуются низким коэффициентом линейного расширения ($\alpha = 1 \cdot 10^{-6}$ град $^{-1}$). Указанное значение α сопоставимо со значением α для неорганического стекла ($5 \cdot 10^{-7}$ град $^{-1}$) и существенно меньше, чем α у нейлона ($1 \cdot 10^{-4}$ град $^{-1}$). Это позволяет использовать самоармированные пластики в качестве защитных оболочек для световодов (обеспечивает практически полное отсутствие у них светопотерь при температурах от -80 до 80°C).

Таким образом, разработка армированных пластиков является чрезвычайно перспективной областью современного материаловедения.



Глава 16

«УМНЫЕ» ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ – НАСТОЯЩЕЕ И БУДУЩЕЕ

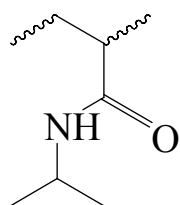
«Умные» полимеры – это высокомолекулярные соединения, способные сильно реагировать на небольшие изменения внешней среды заранее запрограммированным образом.

«Умные» высокомолекулярные соединения используют в робототехнике (искусственные мышцы), а также в нанотехнологии, электронике, биотехнологии, медицине. К таким полимерным системам относят водные растворы и гидрогели, волокна и пленки, которые обратимо реагируют на незначительные изменения температуры, pH или ионной силы среды, освещенности, электрического и магнитного полей, присутствие определенных веществ. Отклик «умного» материала виден невооруженным глазом: образование новой фазы в гомогенной (растворе), резкое набухание или сжатие гидрогеля, изменение окраски пленки. При этом привлекательны четкость реакции, простота ее реализации и регистрации.

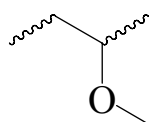
Гидрогели на основе «умных» высокомолекулярных соединений, способные сильно набухать или, наоборот, сжиматься в ответ на внешние стимулы в виде химической, тепловой, световой или электрической энергии, применяют для моделирования биологических систем и их функций. Все живые организмы двигаются благодаря **изотермическому превращению химической энергии в механическую**, выражающуюся в сокращении мышц, движении жгутиков или ресничек микроорганизмов и т. д. Преобразовать химическую энергию непосредственно в механическую способны только полимерные системы, в частности мышцы. Приближенные расчеты показали, что количество химической энергии, перерабатываемой в механическую в мышцах всех живых существ на Земле, равно $8 \cdot 10^{17}$ Дж/год. Это примерно в 10 раз превышает всю механическую энергию, производимую в технике за год.

Первые молекулярные машины (высокомолекулярные системы, способные превращать одну форму энергии в другую) были созданы в 1950-е гг. Куном и Качальским. В качестве молекулярных машин используют системы, в которых могут происходить конформационные и фазовые переходы. К таким системам принадлежат и полимерные растворы с критической температурой смешения.

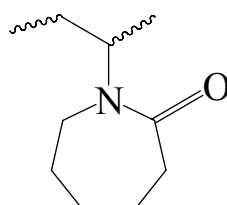
Для биотехнологии и медицины интересны, в частности, водные растворы и гидрогели, где критические явления наблюдаются при температурах, близких к физиологической (37°C). Ограниченной растворимостью в воде и нижней критической температурой смешения (НКТС, 32°C) характеризуются полиизопропилакриламид, поливинилметилэтер, поливинилкапролактан, а также такие сополимеры, как:



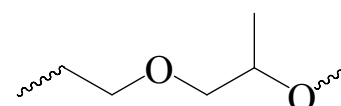
поли-N-
изопропил-
акриламид



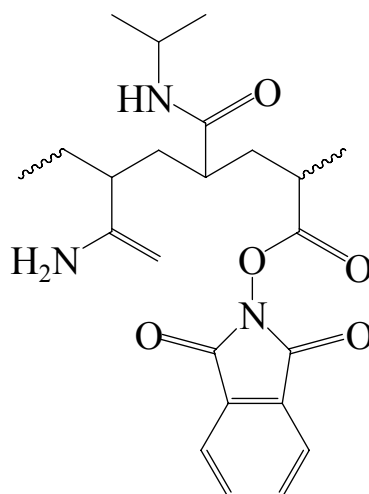
поливинил-
метилэтер



поли-N-
винилкапролактан



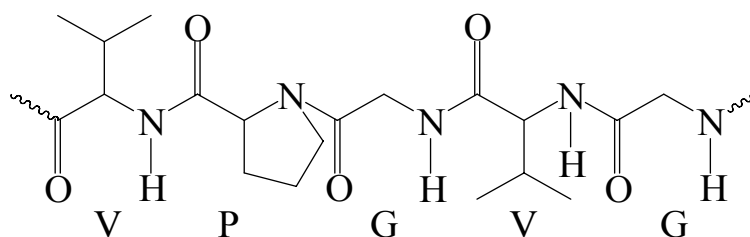
поли(этиленоксид-*co*-
пропиленоксид)



поли(акриламид-*co*-N-изопропилакриламид-
co-N-акрилоилфталимид)

Ограниченной растворимостью в воде обладают также синтетические полипептиды, которые моделируют природные эластичные белки, образующиеся в организме млекопитающих, в частности белок эластин. Такие полипептиды содержат последовательности из пяти

аминокислотных остатков (пентамеры), а именно валин – пролин – глицин – валин – глицин, и имеют молекулярную массу более 50 000:



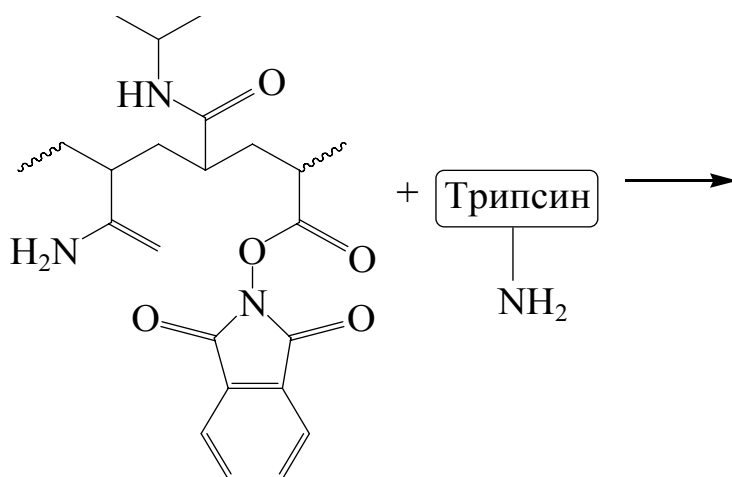
поли(VPGVG)

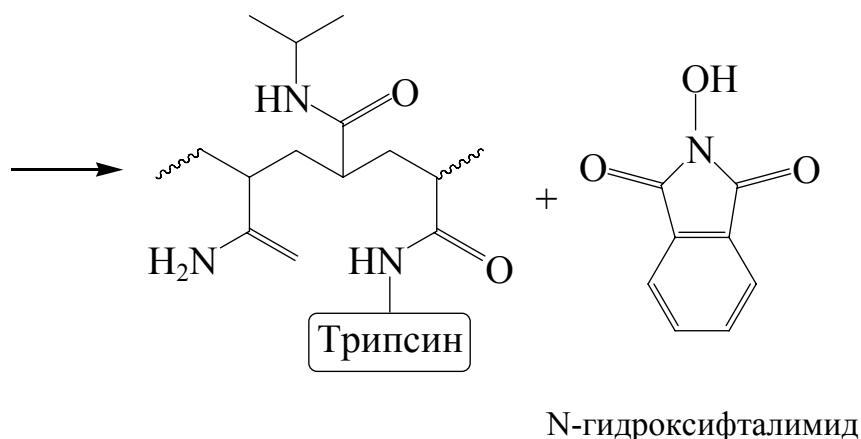
Водные растворы синтетических модельных полипептидов поли(VPGVG) характеризуются нижней критической температурой смешения, равной 25°C.

16.1. «Умные» материалы, управляемые тепловой энергией

Тепловая молекулярная машина – высокомолекулярная система, способная превращать тепловую энергию в механическую.

Тепловые молекулярные машины могут, например, осуществлять направленный транспорт лекарственных веществ. Многие высокоактивные лекарственные вещества (некоторые ферменты, цитостатики) токсичны по отношению к здоровым органам. Для локализации лекарства в больном органе (органе-мишени) используют, в частности, термочувствительный терполимер акриламида, N-изопропилакриламида и N-акрилоилфталимида. Биологически активное вещество – фермент трипсин – связывают с терполимером посредством химической реакции между звеньями N-акрилоилфталимида и аминогруппами трипсина:





Таким образом получают привитой сополимер с боковыми цепями трипсина. Привитой сополимер обладает ограниченной растворимостью в воде и НКТС, равной 37°C.

Сополимер растворим в водной среде при температурах ниже физиологического значения, равного 37°C. В здоровых органах и тканях система представляет собой гомогенный раствор (<37°C).

В зонах воспаления или новообразований нередко наблюдается местное повышение температуры. При температурах выше НКТС (при 38°C), т. е. в зоне воспаления или новообразования, раствор претерпевает фазовое разделение. В результате привитой сополимер с цепями трипсина выделяется в осадок. При этом происходит массоперенос биологически активного вещества из раствора в осадок, т. е. совершается преобразование тепловой энергии в механическую. В итоге лекарственное вещество локализуется в больном органе.

Локализация лекарства в больном органе не только обеспечивает терапевтический эффект, но и позволяет диагностировать патологический процесс. Следовательно, такого рода система с НКТС представляет собой диагностически-терапевтическую композицию. Кроме того, можно провести локальное нагревание органа-мишени и принудительно локализовать лекарство в этом органе.

Таким образом, возможно создание систем с обратной связью, когда патологический процесс инициирует выделение лекарственного вещества.

Поскольку высокомолекулярные соединения сетчатой структуры нерастворимы, их используют для создания «умных» полимерных материалов в форме волокон, пленок, блоков. Например, пленка из сшитого аналога эластина *сет*-поли(VPGVG) при температуре 20°C, т. е. ниже НКТС, в воде набухает за счет гидратации макромолекул, а при нагревании до 40°C, т. е. выше НКТС, сжимается,

сокращается за счет дегидратации и гидрофобного взаимодействия (рис. 16.1).

Прикрепив к такой пленке груз (гирю), при 20°C регистрируют удлинение пленки и опускание груза, а при повышении температуры до 40°C – сокращение пленки и подъем груза.

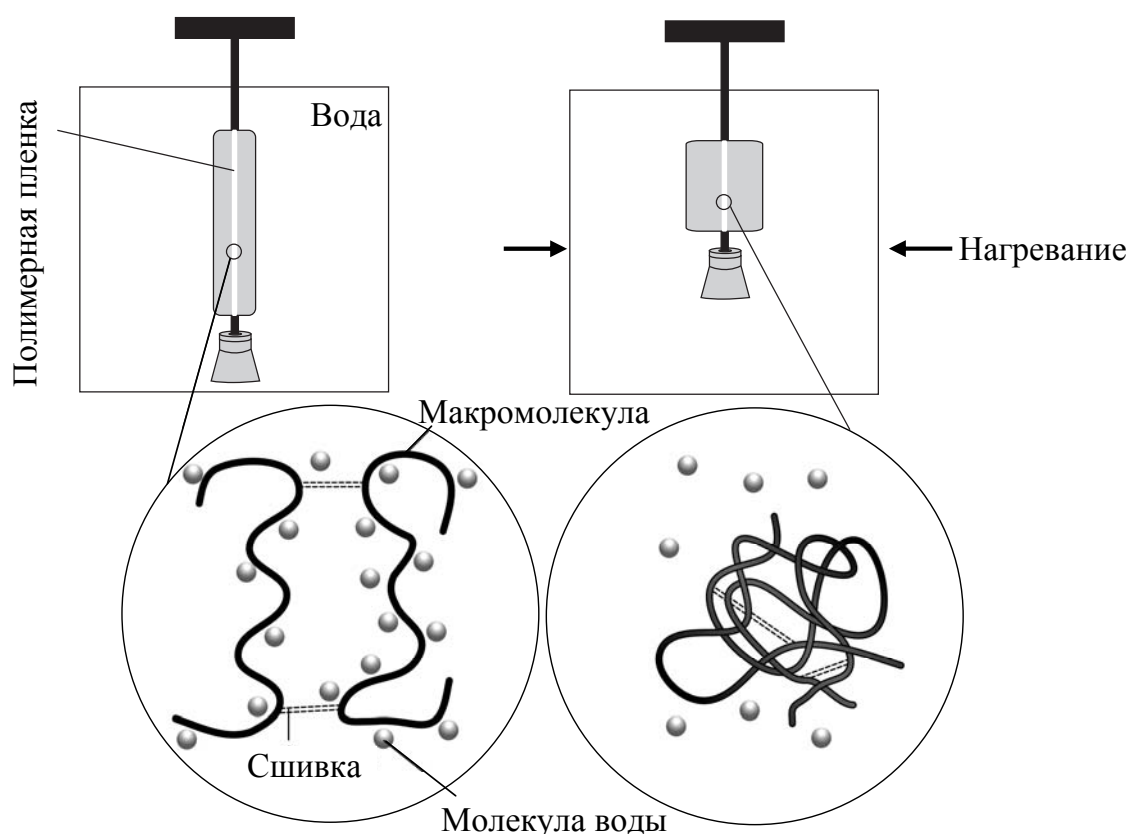


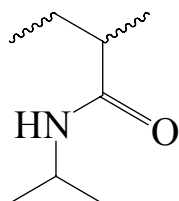
Рис. 16.1. Схема работы тепловой молекулярной машины

Итак, сокращение полимерного материала – это макроскопический эквивалент конформационных переходов. Эластичная пленка является, таким образом, молекулярной машиной, приводимой в действие тепловой энергией, т. е. тепловой молекулярной машиной.

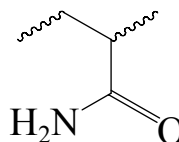
Тепловые молекулярные машины в настоящее время востребованы в робототехнике.

Гели на основе «умных» высокомолекулярных соединений способны в несколько раз изменять свой объем при изменении температуры, электрического поля, освещения. Подобные гели находят применение как искусственные мышцы, химические клапаны, преобразователи. Существует потребность в более сложных, заранее запрограммированных манипуляциях, например в манипуляциях малыми объектами.

Для того чтобы манипулировать малым объектом, предложено использовать так называемый бигель. Бигель состоит из двух гелей: геля, не чувствительного к изменению температуры, и термочувствительного геля. Термочувствительный гель содержит полиизопронилакриламид, нечувствительный гель содержит полиакриламид:



поли N-изопронилакриламид



полиакриламид

Структура бигеля представляет собой взаимопроникающие сетки из разных макромолекул. Бигель имеет форму ленты. Лента включает две части: нечувствительный к изменению температуры гель и термочувствительный гель. Две бигелевые ленты прикрепляют друг к другу по одним концам, разделяя ленты распоркой и оставляя другие концы несвязанными. Термочувствительные части каждой бигелевой ленты повернуты друг к другу. Систему погружают в воду. Бигель набухает в воде. Термочувствительный гель набухает больше, и бигель медленно изгибается в сторону нечувствительного геля. В результате свободные концы бигелевой системы оказываются на определенном расстоянии друг от друга – система открыта (рис. 16.2).

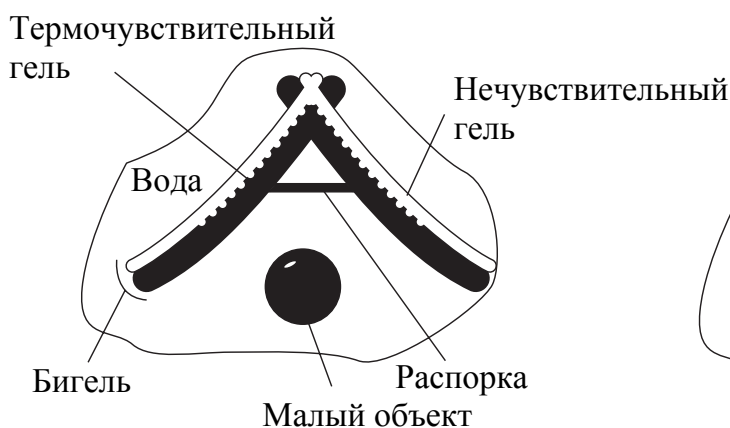


Рис. 16.2. Набухание «открывает» бигелевую «руку»

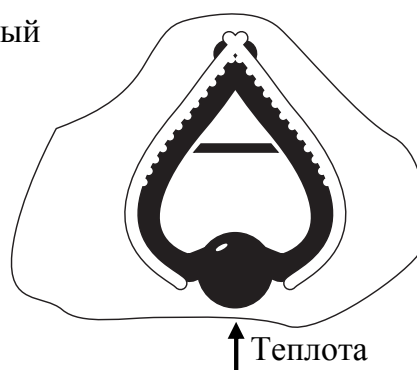


Рис. 16.3. Сжатие при нагревании «закрывает» бигелевую «руку»

Последующее нагревание системы вызывает сильное сжатие термочувствительного геля, в то время как нечувствительный гель на изменение температуры не реагирует. В результате свободные

концы бигелевой системы изгибаются навстречу друг другу – система закрыта. В процессе закрытия системы бигелевая «рука» захватывает малый объект, плавающий на воде (см. рис. 16.3 на с. 469). При снижении температуры система вновь открывается и «рука» освобождает малый объект.

16.2. «Умные» материалы, управляемые электромагнитной энергией

Пассивные оптические материалы. Развитие систем записи, передачи, обработки и воспроизведения оптической информации, визуализации изображений, создание миниатюрных оптических устройств диктуют необходимость разработки «умных» материалов, способных быстро и надежно «откликаться» на соответствующие команды. Как правило, команды подаются с помощью электромагнитных полей, в частности, путем воздействия света и лазерного облучения. Среди неорганических и органических материалов, используемых для указанных целей, ведущее место принадлежит полимерным материалам на основе жидкокристаллических высокомолекулярных соединений.

Электрические или магнитные поля могут управлять структурой жидкокристаллических высокомолекулярных соединений в мезофазе, ориентируя мезогены в нужном направлении. Так, ориентированный в магнитном поле поли-*n*-бензамид может функционировать как суперполяроид: в направлении длинных осей макромолекул раствор поли-*n*-бензамида совершенно прозрачен, а в перпендикулярном – свет не пропускает.

Тип ориентации мезогенов определяется знаком величины анизотропии диэлектрической проницаемости $\Delta\varepsilon = \varepsilon_{\parallel} - \varepsilon_{\perp}$, где ε_{\parallel} и ε_{\perp} – диэлектрические постоянные, измеренные при параллельной (\parallel) и перпендикулярной (\perp) ориентации длинных осей мезогенов. При $\Delta\varepsilon > 0$ длинные оси мезогенов ориентируются вдоль электрического поля, при $\Delta\varepsilon < 0$ – перпендикулярно ему.

Схема на рис. 16.4 демонстрирует ориентацию нематического высокомолекулярного соединения под действием электрического поля (при $\Delta\varepsilon > 0$). Макромолекулы нематика имеют гребнеобразную

конфигурацию: основные цепи являются гибкими и связаны через спейсер с жесткими ветками – мезогенами. Пленка из нематика помещена между двумя токопроводящими прозрачными пластинами. Ориентация мезогенов регистрируется по изменению интенсивности поляризованного света I , прошедшего через полимерную пленку. Из рис. 16.4 видно, что в отсутствие электрического поля ($U = 0$) мезогены неориентированы и пленка сильно рассеивает свет ($I = 100\%$), являясь мутной. При ориентации мезогенов вдоль силовых линий электрического поля ($U \neq 0$) светорассеяние минимизируется и пленка становится прозрачной. Ориентированная структура может быть зафиксирована при охлаждении полимера и отключении электрического поля.

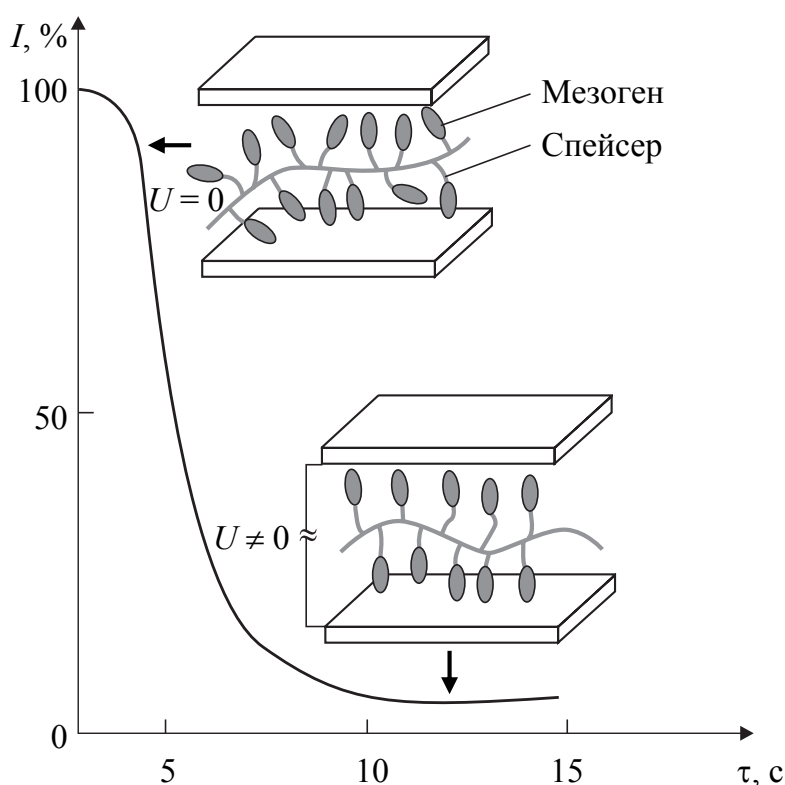
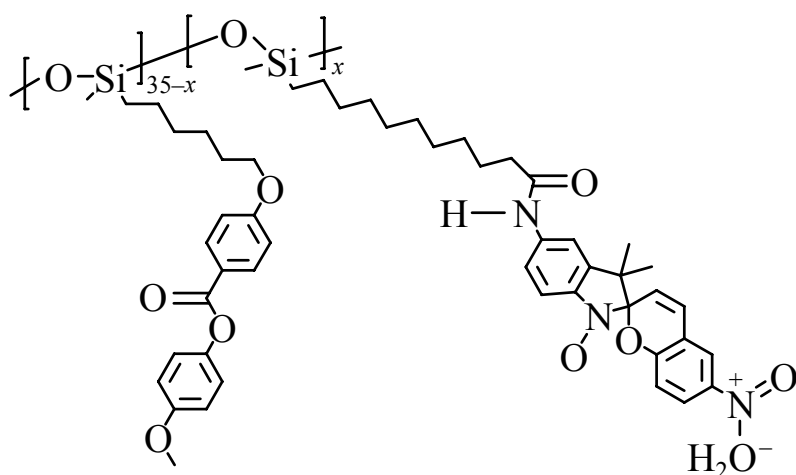


Рис. 16.4. Схема гомеотропной ориентации нематика в электрическом поле

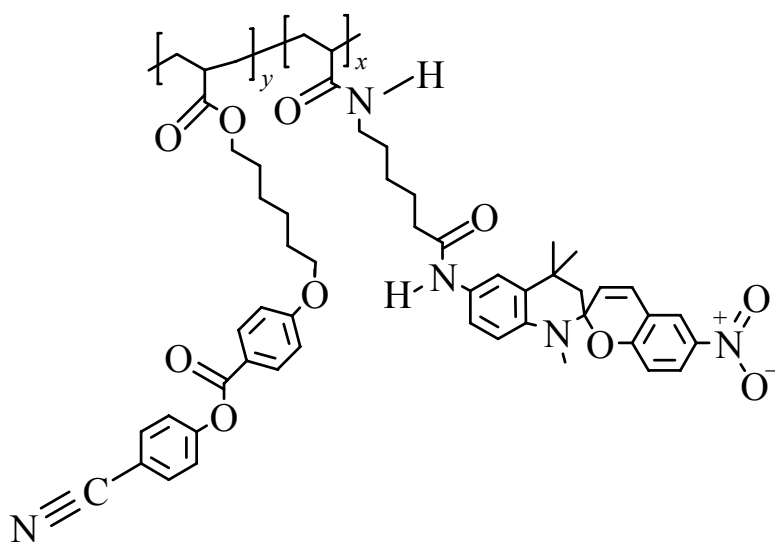
Структура, изображенная на рис. 16.4, где мезогены ориентируются перпендикулярно поверхности ячейки, называется гомеотропной. Используя ЖК-полимеры с отрицательной анизотропией диэлектрической постоянной ($\Delta\epsilon < 0$), получают иной характер ориентации мезогенов: их длинные оси располагаются вдоль поверхности электродов, формируя планарную структуру. Подобные высокоориентированные пленки представляют собой

твердые оптические элементы, характеризующиеся высокой оптической анизотропией, и могут быть использованы для получения тонкопленочных оптических материалов, например фазовых пластинок, фазовых линз, поляризаторов.

Спектрально-анализирующие фильтры. Среди жидкокристаллических высокомолекулярных соединений особый интерес представляют холестерические гребнеобразные сополимеры:



гребнеобразный полисилоксановый сополимер



гребнеобразный полиакриловый сополимер

В их цепях содержатся звенья с хиральными (оптически активными) центрами. Наличие оптически активных центров в макромолекуле стимулирует закручивание мезогенов и формирование надмолекулярной спиральной структуры. Надмолекулярная спиральная структура холестерика селективно отражает свет определенного диапазона длин волн:

$$\lambda_{\max} = P\bar{n},$$

где P – шаг спирали; \bar{n} – показатель преломления холестерика.

Варьируя состав холестерического гребнеобразного сополимера, можно менять шаг спирали и область селективного отражения света. Чем выше концентрация хиральных звеньев в сополимере, тем сильнее закручена спираль и тем меньше шаг спирали. Таким образом, меняя концентрацию хиральных звеньев, можно в широких пределах варьировать λ_{\max} (от 300 до 10 000 нм), получая спектральнональные оптические фильтры и отражатели для УФ-, видимой и ИК-областей спектра. Преимуществом полимерных жидких кристаллов в сравнении с низкомолекулярными является возможность получения многослойных тонкопленочных материалов с необычными оптическими свойствами.

Активные оптические материалы. Наряду с использованием жидкокристаллических высокомолекулярных соединений в качестве материалов для пассивных оптических элементов, когда эксплуатируются оптические свойства этих материалов, заданные внешними полями единожды на этапе их изготовления, ЖК-полимеры могут применяться и в активных управляемых элементах.

Иллюстрацией служит пример записи информации на пленке смектика (рис. 16.5).

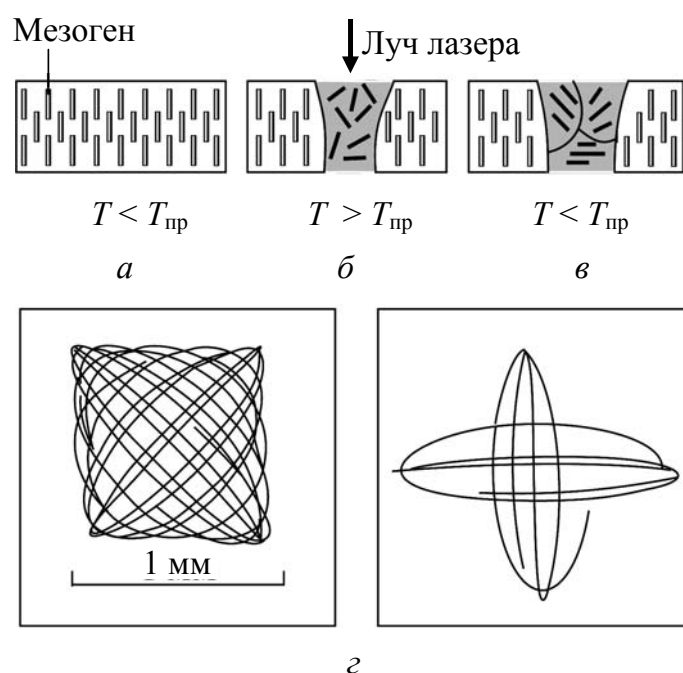


Рис. 16.5. Схема записи на пленке смектика (а–в) и примеры записанных геометрических фигур (г)

Макромолекулы термотропного высокомолекулярного соединения имеют гребнеобразную конфигурацию: основные цепи являются гибкими и связаны через спейсер с мезогенами. На рис. 16.5, *a–в* отмечены только мезогены, а основные цепи для упрощения не показаны. Исходная прозрачная пленка ЖК-сополимера имеет гомеотропную ориентацию мезогенов (рис. 16.5, *a*).

Пленку облучают лазером. Луч лазера создает места локального перегрева сополимера выше его $T_{пр}$. В этих местах термотропный сополимер переходит из ЖК-состояния в изотропный расплав. При этом, естественно, нарушается гомеотропная ориентация мезогенов (рис. 16.5, *б*). Охлаждение пленки (например, за счет перемещения лазерного луча) приводит к самопроизвольному формированию локальной ЖК-фазы, сильно рассеивающей свет на фоне прозрачной пленки, что равносильно записи определенного объема информации (рис. 16.5, *в*).

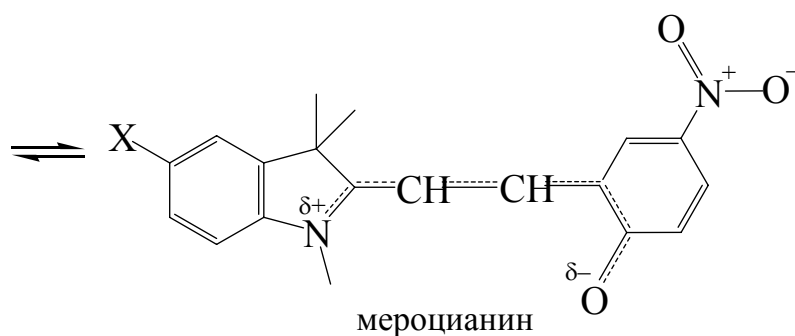
Освещение такой пленки расфокусированным лучом лазера позволяет спроектировать записанное изображение на экран. На рис. 16.5, *г* показаны примеры записи геометрических фигур на пленке жидкокристаллического высокомолекулярного соединения.

Несмотря на то, что быстродействие жидкокристаллических полимерных пленок невелико (секунды, десятые доли секунд), они представляют интерес для записи и долговременного (архивного) хранения информации, картографирования, использования в системах микрографии.

Фоточувствительные материалы. Известны фотохромные жидкокристаллические высокомолекулярные соединения – сополимеры, основная цепь которых представляет собой гибкую макромолекулу акрилового или метакрилового ряда, а ветви являются мезогенами и содержат хромофорные фрагменты. Ветви соединены с основной цепью спейсером, длина которого варьируется от 5 до 11 углеродных атомов. Фотохромные группы обеспечивают фоточувствительность соединения к световому или лазерному воздействию, которое вызывает определенные фотохимические превращения.

Примерами фотохромных соединений являются производные спиропирана. Под воздействием УФ-света протекает переход спироформы в мероцианиновую:





Переход термически и фотохимически обратим, что позволяет использовать такие фотохромные соединения в устройствах для отображения информации с возможностью многократной «перезаписи».

Синтезированы термотропные гребнеобразные сополимеры, содержащие полисилоксановые или полиакриловые основные цепи и спиропирановые группировки и другие мезогены. Некоторые азотсодержащие сополимеры, даже с мезогенами, являются аморфными.

Полиакриловые сополимеры, содержащие 11% спиропирановых звеньев, характеризуются $T_{ст} \approx 10^\circ\text{C}$ и слегка окрашены в желтый цвет (схема 16.1).

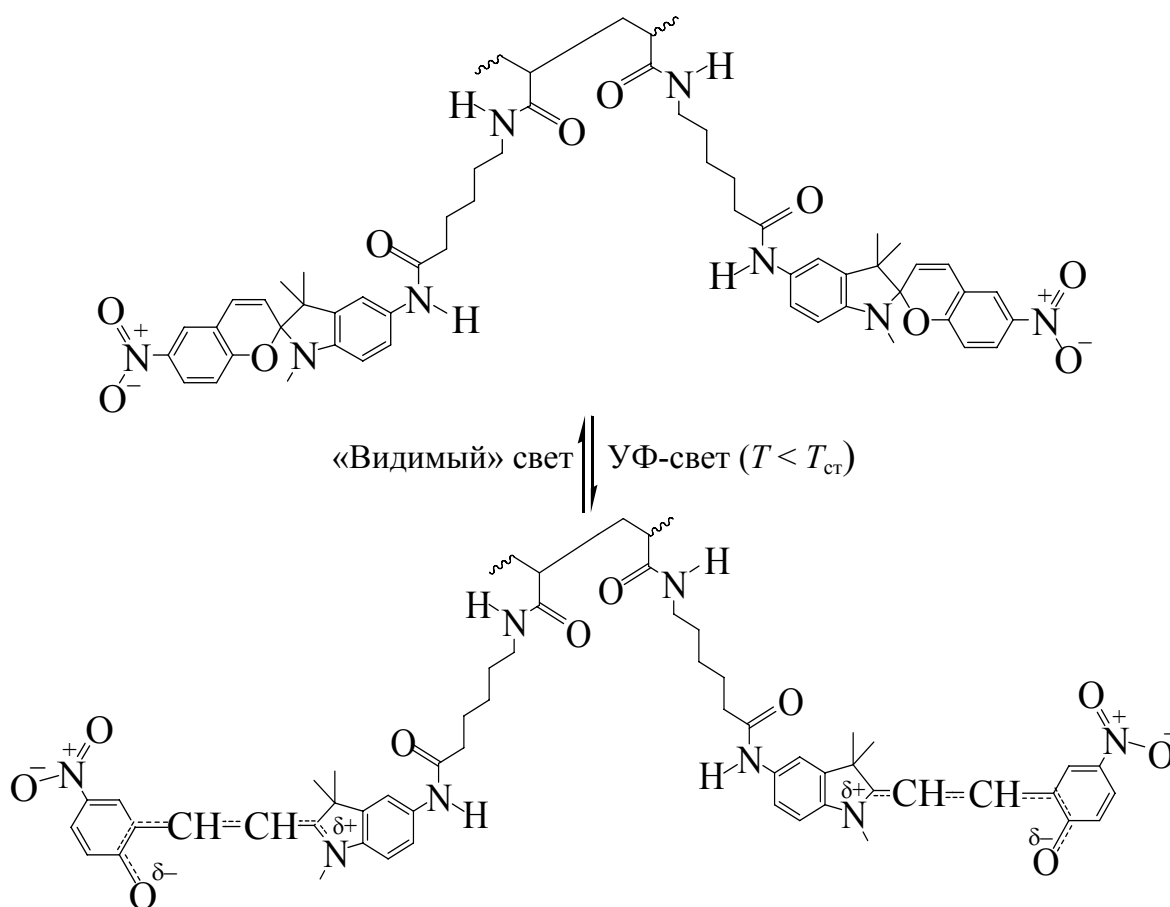


Схема 16.1. Фотохромный переход спиропиран – мероцианин

Облучение УФ-светом ($\lambda = 365$ нм) желтых сополимерных пленок при температуре ниже $T_{ст}$ индуцирует *фотохромный переход* спиропирана в мероцианин.

В результате фотохромного перехода в цепях сополимера появляются мероцианиновые группы, расположенные изолированно. Как следствие, пленка изменяет окраску от желтой до голубой.

Повышение температуры выше $T_{ст}$ вызывает *фазовый переход* сополимера в ЖК-состояние (схема 16.2).

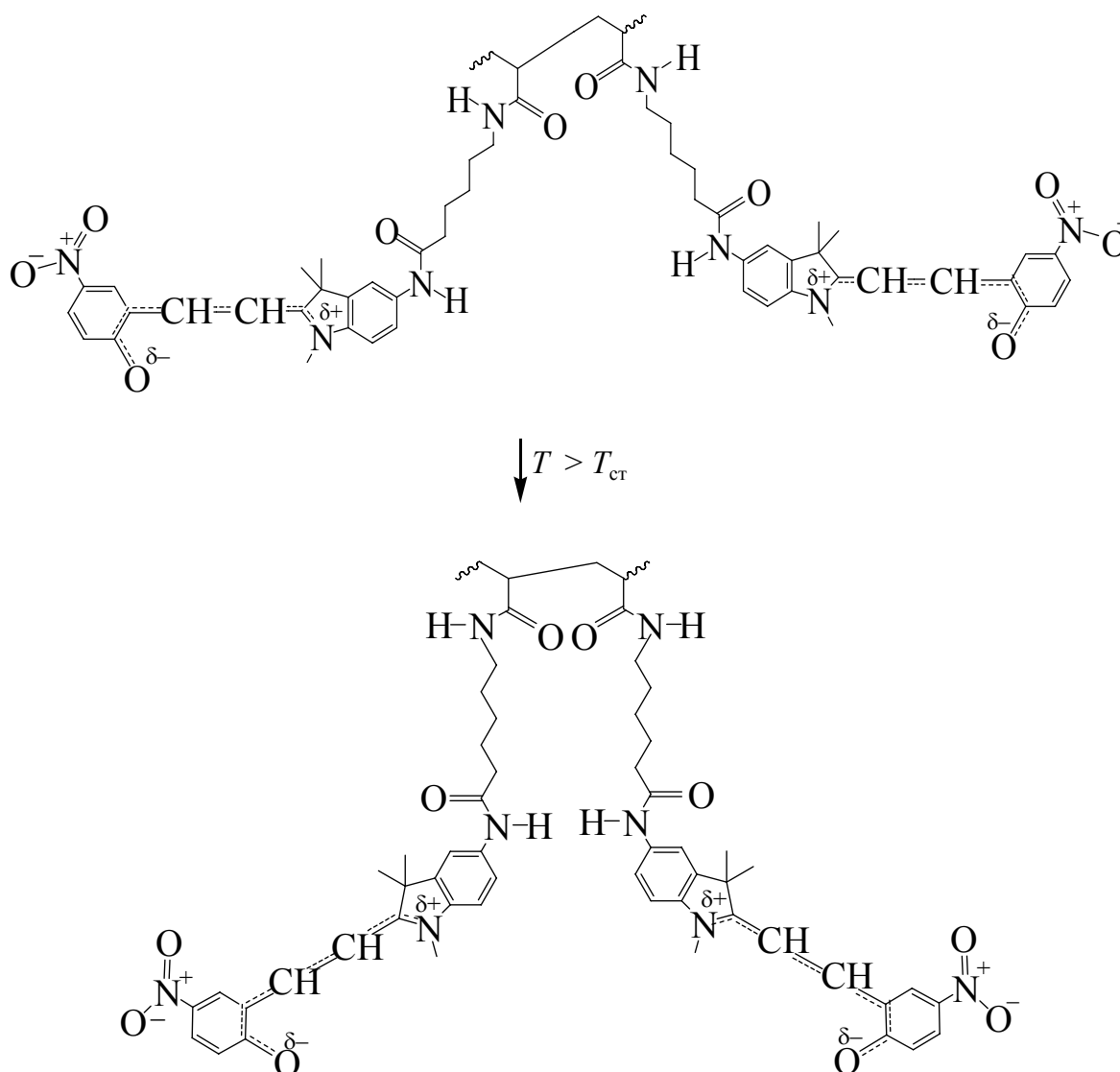


Схема 16.2. Фазовый переход в ЖК-состояние

Фазовый переход обуславливает агрегацию мероцианиновых групп, которая реализуется только в мезофазе. В результате желтая пленка приобретает темно-красный цвет (схема 16.3).

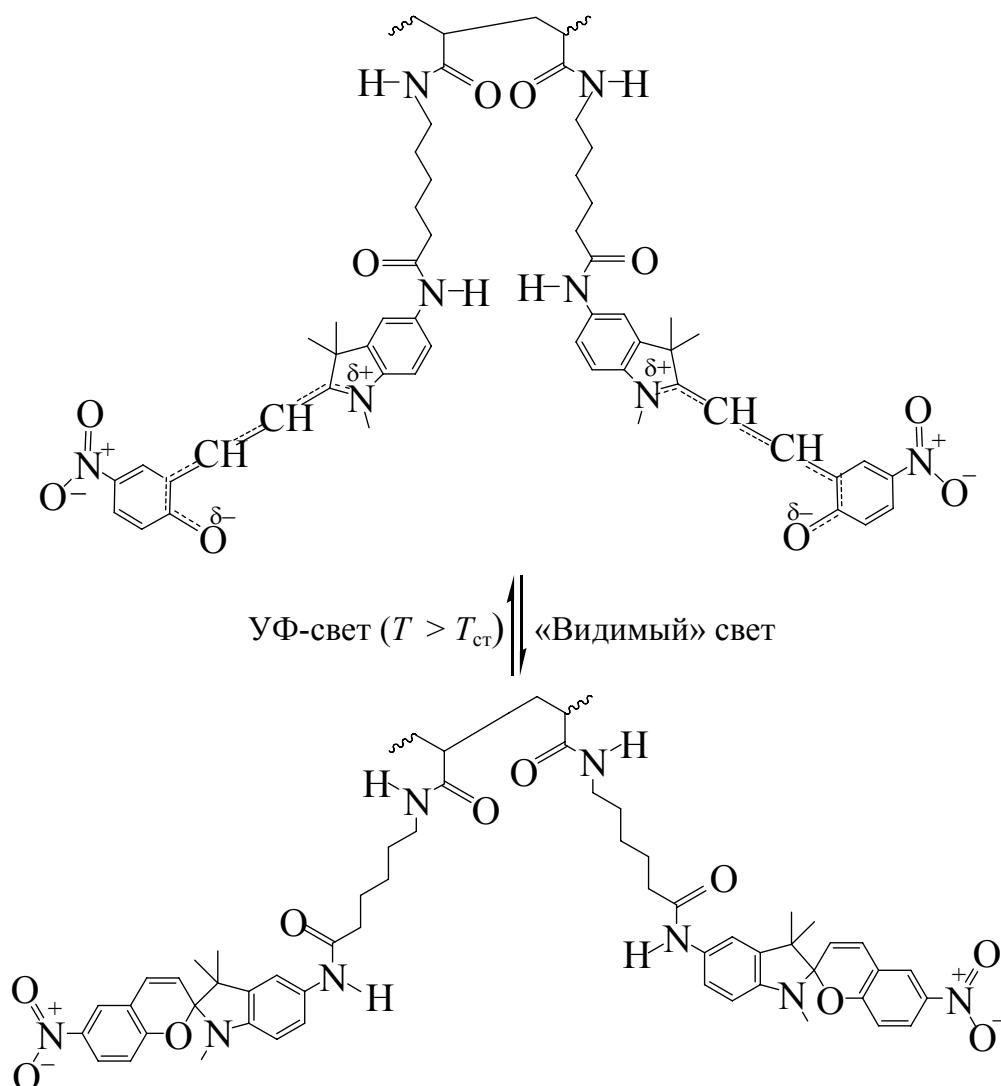


Схема 16.3. Фотохромный переход (мероцианин в мезофазе) – спиропиран

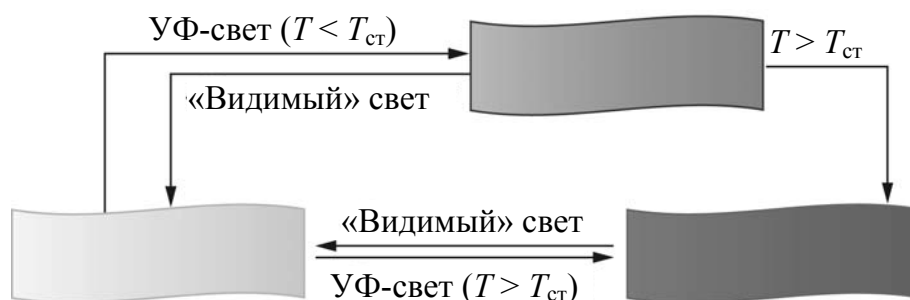
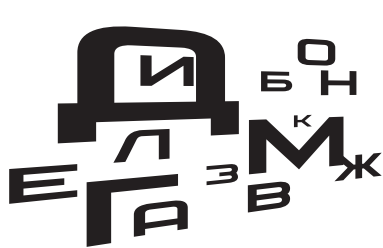


Рис. 16.6. Схема цветовых переходов «умного» сополимера

Варьирование цвета сополимерных ЖК-пленок под действием света и температуры востребовано для создания цветных дисплеев информационной техники (рис. 16.6).



КРАТКИЙ СЛОВАРЬ ТЕРМИНОВ

Активация высокомолекулярного соединения – модификация полимера с целью увеличения доступности его структуры в процессах химической переработки.

Аморфное состояние – состояние вещества, характеризующееся ближним порядком в расположении структурных элементов.

Анизотропия – неравноценность физических свойств тела в продольном и поперечном направлениях внутри этого тела.

Анионная полимеризация – ионная полимеризация, в которой носителями кинетической цепи являются анионы.

Анхимерное ускорение – повышение скорости реакции под влиянием соседней группы.

Арамид – полиамид, основные цепи которого содержат ароматические циклы.

Армирование (лат. *armatura* – вооружение) – упрочнение одного материала механическим соединением с другим материалом.

Армированный пластик – композиционный материал, который состоит из высокопрочных волокон и полимерной матрицы.

Атактическая макромолекула – регулярная макромолекула, в которой конфигурационные звенья не все идентичны.

Биологически активное вещество – вещество, которое может действовать на биологические системы, регулируя их жизнедеятельность.

Биоразлагаемое высокомолекулярное соединение – высокомолекулярное соединение, способное сравнительно быстро разлагаться в природных условиях.

Биоразрушение – разрыв связей в результате биохимических реакций, в первую очередь катализируемых ферментами, которые синтезируют микроорганизмы.

Биполимер – сополимер, полученный из мономеров двух видов.

Блок – часть макромолекулы из одинаковых сомономерных звеньев.

Блок-сополимер – сополимер, в цепях которого сомономерные звенья расположены блоками.

Блочная макромолекула – макромолекула, которая состоит из блоков, образующих линейную последовательность.

Боропластик – армированный пластик на основе борных волокон.

Винилиденное высокомолекулярное соединение – высокомолекулярное соединение, основные цепи которого построены из винилиденных мономерных звеньев.

Виниловое высокомолекулярное соединение – высокомолекулярное соединение, основные цепи которого построены из виниловых мономерных звеньев.

Волокно – физическая форма материала, которая характеризуется очень высоким отношением длины к поперечным размерам.

Время удерживания – период времени, в течение которого макромолекулы удерживаются в порах сорбента.

Вулканизация – сшивание ненасыщенных эластомеров посредством серы.

Вынужденная эластичность – способность тела к большим обратимым деформациям под действием больших напряжений.

Вынужденноэластическая деформация – большая обратимая деформация, развивающаяся с низкой скоростью под действием больших напряжений.

Высокомолекулярное соединение – вещество, молекулы которого имеют цепное строение и относительную молекулярную массу более $5 \cdot 10^3$.

Высокоэластическая деформация – большая обратимая деформация, развивающаяся с низкой скоростью под действием умеренных напряжений.

Вязкость – свойство жидкости оказывать сопротивление течению, т. е. внутреннее трение.

Гель-эффект – резкое самоускорение полимеризации на поздних ее этапах.

Гетерополиконденсация – поликонденсация, в которой участвуют функциональные группы двух различных веществ и в результате образуется гетерополимер.

Гетерофункциональная поликонденсация – поликонденсация, в которой участвуют функциональные группы различной химической природы.

Гетероцепное высокомолекулярное соединение – соединение, основные цепи которого состоят из разных атомов.

Гидрофобное взаимодействие – тенденция аполярных молекул к ассоциации в водной среде.

Глубина превращения в интерполимерной реакции – доля функциональных групп, объединенных межцепными связями, от общей концентрации функциональных групп любого из реагентов.

Гомолиз – гомолитическое разложение молекулы на свободные радикалы.

Гомополиконденсация – поликонденсация, в которой участвуют функциональные группы одного вещества и в результате образуется гомополимер.

Гомополимеризация – полимеризация, в процессе которой образуется гомополимер.

Гомофункциональная поликонденсация – поликонденсация, в которой участвуют функциональные группы одинаковой химической природы.

Гомоцепное высокомолекулярное соединение – соединение, основные цепи которого состоят из одинаковых атомов.

Гребнеобразная цепь – макромолекула, основная цепь которой содержит множество трифункциональных точек ветвления.

Густосетчатое высокомолекулярное соединение – высокомолекулярное соединение с высокой степенью сшивания.

Декристаллизация – модификация фазовой структуры полимера с уменьшением степени его кристалличности.

Делигнификация – удаление лигнина из растительных тканей при сохранении полисахаридов.

Деполимеризация – процесс превращения полимера в мономер или смесь мономеров.

Деструкция высокомолекулярного соединения по закону случая – разрыв связей в любом месте основной цепи полимера с образованием укороченных цепей и молекул мономера.

Диизотактическая конфигурация – конфигурация макромолекулы, в которой каждый из двух центров стереоизомерии является изотактическим.

Дисиндиотактическая конфигурация – конфигурация макромолекулы, в которой каждый из двух центров стереоизомерии является синдиотактическим.

Длина кинетической цепи – число химических актов, возбужденных одной исходной активной частицей, например радикалом или ионом.

Длинноцепная ветвь – ветвь полимерных размеров.

Допирование – регулирование концентрации свободных носителей зарядов.

Доступность структуры – степень подверженности физической структуры химическому воздействию.

«Живая» полимеризация – цепная полимеризация, в которой отсутствуют реакции обрыва и передачи цепи.

«Живой» полимер – полимер, у которого на концах цепей сохраняются активные центры, существующие неопределенно долгое время.

Жидкокристаллическое высокомолекулярное соединение – высокомолекулярное соединение, способное при определенных условиях переходить в мезофазу.

Звездная цепь – макромолекула, содержащая единственную точку ветвления.

Изомеризационная полимеризация – полимеризация, при которой активный центр перегруппировывается в энергетически более стабильную структуру перед присоединением следующей молекулы мономера.

Изотактическая макромолекула – регулярная макромолекула, которая содержит преимущественно изотактические диады.

Изоэлектрическая точка – значение рН раствора полиамфолита, при котором средний суммарный заряд цепи равен нулю.

Ингибитор – вещество, реагирующее со свободными радикалами с образованием продуктов, не способных к продолжению роста цепи.

Инициатор – соединение со слабыми ковалентными связями, способными к гомолизу.

Иницирование полимеризации – образование активных центров.

Интерполимерные реакции – реакции между макромолекулами разных высокомолекулярных соединений.

Интерполимерный комплекс – продукт интерполимерной реакции, в которой цепи объединены нековалентными связями.

Ионен – гетероцепной полимер, содержащий четвертичные атомы азота в главной цепи на определенных расстояниях друг от друга.

Ионит – ионообменное нерастворимое высокомолекулярное соединение.

Ионная полимеризация – цепная полимеризация, в которой носителем кинетической цепи являются ионы или ионные пары.

Искусственное высокомолекулярное соединение – высокомолекулярное соединение, образовавшееся в результате химической модификации биополимера.

Карбонизация – превращение соединения в углерод.

Катионная полимеризация – ионная полимеризация, в которой носителями кинетической цепи являются катионы.

Каучук – линейный эластомер.

Кватерполимер – сополимер, полученный из мономеров четырех видов.

Кинетическая гибкость макромолекулы – скорость конформационных переходов макромолекулы под действием внешнего поля.

Кинетический сегмент – фрагмент цепи, который отзывается на внешнее воздействие как единое целое.

Коацерват – слабосвязанный полиэлектролитный комплекс в виде студня.

Комплементарные макромолекулы – цепи, содержащие группы, которые обладают химическим сродством друг к другу.

Конфигурационное звено – составное звено, имеющее, по крайней мере, один центр с определенной стереоизомерией.

Конфигурационные эффекты – явления специфического реагирования высокомолекулярного соединения, обусловленные цепной природой его молекул.

Конфигурация макромолекулы – взаимное пространственное расположение атомов и групп атомов относительно элемента симметрии в макромолекуле, не изменяющееся в процессе теплового движения.

Конформационное повторяющееся звено в кристаллическом высокомолекулярном соединении – наименьшее звено в данной конформации, которое повторяется с помощью операций симметрии, включающих в себя трансляцию.

Конформационные эффекты – явления специфического реагирования высокомолекулярного соединения, обусловленные формой макромолекул.

Конформация макромолекулы – моментальное взаимное пространственное расположение атомов и групп атомов в макромолекуле,

изменяющееся в процессе внутреннего теплового движения или под действием внешних сил.

Конформация цепи в целом – усредненная по времени и пространству форма, которую макромолекула принимает в результате внутреннего теплового движения и внешних воздействий.

Кооперативный эффект – зависимость поведения сложной системы от взаимодействия составляющих ее элементов.

Координационная полимеризация – полимеризация, при которой акту присоединения мономера предшествует его пространственная координация на катализаторе.

Координационный порядок – дальний двумерный порядок, обусловленный параллелизацией в слоях жестких фрагментов макромолекул и расположением центров тяжести жестких фрагментов в одной плоскости.

Коэффициент объемного расширения – величина, показывающая относительное увеличение объема системы при нагревании на 1°С.

Кратность вытяжки – отношение длины деформированного полимерного образца к длине исходного.

Кристаллит – кристалл малых размеров.

Кристаллический топоморфизм – способность одного и того же высокомолекулярного соединения существовать в двух кристаллических формах с одинаковой решеткой, но с разной конформацией цепей: вытянутой и складчатой.

Кристаллическое состояние – равновесное, наиболее устойчивое состояние твердого вещества, характеризующееся дальним трехмерным порядком в расположении структурных элементов.

Кровезаменитель – препарат, способный выполнять некоторые функции крови.

Ламель – кристаллит из цепей в складчатой конформации.

Латекс – водная дисперсия каучука.

Лекарственное высокомолекулярное соединение – высокомолекулярное соединение направленного биологического действия.

Лестничная макромолекула – макромолекула со сдвоенной цепью.

Линейная поликонденсация – поликонденсация, в результате которой образуются линейные макромолекулы.

Линейная цепь – цепь без точек ветвления между граничными звеньями.

Линейное высокомолекулярное соединение – высокомолекулярное соединение, состоящее из линейных цепей.

Лиотропное высокомолекулярное соединение – высокомолекулярное соединение, переходящее в жидкокристаллическое состояние в результате химического воздействия (при растворении).

Макромолекула – молекула с высокой относительной молекулярной массой, структура которой включает многократно повторяющиеся звенья, на самом деле или условно произошедшие от молекул с низкой относительной молекулярной массой.

Материал – сырье для изготовления изделий.

Межкристаллитное набухание – набухание, при котором частицы низкомолекулярной жидкости проникают только между кристаллитами.

Мезоген – жесткий фрагмент молекулы.

Мембрана – пленка с порами малого размера.

Механические потери – часть механической энергии, потерянной в виде теплоты.

Молекула с промежуточной молекулярной массой – молекула, удлинение либо укорочение которой на одно или небольшое число звеньев заметно влияет на молекулярные свойства.

Молекулярная машина – высокомолекулярная система, способная превращать одну форму энергии в другую.

Монокристалл – надмолекулярное образование, имеющее единую кристаллическую решетку во всем объеме.

Мономер – низкомолекулярное соединение, из молекул которого посредством реакции полимеризации образуются макромолекулы.

Монотропный переход – необратимый полиморфный переход.

Морфология – совокупность форм.

Набухание – самопроизвольное поглощение жидкого низкомолекулярного соединения твердым высокомолекулярным соединением, сопровождающееся изменением структуры, массы и объема высокомолекулярного соединения.

Надмолекулярная структура высокомолекулярного соединения – пространственная организация множества макромолекул.

Надмолекулярные эффекты – явления специфического реагирования высокомолекулярного соединения, обусловленные неоднородностью его надмолекулярной структуры.

Напряжение рекристаллизации – напряжение, при котором начинает развиваться вынужденноэластическая деформация кристаллического высокомолекулярного соединения.

Некомплементарные полиэлектролиты – полиэлектролиты, в цепях которых ионогенные группы расположены на разных расстояниях друг от друга.

Неограниченное набухание – набухание, самопроизвольно переходящее в растворение.

Неорганическое высокомолекулярное соединение – соединение, цепи которого не содержат атомов углерода.

Неравновесная поликонденсация – поликонденсация, в которой отсутствуют обменные реакции деструкции.

Нерегулярная макромолекула – макромолекула, структура которой включает составные звенья, соединенные друг с другом вдоль цепи неодинаковым образом.

Низкомолекулярное соединение – вещество с относительной молекулярной массой менее $5 \cdot 10^2$.

Нода – горизонтальная линия, параллельная оси абсцисс и пересекающая бинодаль.

Обрыв цепи – стадия цепной полимеризации, в результате которой происходит гибель активных центров полимеризации и образование «мертвой» цепи – макромолекулы.

Ограниченное набухание – взаимодействие высокомолекулярного соединения с жидкостью, ограниченное только стадией ее поглощения (растворения высокомолекулярного соединения не происходит).

Олигомер – вещество, которое состоит из молекул, содержащих некоторое количество одного или более типов атомов или групп атомов (составных звеньев), соединенных друг с другом повторяющимся образом; физические свойства олигомера изменяются при добавлении или удалении одного или нескольких составных звеньев его молекул.

Олигомерная молекула – молекула с промежуточной относительной молекулярной массой, структура которой включает незначительное число повторяющихся звеньев, на самом деле или условно произошедших от молекул с низкой относительной молекулярной массой.

Органические металлы – полимеры с проводимостью, близкой по механизму к электропроводности металлов.

Органическое высокомолекулярное соединение – соединение, которое содержит в основных цепях преимущественно атомы углерода.

Органопластик – армированный пластик на основе органических полимерных волокон.

Ориентационная кристаллизация – ориентация с одновременной кристаллизацией.

Ориентационный порядок – дальний одномерный порядок, при котором длинные оси макромолекул расположены вдоль одного преимущественного направления.

Ориентированное высокомолекулярное соединение – соединение, структурные элементы которого ориентированы вдоль оси текстуры.

Ось текстуры – преимущественное направление, вдоль которого располагаются структурные элементы соединения.

Отвердитель – сшивающий агент.

Отверждение – необратимое превращение жидких реакционно-способных олигомерных соединений в твердые высокомолекулярные соединения посредством реакций сшивания.

Отжиг – длительная выдержка материала при относительно высокой температуре.

Относительная вязкость – отношение вязкости раствора к вязкости индивидуального растворителя.

Первичные радикалы – радикалы, образующиеся при гомолизе инициатора.

Передача цепи – стадия цепной полимеризации, в результате которой происходит передача активного центра от макрорадикала или макроиона к другой частице.

Периодический сополимер – сополимер из цепей, в состав которых входит более двух видов сомономерных звеньев в регулярной последовательности.

Пластификатор – вещество, изменяющее структуру высокомолекулярного соединения и способствующее снижению температур его фазовых и релаксационных переходов для улучшения пластичности, эластичности, морозоустойчивости полимерного материала.

Пластификация – структурная модификация высокомолекулярного соединения с увеличением его способности к необратимой деформации в условиях переработки и обратимой деформации в условиях эксплуатации.

Пластическая деформация – большая необратимая деформация течения, развивающаяся с низкой скоростью под действием умеренных напряжений.

Пластомер – материал на основе высокомолекулярного соединения, температура стеклования которого лежит выше комнатной температуры.

Пленка – физическая форма материала, которая характеризуется очень высоким отношением длины и ширины к высоте (толщине).

Плоскостная текстура – двуосная ориентация.

Полиамфолит – полиэлектролит, цепи которого содержат как кислотные, так и основные группы.

Поликонденсация – полимеризация, в которой рост полимерных цепей происходит путем реакций конденсации между молекулами любых степеней полимеризации.

Полимер (гомополимер) – высокомолекулярное соединение, макромолекулы которого состоят из одинаковых мономерных звеньев.

Полимераналогичное превращение – реакция атомов или функциональных групп высокомолекулярного соединения с низкомолекулярными агентами, не сопровождающаяся значительным изменением степени полимеризации и аналогичная реакциям органической химии.

Полиморфизм – способность вещества существовать в нескольких формах с различной кристаллической структурой и различными свойствами при одном и том же химическом составе.

Полициклоконденсация – поликонденсация, в результате которой образуются макромолекулы, содержащие циклы в основной цепи.

Полиэлектролит – высокомолекулярное соединение, цепи которого содержат ионогенные группы.

Полиэлектролитное набухание – явление увеличения приведенной вязкости раствора полиэлектролита при его разбавлении.

Полиэлектролитный комплекс – продукт интерполимерной реакции, в которой цепи объединены ионными связями.

Предел вынужденной эластичности – напряжение, при котором начинает развиваться вынужденноэластическая деформация стеклообразного высокомолекулярного соединения.

Приведенная вязкость – удельная вязкость раствора на единицу концентрации высокомолекулярного соединения.

Привитой сополимер (графт-сополимер) – разветвленный сополимер, у которого основная цепь построена из сомономерных звеньев одного вида, а боковые цепи – из звеньев других видов.

Принцип температурно-временной суперпозиции – одинаковая роль температуры и продолжительности воздействия при достижении равновесных или предельных величин деформации.

Природное высокомолекулярное соединение – высокомолекулярное соединение, образовавшееся в результате биосинтеза.

Природный олигомер – олигомер, образовавшийся вследствие биосинтеза.

Прходная цепь – макромолекула, образующая несколько зон разной степени порядка.

Прочность – напряжение при разрушении тела.

Равновесная поликонденсация – поликонденсация, которая сопровождается реакциями деструкции.

Радикал – активная частица с неспаренным электроном.

Радикальная полимеризация – цепная полимеризация, в которой носителем кинетической цепи являются радикалы.

Разветвленная цепь – цепь, по крайней мере, с одной точкой ветвления между граничными звеньями.

Разветвленное высокомолекулярное соединение – высокомолекулярное соединение, состоящее из разветвленных цепей.

Разрыв связи – химическая реакция, сопровождающаяся разрывом скелетных связей.

Расстекловывание – процесс перехода полимера из стеклообразного состояния в высокоэластическое или вязкотекучее.

Растворение – самопроизвольный процесс образования термодинамически устойчивой однофазной системы.

Регулярная макромолекула – макромолекула, структура которой в основном включает повторение идентичных составных звеньев, соединенных друг с другом вдоль цепи одинаковым образом.

Регулятор молекулярной массы полимеров – высокоактивный передатчик цепи.

Редкосетчатое высокомолекулярное соединение – высокомолекулярное соединение с низкой степенью сшивания.

Редокс-полимеры – полимеры, в которых перенос электрона осуществляется за счет окислительно-восстановительных реакций между соседними фрагментами макромолекулы.

Резина – сетчатый эластомер.

Релаксационные явления – изменение свойств во времени, обусловленное достижением равновесного состояния.

Релаксация – переход системы между равновесным и неравновесным состояниями.

Релаксация напряжения – постепенное уменьшение напряжения.

Рост цепи – стадия цепной полимеризации, в ходе которой молекулы мономера последовательно присоединяются к активному центру, превращаясь в связанные друг с другом мономерные звенья и образуя макрорадикал или макроион.

Сегмент Куна – статистический элемент гипотетической цепи, адекватно моделирующий физические свойства макромолекулы.

Сетчатое высокомолекулярное соединение – высокомолекулярное соединение, состоящее из одной или более сеток.

Синдиотактическая макромолекула – регулярная макромолекула, которая содержит преимущественно синдиотактические диады.

Синтетический олигомер – олигомер, образовавшийся в результате химического синтеза из мономеров.

Синтетическое высокомолекулярное соединение – высокомолекулярное соединение, образовавшееся вследствие химического синтеза из мономеров.

Скалярное произведение векторов – число, равное произведению модулей этих векторов на косинус угла между ними.

Сополиконденсация – поликонденсация, в которой участвуют функциональные группы более двух различных веществ, каждое из которых способно образовывать гомополимер.

Сополимер (гетерополимер) – высокомолекулярное соединение, макромолекулы которого состоят из разных мономерных звеньев, называемых сомономерными.

Сополимеризация – полимеризация, в процессе которой образуется сополимер.

Составное повторяющееся звено – наименьшее составное звено, повторением которого создается цепь.

Спейсер – гибкий фрагмент молекулы.

Среднее время релаксации – время, в течение которого какое-либо свойство полимера изменилось в определенное число раз.

Среднеквадратичный радиус инерции цепи – среднеквадратичное расстояние от центра массы макромолекулярного клубка до каждого из звеньев цепи.

Среднемассовая молекулярная масса – молекулярная масса, усредненная по массе цепей данной длины.

Среднечисловая молекулярная масса – молекулярная масса, усредненная по числу цепей данной длины.

Средняя функциональность реакционной системы – среднее число способных к взаимодействию функциональных групп, приходящееся на одну молекулу мономера.

Статистическая глобула – совокупность мгновенных предельно свернутых конформаций.

Статистический клубок – совокупность мгновенных свернутых конформаций.

Статистический сополимер – сополимер, в цепях которого звенья распределены по известным законам статистики.

Стеклование – процесс перехода полимера из высокоэластического или вязкотекучего состояния в стеклообразное.

Стеклопластик – армированный пластик на основе стеклянных волокон.

Степень завершенности реакции – степень исчерпания функциональных групп.

Степень замещения – число модифицированных групп, приходящихся на одно мономерное звено.

Степень кристалличности – доля кристаллических областей в высокомолекулярном соединении.

Степень набухания – количество жидкости, поглощенной высокомолекулярным соединением, отнесенное к единице массы или объема полимера.

Степень переохлаждения – разность температур плавления и кристаллизации.

Степень полимеризации – число мономерных звеньев в макромолекуле.

Степень разветвленности – количество разветвлений на 1000 атомов углерода основной цепи.

Степень этерификации – число эфирных групп, приходящихся на 100 мономерных звеньев.

Стереоконплекс – интерполимерный комплекс, в котором цепи объединены ван-дер-ваальсовым взаимодействием.

Структура – закономерная пространственная, устойчивая организация взаимодействующих частиц вещества.

Структурная модификация – преобразование молекулярной, фазовой и морфологической структуры полимера без существенного изменения химического состава макромолекул.

Студень – поликомпонентная система, состоящая из высокомолекулярного соединения и низкомолекулярной жидкости и способная к высокоэластической деформации при отсутствии текучести.

Сферолит – поликристаллическое надмолекулярное образование с шаровой симметрией и центром роста, из которого разрастаются кристаллиты.

Сшивание – совокупность реакций макромолекул, в результате которых образуется сетчатое высокомолекулярное соединение.

Сшивка – малый участок макромолекулы, из которого исходят несколько цепей.

Теломеризация – олигомеризация, протекающая по цепному механизму в присутствии большого количества передатчика цепи таким образом, что концевыми группами в большинстве случаев оказываются фрагменты передатчика цепи.

Температура стеклования – температура, ниже которой «выморожена» сегментальная подвижность при заданном напряжении.

Температура текучести – температура, выше которой реализуется подвижность макромолекул при заданном напряжении.

Температура хрупкости – температура, ниже которой «выморожена» сегментальная подвижность при любых значениях напряжения.

Тепловая молекулярная машина – высокомолекулярная система, способная превращать тепловую энергию в механическую.

Теплостойкость – способность сохранять форму и выдерживать механические нагрузки при повышенных температурах.

Термодинамическая гибкость макромолекулы – способность макромолекулы к конформационным переходам под влиянием внутреннего теплового движения.

Термолиз – гомолиз под действием тепловой энергии.

Термомеханическая кривая – графическая зависимость величины деформации от температуры.

Термопласт – линейный пластомер, который при повышении температуры обратимо переходит в жидкое агрегатное состояние за счет релаксационных и/или фазовых превращений.

Терморектопласт – олигомер, который при повышении температуры необратимо переходит в твердое агрегатное состояние за счет реакций сшивания.

Термостойкость – устойчивость химических связей в макромолекулах к воздействию высоких температур.

Термотропное высокомолекулярное соединение – высокомолекулярное соединение, переходящее в жидкокристаллическое состояние в результате термического воздействия: при нагревании или охлаждении.

Термоэластопласт – термопластичный эластомер.

Терполимер – сополимер, полученный из мономеров трех видов.

Точка ветвления – точка в цепи, к которой присоединена ветвь.

Точка гелеобразования – момент времени, когда образуются сшивки и система теряет текучесть.

Трехмерная поликонденсация – поликонденсация, в результате которой образуются разветвленные и сшитые макромолекулы.

Углепластик – армированный пластик на основе углеродных волокон.

Углеуглепластик – армированный пластик на основе углеродных волокон, в котором матрицей, склеивающей углеродные волокна, служит также практически чистый углерод.

Удельная вязкость – отношение приращения вязкости раствора к вязкости растворителя.

Удельная прочность – отношение прочности к плотности.

Удерживаемый объем – количество миллилитров растворителя, которое необходимо пропустить через колонку для вымывания образца из пор сорбента.

Узел сетки – точка ветвления в сетке.

«Умное» высокомолекулярное соединение – соединение, способное сильно реагировать на небольшие изменения внешней среды заранее запрограммированным образом.

Упругая деформация – малая обратимая деформация, развивающаяся с высокой скоростью под действием умеренных напряжений.

Упругое последствие, или ползучесть, – постепенное развитие деформации.

Упругость, или эластичность, – способность тела восстанавливать форму после снятия нагрузки.

Уравнение состояния – уравнение, связывающее значения термодинамических функций с параметрами системы в равновесном состоянии.

Фибрилла – поликристаллическое надмолекулярное образование из кристаллитов, ориентированных вдоль одной оси, обладающее высокой степенью асимметрии.

Фильера – пластина или колпачок с тонкими ($0,05 \times 1,00$ мм) отверстиями, при продавливании через которые полимерного расплава или раствора образуются нити.

Флокуляция – образование агрегатов из нескольких частиц в результате собирающего действия высокомолекулярных соединений.

Флуктуация – временное, случайное отклонение от равномерного распределения структурных единиц в системе, возникающее вследствие теплового движения.

Форполимер – сшиваемый олигомер или полимер.

Фотолиз – гомолиз под действием ультрафиолетового облучения.

Фотосенсибилизатор – вещество, вызывающее фотохимическую реакцию либо ускоряющее инициирование фотохимической реакции.

Фракционирование – разделение полимера по молекулярным массам.

Фракция – совокупность цепей одинаковой молекулярной массы.

Функциональность мономера – число способных к взаимодействию функциональных групп в молекуле мономера.

Характеристическая вязкость – приведенная вязкость раствора высокомолекулярного соединения при бесконечном разбавлении.

Химическая модификация – направленное изменение химического состава макромолекул с целью синтеза новых высокомолекулярных соединений.

Химическая молекулярная машина – высокомолекулярная система, способная превращать химическую энергию в механическую.

Цепная полимеризация – цепная реакция, в которой образование полимерной цепи происходит исключительно вследствие реакции между мономером и активным центром на полимерной цепи с регенерацией активного центра в результате каждого акта роста.

Цепь – последовательность составных звеньев.

Чередующийся сополимер – биполимер, в цепях которого звенья распределены в порядке чередования.

«Шейка» – узлокаллизированный фрагмент с уменьшенной толщиной образца.

Шнек – транспортное устройство для перемешивания и перемещения материала на небольшие расстояния.

Экструзия – способ формования полимерных материалов путем выдавливания жидкой системы через фильеру.

Эластичность – способность тела к большим обратимым деформациям под действием умеренных напряжений.

Эластомер – материал на основе высокомолекулярного соединения, температура стеклования которого лежит ниже комнатной температуры.

Элементарная ячейка – наименьший параллелепипед, вершины которого расположены в эквивалентных точках структуры.

Элементоорганическое высокомолекулярное соединение – соединение, цепи которого наряду с атомами углерода содержат неорганические фрагменты.

Энантиотропный переход – обратимый полиморфный переход.

Энтеросорбент – сорбент, выводящий из организма вредные вещества: токсины, холестерин, катионы тяжелых металлов, радионуклиды.

Эффективность инициирования – отношение числа радикалов, иницирующих полимеризацию, к общему числу радикалов, возникающих при распаде инициатора.

Эффект клетки (эффект Франка – Рабиновича, или первичная рекомбинация) – рекомбинация первичных радикалов.

«Эффект соседа» – изменение активности функциональной группы макромолекулы под влиянием соседних, уже прореагировавших мономерных звеньев.



ЛИТЕРАТУРА

Основная использованная

1. Быстров, Г. А. Обезвреживание и утилизация отходов в производстве пластмасс / Г. А. Быстров, В. М. Гальперин, Б. П. Титов. – Л.: Химия, 1982. – 264 с.
2. Вторичная переработка пластмасс / под ред. Ф. ЛаМантиа; пер. с англ.; под ред. Г. Е. Заикова. – СПб.: Профессия, 2006. – 400 с.
3. Кириллова, Э. И. Старение и стабилизация термопластов / Э. И. Кириллова, Э. С. Шульгина. – Л.: Химия, 1988. – 240 с.
4. Коршак, В. В. Технология пластических масс / В. В. Коршак. – М.: Химия, 1985. – 560 с.
5. Михайлин, Ю. А. Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы / Ю. А. Михайлин. – СПб.: Профессия, 2006. – 624 с.
6. Николаев, А. Ф. Технология пластических масс / А. Ф. Николаев. – Л.: Химия, 1977. – 368 с.
7. Техника защиты окружающей среды / Н. С. Торочешников [и др.]. – М.: Химия, 1981. – 194 с.
8. Технология полимерных материалов / А. Ф. Николаев [и др.]. – СПб.: Профессия, 2008. – 533 с.

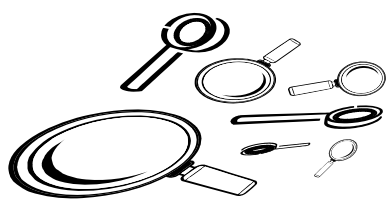
Использованная и рекомендуемая для углубленного изучения

1. Андрианов, К. А. Технология элементоорганических мономеров и полимеров / К. А. Андрианов, Л. М. Хананашвили. – М.: Химия, 1973. – 400 с.
2. Аскадский, А. А. Физико-химия полиарилатов / А. А. Аскадский. – М.: Химия, 1968. – 216 с.
3. Афиногенов, Г. Е. Антимикробные полимеры / Г. Е. Афиногенов, Е. Ф. Панарин. – СПб.: Гиппократ, 1993. – 264 с.

4. Бахман, А. Фенопласты / А. Бахман, К. Мюллер; пер. с нем. – М.: Химия, 1978. – 462 с.
5. Берлин, А. А. Пенополимеры на основе реакционноспособных олигомеров / А. А. Берлин, Ф. А. Шутов. – М.: Химия, 1978. – 296 с.
6. Берлин, А. А. Полиэфиракрилаты / А. А. Берлин, Т. Я. Кефели, Г. В. Королев. – М.: Наука, 1967. – 372 с.
7. Беспамятное, Г. П. Предельно допустимые концентрации химических веществ в окружающей среде. Справочник / Г. П. Беспамятное, Ю. А. Кротов. – Л.: Химия, 1985. – 528 с.
8. Благонравова, А. А. Лаковые эпоксидные смолы / А. А. Благонравова, А. И. Непомнящий. – М.: Химия, 1970. – 248 с.
9. Брацыхин, Е. А. Технология пластических масс: учеб. пособие для техникумов / Е. А. Брацыхин, Э. С. Шульгина. – 3-е изд., перераб. и доп. – Л.: Химия, 1982. – 328 с.
10. Вирпша, З. Аминопласты / З. Вирпша, Я. Бжезиньский. – М.: Химия, 1972. – 344 с.
11. Гуль, В. Е. Структура и механические свойства полимеров / В. Е. Гуль, В. Н. Кулезнев. – М.: Высш. шк., 1966. – 313 с.
12. Гурвич, Я. С. Промежуточные продукты, органические красители и химикаты для полимерных материалов: учеб. пособие / Я. С. Гурвич, С. Л. Кумок. – М.: Высш. шк., 1989. – 304 с.
13. Иванчев, С. С. Радиальная полимеризация / С. С. Иванчев. – Л.: Химия, 1985. – 280 с.
14. Кабанов, В. А. Комплексно-радикальная полимеризация / В. А. Кабанов, В. П. Зубов, Ю. Д. Семчиков. – М.: Химия, 1987. – 256 с.
15. Калниньш, К. К. Возбужденные состояния в химии полимеров / К. К. Калниньш, Е. Ф. Панарии. – СПб.: ИПЦ СПГУТД, 2007. – 478 с.
16. Калниньш, М. М. Макромолекулы и надмолекулярное строение полимеров: учеб. пособие / М. М. Калниньш. – Рига: Рижский политехнический институт, 1988. – 143 с.
17. Кардашов, Д. А. Конструкционные клеи / Д. А. Кардашов. – М.: Химия, 1980. – 288 с.
18. Кардашов, Д. А. Эпоксидные клеи / Д. А. Кардашов. – М.: Химия, 1973. – 192 с.
19. Кирш, Ю. Э. Поли-N-винилпирролидон и другие поли-N-виниламиды: синтез и физико-химические свойства / Ю. Э. Кирш. – М.: Наука, 1988. – 252 с.
20. Кноп, А. Фенольные смолы и материалы на их основе / А. Кноп, В. Шейб; под ред. Ф. А. Шутова; пер. с англ. – М.: Химия, 1983. – 280 с.

21. Коршак, В. В. Неравновесная поликонденсация / В. В. Коршак, С. В. Виноградова. – М.: Наука, 1972. – 692 с.
22. Коршак, В. В. Равновесная поликонденсация / В. В. Коршак, С. В. Виноградова. – М.: Наука, 1968. – 442 с.
23. Коршак, В. В. Термостойкие полимеры / В. В. Коршак. – М.: Наука, 1969. – 381 с.
24. Крыжановский, В. К. Оборудование для производства полимеров: учеб. пособие / В. К. Крыжановский, В. Н. Соколов. – Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1991. – 53 с.
25. Крыжановский, В. К. Прикладная физика полимерных материалов / В. К. Крыжановский, В. В. Бурлов. – СПб.: СПбГТИ(ТУ), 2001. – 261 с.
26. Кулезнев, В. Н. Химия и физика полимеров: учебник / В. Н. Кулезнев, В. А. Шершнева. – М.: Высш. шк., 1988. – 312 с.
27. Лавров, Н. А. Реакционная среда и кинетика полимеризационных процессов / Н. А. Лавров, Е. В. Сивцов, А. Ф. Николаев. – СПб.: Синтез, 2001. – 94 с.
28. Любартович, С. Л. Реакционное формование полиуретанов / С. Л. Любартович, Ю. Л. Морозов, О. Б. Третьяков. – М.: Химия, 1990. – 288 с.
29. Морган, П. У. Поликонденсационный метод синтеза полимеров / П. У. Морган; пер. с англ. – М.: Химия, 1970. – 448 с.
30. Мягченков, В. А. Композиционная неоднородность сополимеров / В. А. Мягченков, С. Я. Френкель. – Л.: Химия, 1988. – 248 с.
31. Невилл, К. Справочное руководство по эпоксидным смолам / К. Невилл; под ред. Н. В. Александрова; пер. с англ. – М.: Энергия, 1973. – 416 с.
32. Нелсон, У. Е. Технология пластмасс на основе полиамидов / У. Е. Нелсон. – М.: Химия, 1979. – 256 с.
33. Олигоорганосилоксаны. Свойства, получение, применение / М. В. Соболевский [и др.]. – М.: Химия, 1985. – 264 с.
34. Основы технологии переработки пластмасс: учебник для вузов / С. В. Власов [и др.]. – М.: Химия, 1995. – 528 с.
35. Перепелкин, К. Е. Армирующие волокна и волокнистые полимерные композиты / К. Е. Перепелкин. – СПб.: НОТ, 2009. – 380 с.
36. Полиамиды – новый класс термостойких полимеров / Н. А. Адлова [и др.]. – Л.: Наука, 1968. – 211 с.
37. Производство изделий из полимерных материалов / В. К. Крыжановский [и др.]. – СПб.: Профессия, 2004. – 464 с.

38. Савельянов, В. П. Общая химическая технология полимеров / В. П. Савельянов. – СПб.: Профессия, 2000. – 272 с.
39. Саундерс, Дж. Х. Химия полиуретанов / Дж. Х. Саундерс, К. К. Фриш; пер. с англ. – М.: Химия, 1968. – 470 с.
40. Седов, Л. Н. Ненасыщенные полиэферы / Л. Н. Седов, З. В. Михайлова. – М.: Химия, 1977. – 232 с.
41. Семчиков, Ю. Д. Высокомолекулярные соединения / Ю. Д. Семчиков. – М.: Издательский центр «Академия», 2003. – 256 с.
42. Смирнова, О. В. Поликарбонаты / О. В. Смирнова, С. Б. Ерофеева. – М.: Химия, 1975. – 288 с.
43. Соколов, Л. Б. Основы синтеза полимеров методом поликонденсации / Л. Б. Соколов. – М.: Химия, 1979. – 264 с.
44. Технические свойства полимерных материалов: учеб.-справ. пособие / В. К. Крыжановский [и др.]. – 2-е изд., испр. и доп. – СПб.: Профессия, 2005. – 248 с.
45. Торопцева, А. М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений / А. М. Торопцева, К. В. Белгородская, В. М. Бондаренко. – Л.: Химия, 1972. – 416 с.
46. Трофимов, Н. Основы создания полимерных композитов / Н. Трофимов, Н. Кононович. – М.: Наука, 1999. – 538 с.
47. Тугов, И. И. Химия и физика полимеров / И. И. Тугов, Т. Н. Кострыкина. – М.: Химия, 1989. – 430 с.
48. Уайт, Дж. Полиэтилен, полипропилен и другие полиолефины: свойства, развитие структуры, переработка / Дж. Уайт, Д. Чой. – СПб.: Профессия, 2006. – 240 с.
49. Углеродные волокна и композиты на их основе / под ред. Э. Фитцер. – М.: Химия, 1986. – 149 с.
50. Химические реакции полимеров: в 2 т. Т. 1 / под ред. Е. Феттеса. – М.: Мир, 1967. – 503 с.
51. Чернин, И. З. Эпоксидные полимеры и композиции / И. З. Чернин, Ф. М. Смехов, Ю. В. Жердев. – М.: Химия, 1982. – 230 с.
52. Шефтель, В. О. Вредные вещества в пластмассах. Справочник / В. О. Шефтель. – М.: Химия, 1991. – 544 с.
53. Шляпников, Ю. А. Антиокислительная стабилизация полимеров / Ю. А. Шляпников, С. П. Кирюшкин, А. Н. Марьин. – М.: Химия, 1986. – 236 с.
54. Эмануэль, Н. М. Химическая физика старения и стабилизации полимеров / Н. М. Эмануэль, А. Л. Бучаченко. – М.: Наука, 1982. – 356 с.



СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	3
Введение	4
Глава 1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ	7
1.1. Общие сведения	7
1.2. Надмолекулярные структуры	16
1.3. Реакции образования полимеров	20
1.3.1. Радикальная полимеризация	22
1.3.2. Ионная полимеризация	30
1.3.3. Стереоспецифическая полимеризация	34
1.3.4. Сополимеризация	35
1.3.5. Технические способы проведения полимеризации	41
1.3.6. Ступенчатая полимеризация и поликонденсация	43
1.3.7. Технические способы проведения поликонденсации	48
1.3.8. Молекулярная масса полимеров. Понятие о молекулярно-массовом распределении	51
1.3.9. Химические реакции полимеров и возможности химической модификации	54
1.3.10. Полимераналогичные и внутримолекулярные превращения	58
1.3.11. Межмолекулярные реакции полимеров. Образование сетчатых (сшитых) структур	66
1.4. Физические состояния полимеров	70
1.4.1. Агрегатные и фазовые состояния полимеров	70
1.4.2. Аморфное состояние	72
1.4.3. Кристаллическое состояние	73

Глава 2. ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА, СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИОЛЕФИНОВ	75
2.1. Полиэтилен	75
2.1.1. Технология производства полиэтилена низкой плотности	77
2.1.2. Полиэтилен высокой плотности	82
2.1.3. Структура и свойства полиэтилена	85
2.1.4. Сополимеры этилена	102
2.1.5. Некоторые аспекты применения полиэтилена	108
2.2. Технология производства, свойства и применение полипропилена	109
2.2.1. Производство полипропилена	110
2.2.2. Некоторые аспекты применения полипропилена	112
2.3. Полибутилены	121
2.4. Полисульфоны	129
2.5. Темплен (поли-4-метил-1-пентен)	130
2.6. Сведения по технике безопасности при производстве олефинов	131
Глава 3. ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА ПОЛИСТИРОЛА И ПОЛИСТИРОЛЬНЫХ ПЛАСТИЧЕСКИХ МАСС	133
3.1. Производство полистирола и ударопрочного полистирола в массе	134
3.2. Производство полистирола и сополимеров стирола в суспензии	140
3.3. Производство полистирола для вспенивания блочно-суспензионным методом	143
3.4. Производство ударопрочного полистирола блочно-суспензионным методом	145
3.5. Производство полистирола в эмульсии	147
3.6. Производство АБС-сополимеров в эмульсии	149
3.7. Производство пенополистирола	151
3.8. Свойства и применение полистирольных пластмасс	157
3.8.1. Полистирол и ударопрочный полистирол.....	157
3.8.2. Сополимеры стирола.....	158
3.8.3. Пенополистирол	159

3.8.4. АБС-сополимеры	159
3.9. Сведения по технике безопасности при производстве полистирольных пластических масс	161
Глава 4. ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ХЛОРИРОВАННЫХ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ	163
4.1. Производство поливинилхлорида в массе	164
4.2. Производство поливинилхлорида в суспензии	168
4.3. Производство поливинилхлорида в эмульсии	170
4.4. Производство эластичного поливинилхлорида	172
4.5. Свойства эластичного ПВХ	174
4.6. Производство жесткого поливинилхлорида	176
4.7. Производство пенополивинилхлорида	178
4.8. Хлорированный ПВХ	180
4.9. Сополимеры ПВХ	181
4.10. Сведения по технике безопасности при производстве поливинилхлоридов	181
Глава 5. ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ФТОРИРОВАННЫХ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ	183
5.1. Технология получения политетрафторэтилена и его сополимеров в суспензии и эмульсии	184
5.2. Производство политрифторхлорэтилена и его сополимеров в суспензии	186
5.3. Производство поливинилфторида и его сополимеров в эмульсии	187
5.4. Производство поливинилиденфторида и его сополимеров в суспензии	188
5.5. Свойства и применение фторопластов	188
5.5.1. Политетрафторэтилен и его сополимеры	188
5.5.2. Политрифторхлорэтилен и его сополимеры	190
5.5.3. Поливинилфторид, поливинилиденфторид, сополимеры винилиденфторида	190
5.5.4. Марочный ассортимент фторопластов	191
5.6. Сведения по технике безопасности при производстве фторированных непредельных углеводородов	193

Глава 6. ПОЛИМЕРЫ СЛОЖНЫХ ВИНИЛОВЫХ ЭФИРОВ, ПОЛИВИНИЛОВЫЕ СПИРТЫ, ПОЛИВИНИЛАЦЕТАЛИ	196
6.1. Поливинилацетат	196
6.2. Поливиниловый спирт	199
6.2.1. Производство поливинилового спирта щелочным омылением поливинилацетата	200
6.2.2. Свойства и применение поливинилового спирта	203
6.3. Поливинилацетали	206
6.4. Производство поливинилацеталей	207
6.5. Поливинилформаль	207
6.6. Поливинилэтилаль	208
6.7. Поливинилбутираль	210
6.8. Полиаллиловый спирт и его эфиры	213
6.9. Сведения по технике безопасности при производстве полимерных спиртов и их производных	214
 Глава 7. ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ, СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ СЛОЖНЫХ ПОЛИ- И ОЛИГОЭФИРОВ	 215
7.1. Сложные полиэфиры	215
7.1.1. Немодифицированные насыщенные олигоэфиры	219
7.1.2. Модифицированные насыщенные олигоэфиры	220
7.1.3. Модифицированные органорастворимые алкидные олигомеры	221
7.1.4. Сложные насыщенные олигоэфиры, модифицированные растительными маслами и их жирными кислотами	222
7.2. Технология производства ненасыщенных полиэфирных смол	228
7.2.1. Композиции на основе ненасыщенных олигоэфиров с высокой вязкостью	228
7.2.2. Полимерный пленкообразователь	229
7.2.3. Полимеризующийся растворитель	234
7.2.4. Иницирующие системы	234
7.2.5. Стабилизация полиэфирных растворов	235
7.2.6. Свойства и применение ненасыщенных полиэфирных смол	236

7.3. Полиэтилентерефталат. Технология получения. Свойства. Применение	237
7.3.1. Технология получения полиэтилентерефталата	237
7.3.2. Свойства и применение полиэтилентерефталата и полибутилентерефталата	240
7.4. Поликарбонаты	242
7.4.1. Получение поликарбонатов	242
7.4.2. Свойства и применение поликарбонатов	244
7.5. Полиарилаты	245
7.5.1. Производство полиарилатов	246
7.5.2. Свойства и применение полиарилатов	248
7.6. Сведения по технике безопасности при производстве сложных полиэфиров	250
Глава 8. ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА ПОЛИУРЕТАНОВ	253
8.1. Реакции изоцианатной группы	253
8.2. Полимеры с уретановыми фрагментами в цепях макромолекул	260
8.3. Производство, свойства и применение полиуретанов	265
8.4. Лакокрасочные материалы на основе полиуретановых пленкообразователей	267
8.5. Технология получения полиизоцианата-биурета	268
8.6. Производство, свойства и применение пенополиуретанов.....	270
8.7. Сведения по технике безопасности при производстве полиуретанов	274
Глава 9. ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА ФЕНОЛОФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ СМОЛ	275
9.1. Сырье для получения фенолоальдегидных полимеров	276
9.2. Поликонденсация фенола с формальдегидом.....	278
9.2.1. Поликонденсация фенола с формальдегидом при кислотном катализе. Новولاки	279
9.2.2. Поликонденсация фенола с формальдегидом при основном катализе. Резолы	283
9.3. Модифицированные фенолоформальдегидные олигомеры	290

9.4. Фенопласты	293
9.4.1. Компоненты пресс-порошков	293
9.4.2. Применение пресс-порошков	296
9.4.3. Производство пресс-порошков непрерывным методом	297
9.4.4. Производство пресс-материалов с волокнистым наполнителем	301
9.4.5. Производство пресс-материалов с листовым наполнителем	304
9.4.6. Производство газонаполненных фенопластов	308
9.4.7. Свойства и применение пресс-материалов с листовым наполнителем	309
9.5. Сведения по технике безопасности при производстве фенолоформальдегидных олигомеров и полимеров	311
Глава 10. АМИДО- И АМИНОФОРМАЛЬДЕГИДНЫЕ СМОЛЫ	313
10.1. Амидоформальдегидные смолы	313
10.2. Основные закономерности синтеза карбамидоформальдегидных олигомеров	314
10.3. Модифицированные карбамидоформальдегидные смолы	318
10.4. Модифицированные меламиноформальдегидные смолы	321
10.5. Модифицирующие компоненты меламиноформальдегидных смол	329
10.5.1. Алкидные смолы	329
10.5.2. Насыщенные полиэфирсы	331
10.5.3. Акриловые смолы	332
10.5.4. Имидосодержащие олигомеры	333
10.6. Применение амидоформальдегидных смол	339
10.7. Свойства и применение пресс-порошков	340
10.8. Свойства и применение слоистых пластиков	341
10.9. Свойства и применение мочевиноформальдегидного пенопласта (мипоры)	343
10.10. Сведения по технике безопасности при производстве амидо- и аминоформальдегидных смол	344

Глава 11. ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА ЭПОКСИДНЫХ СМОЛ	345
11.1. Синтез эпоксидных смол	346
11.2. Реакции эпоксидных систем	351
11.2.1. Самоконденсация эпоксидных смол	351
11.2.2. Взаимодействие эпоксидных смол с аминами	354
11.2.3. Этерификация эпоксидных смол	357
11.2.4. Взаимодействие эпоксидных смол с отвердителями по тиольным, метилольным, гидроксильным и фенольным группам	361
11.3. Циклоалифатические эпоксидные олигомеры	363
11.4. Алифатические эпоксидные олигомеры	364
11.5. Эпоксидированные новолачные олигомеры	365
11.6. Производство и свойства эпоксидно-диановых смол	366
11.7. Применение эпоксидных смол	373
11.8. Сведения по технике безопасности при производстве эпоксидных смол	380
Глава 12. ПОЛИАМИДЫ	381
12.1. Общие сведения	381
12.2. Поликапроамид (полиамид 6) – капрон (СССР), найлон 6 (США)	382
12.3. Полигексаметиленадипамид (полиамид 6,6)	389
12.4. Полидодеканамид (полиамид 12)	394
12.5. Производство модифицированных полиамидов (полиамиды 54, 548, 54/10)	395
12.6. Ароматические полиамиды	395
12.6.1. Способы получения и структура ароматических полиамидов	396
12.6.2. Полифениленизофталамид (фенилон)	397
12.6.3. Получение фенилона путем поликонденсации фенилендиаминов с хлорангидридом изофталевой кислоты	398
12.7. Переработка полиамидов	399
12.8. Свойства и применение полиамидов	401
12.9. Сведения по технике безопасности при производстве полиамидов	404

Глава 13. ПОЛИИМИДЫ И ДРУГИЕ ГЕТЕРОЦЕПНЫЕ ПОЛИМЕРЫ	405
13.1. Синтез ароматических полиимидов	405
13.2. Модификация ароматических полиимидов	411
13.3. Модификация поли(4,4'-дифенилоксид)пиромеллитимида металлосодержащими соединениями	419
13.4. Модификация пленкообразующих полиимидов полимерными и олигомерными веществами	422
13.5. Растворимые блок-сополиимиды	423
13.6. Применение полиимидов	425
13.7. Полибензимидазолы, полибензоксазолы, поли-1,3,4-оксадиазолы и другие полимеры	425
13.8. Сведения по технике безопасности при производстве полиимидов	427
Глава 14. КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ	429
14.1. Получение элементоорганических пленкообразующих полимеров	429
14.2. Реакции образования и строение	431
14.3. Свойства и применение полиорганосилоксанов	436
14.4. Сведения по технике безопасности при производстве кремнийорганических полимеров	442
Глава 15. ПЕРСПЕКТИВНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ	444
15.1. Структура и основные свойства	444
15.2. Армирующие материалы	445
15.3. Матрицы	451
Глава 16. «УМНЫЕ» ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ – НАСТОЯЩЕЕ И БУДУЩЕЕ	464
16.1. «Умные» материалы, управляемые тепловой энергией	466
16.2. «Умные» материалы, управляемые электромагнитной энергией	470
Краткий словарь терминов	478
Литература	495

Учебное издание

Прокопчук Николай Романович
Крутько Эльвира Тихоновна

**ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ
ПОЛИМЕРОВ И КОМПОЗИТОВ**

Учебное пособие

Редактор *Е. С. Ватешкина*
Компьютерная верстка *Е. В. Ильченко*
Корректор *Е. С. Ватешкина*

Подписано в печать 07.12.2013. Формат 60×84¹/₁₆.
Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Печать офсетная.
Усл. печ. л. 29,5. Уч.-изд. л. 30,0.
Тираж 150 экз. Заказ .

Издатель и полиграфическое исполнение:
УО «Белорусский государственный технологический университет».
ЛИ № 02330/0549423 от 08.04.2009.
ЛП № 02330/0150477 от 16.01.2009.
Ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск.

Переплетно-брошюровочные процессы произведены
в ОАО «Полиграфкомбинат им. Я. Коласа».
Ул. Корженевского, 20, 220024, г. Минск. Заказ .