

Учреждение образования
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

**Кафедра технологии нефтехимического синтеза
и переработки полимерных материалов**

ТЕХНОЛОГИЯ И ОБОРУДОВАНИЕ СИНТЕЗА И ПЕРЕРАБОТКИ ПОЛИМЕРОВ

**Программа курса, методические указания
и контрольные задания для студентов специальностей
1-25 01 07 «Экономика и управление на предприятии»
специализации 1-25 01 07 24 «Экономика и управление
на предприятии химической промышленности»,
1-25 01 08 «Бухгалтерский учет, анализ и аудит»
специализации 1-25 01 08 15 «Учет, анализ и аудит
в химической промышленности»
заочной формы обучения**

Минск 2012

УДК 678.05(075.8)
ББК 35.71я73
Т38

Рассмотрены и рекомендованы редакционно-издательским советом университета

Составитель *Р. М. Долинская*

Научный редактор
доктор химических наук, профессор,
член-корреспондент НАН Беларуси, заведующий кафедрой
технологии нефтехимического синтеза и переработки
полимерных материалов БГТУ
Н. Р. Прокопчук

Рецензент
доктор технических наук, профессор, заведующая кафедрой
химической переработки древесины БГТУ *Н. В. Черная*

По тематическому плану изданий учебно-методической литературы университета на 2012 год. Поз. 219.

Для студентов специальностей 1-25 01 07 «Экономика и управление на предприятии» специализации 1-25 01 07 24 «Экономика и управление на предприятии химической промышленности», 1-25 01 08 «Бухгалтерский учет, анализ и аудит» специализации 1-25 01 08 15 «Учет, анализ и аудит в химической промышленности» заочной формы обучения.

© УО «Белорусский государственный
технологический университет», 2012

ПРЕДИСЛОВИЕ

Современная промышленность, занятая переработкой полимеров, создана на базе новейших достижений химии и технологии высокомолекулярных соединений и отличается осуществлением тонких химических процессов в масштабах производства. Все это требует от будущего инженера глубоких теоретических знаний, понимания сущности процессов и хорошего практического освоения методов получения и контроля качества высокомолекулярных соединений.

Основной целью дисциплины «Технология и оборудование синтеза и переработки полимеров» является повышение уровня научной и инженерной подготовки будущих специалистов для создания экономических химико-технологических процессов.

Главной задачей изучения дисциплины является ознакомление будущих специалистов с научно-теоретическими и химико-технологическими основами получения полимеров и полимерных материалов, а также с тенденциями развития указанной области химической промышленности.

Теоретической основой дисциплины являются основные положения органической химии.

Материал дисциплины классифицирован по основным направлениям синтеза и переработки полимеров и ограничен рамками, обязательными для специалистов профиля. Для каждого процесса и каждого полимера даются научные и технологические основы процесса, рассматриваются свойства полимеров, изучаются процессы и оборудование производства полимеров и изделий на их основе. Определенное внимание уделяется технико-экономической оценке рассматриваемых процессов, технике безопасности и охране окружающей среды.

В ходе изучения дисциплины студент должен освоить основные теоретические положения, технологию крупнотоннажных процессов синтеза полимеров, высокомолекулярных изделий.

После изучения курса студент должен:

- знать:
 - теоретические положения;
 - основные сведения о полимерах и пластических массах;
 - основные процессы переработки полимеров;
 - основное оборудование для переработки полимеров;

- уметь:

- сравнивать и выбирать оптимальные способы производства.

Курс «Технология и оборудование синтеза и переработки полимеров» является общим для специальностей 1-25 01 07 «Экономика и управление на предприятии» специализации 1-25 01 07 24 «Экономика и управление на предприятии химической промышленности»; 1-25 01 08 «Бухгалтерский учет, анализ и аудит» специализации 1-25 01 08 15 «Учет, анализ и аудит в химической промышленности».

1. ПРОГРАММА КУРСА

Введение

Цель и задачи курса. Общая характеристика высокомолекулярных соединений. Классификация высокомолекулярных соединений, их строение, особые свойства, синтез. Основные преимущества и недостатки пластмасс. Промышленность пластических масс и производство изделий из пластмасс, направление и перспективы развития.

1. Основные сведения о полимерах и пластических массах

Химическое строение и структура полимеров. Методы получения синтетических полимеров. Полимеризация, поликонденсация, состав пластических масс: наполнители, пластификаторы, стабилизаторы, смазывающие вещества, красители, прочие добавки. Свойства пластических масс: механические, теплофизические, электрические и оптические свойства, химическая стойкость.

2. Классификация пластических масс

Технологические свойства термопластов. Промышленные термопласты. Полиолефины. Поливинилхлорид. Полистирол. Политетрафторэтилен. Полиакрилаты. Простые и сложные полиэфиры. Полиамиды. Полиуретаны. Этролы.

3. Процессы вальцевания и каландрования

Общие сведения о процессах вальцевания и каландрования.

4. Экструзия термопластов

Общие сведения. Экструдеры. Основные направления совершенствования экструзионного метода производства изделий.

5. Переработка термопластов литьем под давлением

Общие сведения. Литьевые машины. Технологический процесс литья под давлением. Основные направления совершенствования технологии переработки термопластов литьем под давлением.

6. Переработка отходов термопластов

7. Особенности переработки реактопластов

Технологические свойства реактопластов. Промышленные реактопласты. Фенолформальдегидные олигомеры. Фенопласты. Аминоальдегидные олигомеры. Аминопласты. Сложные полиэфиры. Эпоксидные полимеры. Кремнийорганические полимеры. Полиимиды.

8. Прессование и литье под давлением реактопластов

Оборудование прессовых производств. Технологический процесс прессования. Литье под давлением реактопластов. Основные направ-

ления совершенствования переработки реактопластов методами пресования и литья под давлением.

9. Изготовление изделий из полимерных композиционных материалов с волокнистым наполнителем

Общие сведения об армированных полимерных материалах. Компоненты композитов. Технология изготовления слоистых пластика-тов. Свойства и области применения армированных полимерных ма-териалов.

10. Формование пеноизделий

Общие сведения о пенопластах. Методы получения пенопластов. Применение пеноизделий.

11. Получение и свойства эластомеров

Получение и свойства натурального каучука. Общие закономерности получения синтетических каучуков. Особенности физических и механических свойств эластомеров. Способы получения и свойства синтетических каучуков. Производство эластомерных изделий.

12. Основные процессы производства эластомеров и эласто-мерных изделий

Смешение. Каландрование. Вулканизация. Литье под давлением.

13. Общие сведения о производстве синтетических волокон

Производство полиамидов. Синтез полиамидов. Получение поли-амидных волокон. Производство полиэфирных волокон. Производ-ство полиэтилентерефталатных волокон. Производство полиакрило-нитрильных волокон. Производство поливинилхлоридных волокон. Производство полиолефиновых волокон. Полипропиленовые волокна. Полиэтиленовые волокна. Производство волокон из фторсодержащих полимеров. Получение волокна тефлон. Получение волокна фторлон.

14. Материально-технические расчеты

Расходные нормы. Основные понятия и определения. Определение расходных норм в производстве изделий литьем под давлением и прес-сованием. Определение расходных норм в экструзионном производ-стве. Расчеты по выбору оборудования и его технико-экономической оценке. Выбор литьевой машины. Выбор гидравлического прес-са.

15. Техника безопасности при переработке полимеров

16. Охрана окружающей среды при переработке полимеров

2. МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

Общая характеристика высокомолекулярных соединений, их строение, особые свойства, синтез. Состав пластических масс

Высокомолекулярные соединения – это вещества с очень большой молекулярной массой, молекулы которых содержат повторяющиеся группировки атомов. Высокомолекулярные соединения классифицируются:

1) по способам получения:

– на природные высокомолекулярные соединения, которые бывают растительного и животного происхождения (целлюлоза, крахмал, белки, нуклеиновые кислоты, натуральный каучук и др.);

– химические, которые в свою очередь делятся на искусственные высокомолекулярные соединения, получаемые путем переработки природных высокомолекулярных соединений (эферы целлюлозы и др.), и синтетические высокомолекулярные соединения, получаемые путем синтеза из низкомолекулярных веществ (полиэтилен, полистирол, синтетические каучуки, лавсан, капрон, нитрон и др.);

2) по свойствам и применению:

– пластмассы;

– эластомеры (каучуки, резины);

– волокна.

По своему строению молекулы полимеров являются макромолекулами. Структурное звено полимера – это группа атомов, многократно повторяющаяся в макромолекуле полимера. Мономеры – это низкомолекулярные вещества, из которых образуются молекулы полимеров. Мономеры характеризуются величиной степени полимеризации. Степень полимеризации (n) – число, которое показывает, сколько молекул мономеров соединяются в макромолекулу полимера. Значение n составляет от нескольких сотен до сотен тысяч; n – величина непостоянная, макромолекулы одного полимера могут иметь различную длину, поэтому молекулярная масса его велика. Молекулы полимеров могут содержать звенья одинакового или различного химического состава. Полимеры, построенные из одинаковых звеньев, называются гомополимерами. Полимеры, полученные из нескольких мономеров, содержат в цепи неодинаковые звенья; такие соединения называются сополимерами.

По форме макромолекул полимеры делятся на линейные, разветвленные и сетчатые (пространственные). Линейный полимер – это, например, целлюлоза. Разветвленный полимер – амилопектин. Сетчатые (сшитые) полимеры – фенолформальдегидные смолы, резины.

В зависимости от степени упорядоченности расположения макромолекул полимеры могут иметь кристаллическую и аморфную структуры. Кристаллическая структура полимера характеризуется упорядоченным взаимным расположением макромолекул. Так как молекулы велики, то одни и те же макромолекулы полимера могут проходить через кристаллические (упорядоченные) и аморфные (неупорядоченные) области.

Наиболее распространенными методами синтеза полимеров являются полимеризация и поликонденсация.

Полимеризация – это химическая реакция образования полимера за счет соединения молекул мономеров в молекулы полимеров, протекающая за счет разрыва ненасыщенных связей, не сопровождающаяся выделением побочных продуктов

В промышленности полимеры получают различными способами: полимеризацией в массе (в блоке), эмульсии, суспензии, растворе, твердой фазе и газовой среде.

Полимеризация в массе (блочная полимеризация) протекает в массе мономера в отсутствие растворителя или разбавителя. Полимеризацию проводят при нагревании в присутствии инициаторов. Блочной полимеризацией обычно получают органические стекла, полистирольные пластики, поливинилхлорид. Полученные полимеры отличаются чистотой, высокой прозрачностью, имеют хорошие диэлектрические и оптические свойства, что дает возможность применять их в электротехнике и оптике.

Эмульсионная полимеризация проводится в жидкости, в которой практически не растворяется ни мономер, ни полимер (обычно в воде). Для повышения устойчивости эмульсии в систему вводят эмульгаторы, которые, обволакивая капли мономера, препятствуют слипанию частиц. В качестве эмульгаторов используют мыла (олеаты, пальмитаты и др.), которые состоят из углеводородных цепей и полярных групп. Этот способ полимеризации позволяет получать более однородные полимеры с высокой молекулярной массой. Но одновременно происходит загрязнение полимера остатками эмульгатора, что ухудшает некоторые его свойства. Эмульсионной полимеризацией получают полистирол, поливинилхлорид и другие полимеры.

Суспензионная полимеризация отличается от эмульсионной тем, что при ее проведении образуется более грубая эмульсия мономера в воде (0,1–5,0 мм). Суспензионной полимеризацией получают сополимеры стирола, полиакрилата. Полимеры, полученные в суспензии, менее загрязнены различными примесями, имеют высокие диэлектрические характеристики, более оптически прозрачны, чем полимеры, получаемые эмульсионной полимеризацией.

Полимеризация в растворе проводится в среде растворителя двумя способами. При полимеризации по первому способу растворитель растворяет и мономер, и полимер (лаковый способ), а по второму – только мономер, а образующийся полимер осаждается по мере его образования. Полимеризацией в растворе получают поливинилацетат, полиэтилен и другие полимеры.

При газовой полимеризации используются газообразные мономеры (например, этилен).

При твердофазной полимеризации мономеры охлаждаются ниже температуры их плавления и полимеризуются под действием ионизирующего излучения. Полимеризацией в твердой фазе получены полимеры акриловой и метакриловой кислот, формальдегида и других мономеров.

Поликонденсация – это химическая реакция образования полимера за счет взаимодействия между функциональными группами одинаковых или различных мономеров, сопровождающаяся выделением побочного низкомолекулярного продукта (воды, хлористого водорода, аммиака и др.).

В промышленности поликонденсацию проводят в расплаве, в растворе, на границе раздела двух фаз (межфазная поликонденсация), в газовой и твердой фазах. Выбор способа определяется особенностями процесса, свойствами мономеров и полимеров. Наибольшее распространение получила поликонденсация в расплаве и растворе.

Поликонденсация в расплаве проводится при высоких температурах (200–300°C), т. е. при температурах, превышающих температуру плавления образующегося полимера. Поликонденсацией в расплаве получают полиэферы, полиамиды, полиуретаны и другие полимеры.

Поликонденсация в растворе проводится в растворителе при относительно низких температурах (20–50°C). Поликонденсацию в растворе применяют при получении высокоплавких полимеров, например при поликонденсации хлорангидридов карбоновых кислот с аминами, спиртами (фенолами), а также при получении фенолоформальдегидных олигомеров.

Межфазная поликонденсация протекает на границе раздела двух несмешивающихся фаз. Межфазной поликонденсацией получают полиамиды, поликарбонаты и другие полимеры.

Твердофазной поликонденсацией получают фенолоальдегидные олигомеры, глифталевые полимеры.

Использование газофазной поликонденсации целесообразно тогда, когда мономеры легко гидролизуются. Этим способом могут быть получены полиамиды из газообразных дихлорангидридов и водных растворов диаминов. В данном способе один из мономеров находится в газообразном состоянии, а другой – обычно в растворе (жидкой фазе).

Высокомолекулярные соединения по свойствам и применению подразделяются на пластмассы, эластомеры и волокна.

Пластмассы – это материалы на основе природных и синтетических высокомолекулярных соединений, способные под воздействием высокой температуры и давления принимать любую заданную форму и сохранять ее после охлаждения (пластичность). Полимерные материалы характеризуются сложным составом. Основная часть полимерных материалов – это синтетический полимер. Кроме того, в их состав могут входить наполнители и вещества, обеспечивающие различные технологические и потребительские свойства. Пластмассы делятся на термопластичные и терморезистивные. Термопластичные – это линейные полимеры, в них отсутствуют прочные связи между отдельными цепями, они легко плавятся, способны к повторной переработке. Например, полиэтилен, полиметилметакрилат. Терморезистивные – это сетчатые полимеры, в них существуют прочные связи между отдельными цепями, они с трудом плавятся, не способны к повторной переработке. Например, фенолформальдегидные смолы.

Эластомеры – это природные или синтетические высокомолекулярные соединения с высокоэластическими свойствами. Макромолекулы эластомеров – скрученные в клубки цепи. Цепи могут вытягиваться под действием внешней силы, после ее снятия снова скручиваются (эластичность – способность восстанавливать форму).

Волокна – высокомолекулярные соединения природного и синтетического происхождения, перерабатываемые в нити, характеризуются высокой упорядоченностью молекул (линейные полимеры). Волокна делятся на природные и химические. Природные волокна бывают животного происхождения (белковые) – шерсть и шелк, а также растительного происхождения (целлюлозные) – хлопок, лен, джут, пенька. Химические волокна бывают искусственные – это продукты переработки природных полимеров (вискозное волокно, ацетатное волокно) и

синтетические – это полимеры, образуемые из низкомолекулярных веществ (полиамиды, полиэфиры).

Пластмассы представляют собой многокомпонентные смеси, основой которых является полимер или смесь полимеров. Полимер связывает в единое целое другие компоненты системы и придает материалу определенные свойства. Таким образом, полимерное вещество является связующим. Кроме полимера в состав пластмасс входят наполнители, пластификаторы, стабилизаторы, красители, смазывающие вещества, отвердители и др. Введение этих добавок способствует улучшению эксплуатационных свойств, а также облегчает перерабатываемость полимерных материалов в изделия. Добавки вводятся практически во все полимеры. К ним предъявляются определенные требования.

Добавки должны:

- хорошо диспергироваться в полимере с образованием достаточно однородных композиций;
- иметь стабильные свойства при хранении, переработке и эксплуатации пластмассы;
- быть нетоксичными, иметь достаточно низкую стоимость.

Таким образом, пластмассы представляют собой сложные композиции различных веществ, важнейшим из которых является полимер.

Наполнители вводят для улучшения механических свойств пластмасс, уменьшения усадки во время отверждения полимера, повышения стойкости к действию различных сред, а также для снижения стоимости полимерных материалов. В качестве наполнителей могут использоваться практически любые материалы, в том числе и сами полимеры, если придать им определенную форму и размеры. Содержание наполнителя в полимерах может изменяться в широких пределах. В зависимости от характера взаимодействия с полимером наполнители условно делятся на инертные и активные. Инертные наполнители практически не изменяют свойства полимера, но так как они более доступные и дешевые, снижают стоимость полимерных материалов. Активные наполнители существенно улучшают эксплуатационные свойства полимерных материалов. Наполнители могут быть в твердом, жидком или газообразном состоянии. Они должны равномерно распределяться в объеме образующейся композиции и иметь четко выраженную границу раздела с непрерывной полимерной фазой.

Кроме того, к наполнителям предъявляются следующие требования:

- способность смешиваться с полимером с образованием системы требуемой степени однородности;

- способность смачиваться раствором или расплавом полимера;
- стабильность свойств в процессах переработки, при хранении и эксплуатации пластмасс;
- доступность и низкая стоимость.

Требования к наполнителям термопластов и реактопластов различны.

Наполнители для реактопластов могут быть более грубодисперсными и менее однородными по размеру частиц, чем наполнители для термопластов. Это связано с тем, что реактопласты перерабатываются в виде расплавов или растворов с относительно невысокой вязкостью, и следовательно, хорошо пропитывают наполнитель. Желательно, чтобы они содержали функциональные группы, способные участвовать в образовании химических связей «полимер – наполнитель».

Наполнители для термопластов должны иметь шероховатую поверхность, так как это обеспечивает прочное механическое сцепление наполнителя с поверхностью полимера.

Все наполнители по физическому состоянию можно разделить на порошкообразные, волокнистые, зернистые и листовые.

По своей природе наполнители делятся на органические и неорганические.

Размер частиц, как правило, не превышает 40 мкм и чаще всего составляет 1–15 мкм. Для улучшения технологических свойств высоконаполненных композиций в отдельных случаях применяют наполнители с размером частиц до 200–300 мкм.

Из органических наполнителей наибольшее распространение получила древесная мука, содержащая в основном целлюлозу и лигнин. Она имеет низкую стоимость и широко используется в производстве реактопластов. Недостатком древесной муки является ее невысокая тепло-, влаго- и химическая стойкость.

Для повышения тепло- и химической стойкости используют технический углерод, измельченный кокс и графит.

Из неорганических наполнителей используют мел, каолин, тальк, слюду. Мел с размером частиц 5–20 мкм является одним из важнейших наполнителей для полиэтилена и поливинилхлорида. Каолин с размером частиц около 2 мкм используют для наполнения полиэтилена, поливинилхлорида и других пластмасс. Тальк с размером частиц 3–5 мкм и слюду применяют в качестве наполнителя термо- и реактопластов с целью улучшения их электроизоляционных свойств.

Волокнистые наполнители применяются в виде непрерывного и рубленого (штапельного) волокна длиной от нескольких десятков

миллимикронов (коротковолокнистые) до нескольких десятков миллиметров (длинноволокнистые). Волокнистые наполнители еще называются армирующими.

Зернистые наполнители относятся к новым видам наполнителей. Это полые сферы, чешуйки и гранулы различной формы из стекла, углерода, полимеров. Размеры сфер и чешуек колеблются от 2 до 500 мкм, а размер гранул достигает нескольких миллиметров. Такие наполнители придают полимерам коррозионную стойкость и благодаря наличию граней изменяют их оптические свойства, регулируют коэффициент трения.

Листовые наполнители используются в виде бумаги, шпона, тканых и нетканых материалов пористой или волокнистой структуры. Они применяются для получения слоистых пластиков. Листовые наполнители используют в основном для наполнения терморезистивных полимеров.

Из других видов наполнителей используют газообразные и жидкие.

Газообразные – это азот, водород, аммиак, диоксид углерода и др., низкокипящие углеводороды (пентан, изопентан и др.), а также твердые вещества органического и неорганического происхождения (карбонаты аммония, натрия, порофоры и др.), которые вспенивают полимерные материалы.

В качестве жидких наполнителей применяют воду и минеральные масла. Воду используют при получении жестких материалов на основе полиэфирных смол; минеральные масла – для сохранения слоя смазки на поверхности трения.

Нанонаполнители – сравнительно новый компонент полимерных материалов. Они представляют собой частицы диспергирования до размеров, соизмеримых с размерами полимерных макромолекул, т. е. до единиц или десятков нанометров. В этом случае наполнитель активно участвует в химических и физических процессах образования и структурирования полимеров, существенно влияет на механизм формирования свойств пластмасс. Известны следующие нанонаполнители: наноуглерод, наноникель, каолин, нанокремний и ряд других новейших добавок. Их содержание составляет от долей до 1%.

Неорганические и органические наполнители

Существует ряд резиновых изделий, в которые нельзя вводить технический углерод. К ним относятся некоторые типы шлангов, применяемых при пескоструйной очистке и в центробежных насосах

для абразивных суспензий. Эти изделия работают в особых условиях истирания, в которых требуется более высокая эластичность, чем наблюдается в эластомерных композициях с техническим углеродом. Для многих изделий специального назначения, например для электроизоляционных оболочек, особенно при изоляции высоких напряжений, не может использоваться этот тип наполнителя из-за его относительно высокой электропроводимости. Сюда же относятся изделия санитарии, гигиены и резиновая обувь, для которых в интересах сбыта предпочтительней использовать цветные резины.

По вышеизложенным причинам на практике кроме технического углерода применяется ряд материалов неорганического и органического происхождения. Среди них имеются активные наполнители, однако основная масса относится к неактивным.

Коллоидная кремневая кислота (аэросил, белая сажа), или высокодисперсный оксид кремния. В зависимости от способа получения и технологических параметров образуются наполнители, различающиеся размерами частиц, структурностью, природой поверхности и некоторыми другими свойствами. Наибольшей дисперсностью обладают аэросилы. Их удельная поверхность составляет от 150 до 420 м²/г, и наиболее широкое применение они нашли для усиления силоксановых каучуков. Аэросилы получают пирогенным способом.

Коллоидная кремнекислота, полученная «мокрым» способом (белая сажа), является менее активным наполнителем, так как удельная поверхность в этом случае составляет 25–140 м²/г, и применяется в качестве усиливающего наполнителя резин на основе каучуков общего и специального назначения. Они позволяют получать цветные резины на основе каучуков нерегулярного строения, по прочностным свойствам не уступающие резинам с техническим углеродом одинаковой удельной поверхности.

Как и технический углерод, этот вид наполнителя также имеет на поверхности полярные группы, которые эффективно адсорбируют ускорители вулканизации и тем самым снижают активность вулканизирующей группы. Природный мел является одним из самых распространенных неактивных наполнителей, применяемых в резиновой промышленности. Он состоит преимущественно из CaCO₃, содержание которого достигает 97–99%.

Плотность мела составляет от 2500 до 2730 кг/м³, форма частиц в основном сферическая, однако она может существенно меняться в зависимости от способа обработки сырого мела. На практике применяются различные сорта мела: молотый, дезинтегрированный, отмучен-

ный, осажденный и активированный. Наиболее дисперсным является молотый мел (диаметр частиц 5–20 мкм), а также активированный осажденный (около 0,04 мкм). Благодаря относительно высокой дисперсности он применяется для усиления бутадиеновых и бутадиенстирольных каучуков.

В резиновой промышленности мел применяется не только как доступный дешевый наполнитель, но и как антиадгезив для опудривания резиновых смесей. Кроме того, введение мела в эластомерные композиции незначительно изменяет вязкость композиций, которые легко каландруются, шприцуются, имеют ровную поверхность и хорошо заполняют формы. Степень наполнения мелом определяется требованиями, предъявляемыми к резинам, и может достигать 200 мас. ч.

Из других неорганических материалов, находящих практическое применение, используют каолин, диатомит, барит, гипс, пемзу, тальк, оксиды магния и цинка, фторид кальция. В отдельных случаях применяются и некоторые природные и синтетические материалы, например щелочной сульфатный лигнин, а также различные высокомолекулярные соединения, например полистирол, поливинилхлорид.

Наполнители являются одним из важнейших компонентов рецептур эластомерных композиций, позволяющих эффективно воздействовать на комплекс химических, физико-механических и эксплуатационных свойств. Особое место среди них занимают тонкодисперсные материалы с диаметром частиц менее 200 нм, так как только благодаря их применению многие из синтетических каучуков нашли широкое практическое использование. Так, например, ненаполненные композиции на основе натрий-бутадиенового каучука имеют предел прочности при разрыве около 0,5–1,0 МПа, а при введении 50 мас. ч. технического углерода – уже 15–19 МПа.

Наполнители также воздействуют на технологические свойства эластомерных композиций и увеличивают объем материала, что приводит к снижению стоимости, так как их цена, за редким исключением, ниже цены каучуков. Отдельные виды наполнителей могут применяться для окраски резин.

По влиянию на прочностные свойства эластомерных композиций все известные наполнители подразделяются на две группы. К первой группе относятся вещества, повышающие прочность при разрыве, раздире и сопротивление истиранию; они называются активными, или усиливающими. Во вторую группу включаются инертные наполнители (разбавители), которые снижают вышеперечисленные показатели, но улучшают перерабатываемость эластомерных композиций, прида-

ют композициям ряд специфических свойств (тепло-, масло- и светостойкость, негорючесть и т. д.).

Деление наполнителей на активные и инертные в определенной степени условно, так как величина усиливающего эффекта зависит от природы полимера и характера взаимодействия его с поверхностью наполнителя.

В качестве наполнителей эластомеров могут использоваться разнообразные твердые продукты неорганического и органического происхождения. Однако до настоящего времени самым распространенным наполнителем является технический углерод, позволяющий в широких пределах модифицировать как технологические, так и технические свойства эластомерных композиций.

Пластификаторы

Пластификаторы вводят в полимеры для повышения пластичности материала при его переработке и эластичности при эксплуатации. Для проведения пластификации необходимо, чтобы пластификатор термодинамически совмещался с полимером, т. е. чтобы образовывался истинный раствор пластификатора в полимере.

Совместимость зависит от природы как полимера, так и пластификатора. Количество добавляемого пластификатора ограничивается взаимной растворимостью этих веществ. На практике широко применяют пластификаторы или их смеси, хорошо совместимые и ограниченно совместимые с полимером.

Если количество введенного пластификатора превышает концентрацию, которая соответствует пределу его совместимости с полимером, то избыток пластификатора может выделиться из системы при переработке, хранении или эксплуатации материала. Этот процесс называется «выпотевание».

Если растворимость пластификатора в полимере мала или пластификатор не совмещается с полимером, то образуется коллоидная система, способная разрушаться.

Пластификацию можно проводить различными способами:

– при производстве полимерных пленок, изготовлении искусственной кожи и лакокрасочных материалов – растворением полимера в растворе пластификатора;

– при пластификации поливинилхлорида, полиамидов, производных целлюлозы – сорбцией пластификатора полимером из эмульсий или растворов пластификатора;

– при пластификации фенолоформальдегидных, карбамидоформальдегидных олигомеров, полиэфиров, полиметилметакрилата – добавлением пластификатора к мономерам перед их полимеризацией или поликонденсацией;

– при пластификации поливинилхлорида – введением пластификатора в эмульсию полимера перед его переработкой;

– при производстве пластизолей, изделий из нитрата целлюлозы – непосредственной переработкой полимера с пластификатором.

Пластификаторы облегчают диспергирование в полимерах сыпучих добавок, снижают температуру переработки полимерных материалов. Некоторые пластификаторы придают полимерам ценные свойства – негорючесть, термо- и светостойкость.

В качестве пластификаторов наиболее часто используют сложные эфиры различных кислот и низкомолекулярные полиэфиры.

Применяемые пластификаторы должны:

- совмещаться с полимерами;
- быть нелетучими (или малолетучими);
- не иметь запаха;
- проявлять пластифицирующее действие;
- обладать химической стойкостью;
- не экстрагироваться из полимера мощными средствами, растворителями, маслами;
- быть нетоксичными;
- быть доступными и иметь низкую стоимость.

Стабилизаторы

В процессе переработки полимеров и эксплуатации изделий происходит ухудшение их физико-механических свойств, т. е. протекает процесс старения. Старение происходит из-за воздействия на полимер тепла, света, кислорода воздуха, влаги, агрессивных химических агентов, механических нагрузок. Все эти факторы создают условия для возникновения и развития нежелательных химических реакций. По типу основного агента, который вызывает разрушение полимеров (процесс разрушения полимера в этом случае называется деструкцией), выделяют следующие виды старения: тепловое, термоокислительное, световое, озонное (атмосферное), радиационное, утомление (под действием механических нагрузок). Обычно при старении одновременно с деструкцией происходит и процесс структурирования. Деструкция – это процесс разрыва химических связей, процесс разрушения молекул поли-

меров. Структурирование – это дополнительное поперечное сшивание цепей макромолекул. Такое изменение структуры приводит к ухудшению эксплуатационных свойств: снижается механическая прочность, теряется эластичность, повышаются жесткость и хрупкость. Старение полимеров происходит из-за окисления кислородом воздуха под влиянием световой, тепловой или какого-нибудь другого вида энергии. Особенно быстро окисление протекает при повышенных температурах. Скорость окисления увеличивается в присутствии примесей металлов переменной валентности, которые могут присутствовать в полимере из-за коррозии аппаратуры или неполного удаления катализатора при синтезе полимера.

Для защиты полимеров от старения применяют специальные вещества – стабилизаторы (их еще называют противостарителями).

Стабилизаторы подразделяют на следующие группы:

- антиоксиданты – соединения, предотвращающие термическую и термоокислительную деструкцию;
- антиозонанты – вещества, предотвращающие озонное старение;
- светостабилизаторы – вещества, предотвращающие фотоокислительную деструкцию;
- антирады – вещества, предотвращающие радиационную деструкцию.

Стабилизаторы обычно вводят в полимер на стадии переработки в небольших количествах (до 5%). Стабилизаторы, которые подавляют развитие реакций деструкции, называют также ингибиторами. Ингибиторы способны распадаться на радикалы и обрывать цепную реакцию.

Антиоксиданты по механизму действия делятся на две группы:

- блокирующие стабилизаторы – вещества (ингибиторы), которые реагируют со свободными полимерными радикалами на стадии их образования. К ним относятся ароматические амины и фенолы с разветвленными алкильными заместителями;

- превентивные антиоксиданты – вещества, способные вызывать разложение образующихся в полимере первичных продуктов окисления (гидропероксидов). К ним относятся сульфиды, меркаптаны, тиофосфаты.

От термоокислительного старения эффективно защищают два совместно используемых стабилизатора, которые действуют по разным механизмам. Взаимное усиление действия двух и более стабилизаторов называется синергическим эффектом. Синергическим действием обладает, например, смесь дилаурилтиодипропионата (первичное действие) и ионола (вторичное действие). Эта смесь применяется для стабилиза-

ции полиолефинов. Кроме того, оксиды и соли металлов переменной валентности при повышенных температурах способны поглощать кислород, в результате чего ослабляется термоокислительная деструкция.

Светостабилизаторы применяют для защиты полимеров от светового старения. Их действие основано на поглощении солнечного света. Светостабилизаторы называются еще УФ-абсорберами, или экранирующими стабилизаторами. Защитное действие заключается в том, что вся поглощенная ими энергия расходуется на перестройку их молекул.

Антирады способствуют повышению стойкости полимеров к действию ионизирующих излучений. К ним относятся различные ароматические углеводороды (антрацен, нафталин); амины; фенолы с алкильными заместителями и др. Антирады действуют, как «энергетические губки»: они принимают на себя энергию, поглощенную полимером, и рассеивают ее в виде тепла или флуоресценции, не претерпевая при этом существенных изменений.

При выборе стабилизаторов надо принимать во внимание их доступность, стоимость и токсичность. Из крупнотоннажных полимеров наиболее склонен к старению поливинилхлорид, который способен выделять при разложении хлористый водород. Для его защиты в момент переработки применяют смесь стабилизаторов: стеараты кальция, свинца – для поглощения хлористого водорода; бензофенолы – для световой защиты от УФ-лучей; фосфиты – для разложения полимерных гидропероксидов при термоокислении.

В настоящее время разработан целый ряд стабилизаторов, применяемых в промышленности для таких полимеров, как полиолефины, поливинилхлорид, полистирол, полиформальдегид, полиамиды, поликарбонаты.

В основу классификации пластических масс могут быть положены самые разнообразные признаки: по способу получения полимерные материалы бывают полимеризационные и поликонденсационные; по строению макромолекул – линейные, разветвленные и пространственные; по составу – однородные и неоднородные; по технологическим свойствам – термореактивные, или реактопласты, и термопластичные, или термопласты.

Термопластичные материалы, или термопласты, при нагревании размягчаются, а при охлаждении затвердевают. Этот процесс является обратимым. Полимеры при этом не претерпевают никаких химических изменений. Способность к формованию сохраняется у них и при повторных переработках в изделия. К термопластам относятся полиэтилен, полистирол, полиамид, поливинилхлорид, поли-

формальдегид, поликарбонат, полиакрилат, полиарилат, полиимид, пентапласт и др.

Термореактивные материалы, или реактопласты, при нагревании структурируются и превращаются в твердые неплавкие и нерастворимые продукты, не способные к повторному формованию. Этот процесс является необратимым (при нагревании идет химический процесс – процесс сшивки молекул). К реактопластам относятся фенопласты, аминопласты, кремнийорганические смолы, эпоксидные смолы и пластмассы на их основе, полиэфирные смолы ненасыщенные.

Резиновые изделия

Резина представляет собой сложную многокомпонентную систему, состоящую из полимерной основы и различных химических добавок (ингредиентов). Для получения резины применяют высокомолекулярные полимеры с низкой (ниже комнатной) температурой перехода из стеклообразного или твердого кристаллического состояния в высокоэластическое – эластомеры. Эластомеры, которые могут быть переработаны в резину, обычно называются каучуками. Кроме каучуков при изготовлении резиновых изделий применяются различные компоненты (ингредиенты), которые необходимы в процессах их переработки (повышение пластичности, поперечное сшивание и др.) и для придания резиновым изделиям определенных свойств.

По своему действию ингредиенты разделяются на вулканизирующие агенты, ускорители и активаторы вулканизации, наполнители, пластификаторы, противостарители и др. Большинство резиновых изделий изготовлено не из одной резины, а содержит текстильные или металлические армирующие материалы. К ним относятся волокна, нити, проволока, металл. В качестве примера можно привести современную автомобильную шину, в которой текстильные материалы (корд) составляют 15–35% массы.

Сырье и материалы составляют главную часть всех затрат при производстве резиновых изделий, причем высокая материалоемкость производства приводит к большим затратам на транспортирование сырья и хранение его на складах.

Для получения резины с заданным комплексом свойств готовят резиновую смесь – композицию каучуков и ингредиентов определенного состава.

Целью процесса смешения является равномерное распределение ингредиентов в среде полимера. При смешении каучуков с ин-

градиентами происходит не только перемешивание компонентов, но и взаимодействие между компонентами резиновой смеси и др. Характер этих явлений определяется условиями переработки, поэтому резиновые смеси одинакового состава могут иметь различные свойства.

Резиновые смеси являются основным полуфабрикатом, из которого изготавливают резиновые изделия.

Завершающим и важнейшим процессом в производстве резиновых изделий является вулканизация. В результате вулканизации каучук теряет пластические свойства, становится эластичным и прочным и приобретает другие, характерные для резины, свойства. Можно утверждать, что только благодаря открытию вулканизации каучук стал технически ценным материалом. Однако ни повышенная температура, ни наличие серы не являются обязательными условиями для осуществления вулканизации. Превращение каучука в резину может происходить под действием ионизирующих излучений при пониженных температурах или при нагревании в присутствии органических пероксидов, фенолоформальдегидных смол и т. д.

Для получения резиновых изделий резиновой смеси необходимо придать определенную форму – подвергнуть ее формованию.

Основными способами формования резиновых смесей и других полимерных материалов являются каландрование, шприцевание (экструзия), прессование, литье под давлением. В резиновой промышленности широко совмещают процессы формования с вулканизацией.

Классификация синтетических волокон

В зависимости от особенностей химического строения макромолекул синтетические волокна могут быть подразделены на *гетеро-* и *карбоцепные*.

1. Гетероцепные волокна.

К этой группе относятся волокна, макромолекулы которых, кроме атомов углерода, содержат в основной цепи атомы кислорода, азота или других элементов. Вырабатываемые в настоящее время гетероцепные волокна подразделяются на *полиамидные*, *полиэфирные*, *полиуретановые* и *полимочевинные*.

2. Карбоцепные волокна.

В эту группу включаются волокна, макромолекулы которых содержат в основной цепи только атомы углерода. Вырабатываемые в настоящее время карбоцепные волокна могут быть подразделены

на полиакрилонитрильные, поливинилхлоридные, поливинилспиртовые, полиолефиновые и фторсодержащие.

Особенности производства синтетических волокон

Производство всех видов синтетических волокон характеризуется следующими особенностями.

1. В процессе формирования волокон любым способом (из раствора, расплава или размягченного полимера) не происходит химических изменений полимера. Получаемое волокно (кроме волокон из поливинилового спирта) по химическому составу идентично исходному полимеру.

2. Для повышения комплекса механических свойств все синтетические волокна подвергаются значительному вытягиванию (до 2000%). Вытягивание волокна проводится при формировании на прядильной машине или, преимущественно, в процессе последующей обработки при нормальной или повышенной температуре.

3. Все синтетические волокна (кроме тефлона) термопластичны. Поэтому в технологический процесс производства в большинстве случаев вводится операция терморелаксации (термофиксации) волокна. В результате повышается равномерность структуры волокна, увеличивается его удлинение и значительно снижается усадка при повышенных температурах, в частности в горячей воде. Варьируя условия формирования, вытягивания и термофиксации, можно в широких пределах изменять механические свойства получаемых волокон.

Основные отличия в методах производства гетеро- и карбоцепных волокон сводятся к следующему:

– так как волокнообразующие гетероцепные полимеры плавятся без разложения, формирование этих волокон осуществляется из расплава. Термостойкие высокоплавкие гетероцепные волокна, у которых температура плавления выше температуры разложения, могут быть получены из раствора или новым методом – формированием в процессе синтеза полимера на границе раздела фаз.

Карбоцепные волокна формируются в основном из растворов или высококонцентрированных гелей. Волокна из некоторых классов карбоцепных полимеров, в частности из полиолефинов, получают из расплава;

– скорость формирования гетероцепных волокон из расплава значительно выше, чем при получении карбоцепных волокон формированием из растворов;

– вытягивание сформованных гетероцепных волокон производится при нормальной температуре (полиамидные волокна) или при несколько повышенных температурах (полиэфирные волокна) в процессе крутки на крутильно-вытяжных машинах. Карбоцепные волокна, как правило, подвергают вытягиванию при температурах выше 100°С.

Формование пеноизделий. Общие сведения о пенопластах

Пенопласты (газонаполненные или вспененные полимеры) по своей структуре напоминают застывшую пену. С физической точки зрения они представляют собой двухфазные системы, в которых одной фазой является полимерная матрица, другой – газ. Пенопласты можно рассматривать также как наполненные полимеры, в которых наполнителем служит газ. Такое определение особенно подходит к так называемым синтактным пеноматериалам – пенопластам с полым наполнителем (микросферами), содержащим газ.

Основной структурный элемент вспененной пластмассы – ячейка, содержащая газ. Ячейки имеют форму сфер, многогранников, вытянутых капилляров и др. с размерами от нескольких микрон до нескольких миллиметров. В зависимости от того, изолированными или сообщающимися является основная доля газовых ячеек, вспененные пластмассы подразделяют на закрыто- и открытопористые.

Материалы с изолированными ячейками называются пенопластами, с сообщающимися – поропластами.

Наряду с понятием «газовая ячейка» используется понятие «газоструктурный элемент (ГСЭ)», под которым подразумевается элементарный объем материала, состоящий из ячейки, ее стенок и ребер и повторяющийся с определенной периодичностью во всем пенопласте. Термин «ГСЭ» более точно характеризует структуру пенопласта, чем термин «ячейка», так как одинаковые по размерам и форме ячейки могут образовывать разные типы газоструктурных элементов за счет различной конфигурации межъячеистого пространства. В зависимости от того, какое строение имеет ГСЭ, вспененные пластмассы классифицируют на следующие типы:

- ячеистые (пенистые), содержащие изолированные ГСЭ;
- пористые, содержащие сообщающиеся ГСЭ;
- микробаллонные, или синтактные пеноматериалы, в которых газ находится в сферических частицах – микросферах или микробаллонах из стекла, керамики, полимеров и других материалов, распределенных во всем объеме пенопласта;

– сотовые пластики, ГСЭ которых состоят из многогранников, образованных слоями бумаги или ткани, пропитанными полимерным связующим, и заключенной в них газовой фазой;

– капиллярные или волокнистые пластики, ГСЭ которых состоят из капилляров с газом;

– пенопласты со смешанным типом ГСЭ.

Газовые ячейки-поры могут иметь как более-менее одинаковые размеры, так и определенное распределение ячеек различных размеров по толщине изделия. Чем дальше от середины изделия, тем меньше размер газовых ячеек. Такие пенопласты называются *интегральными*, или *структурированными*.

Свойства пеноизделий в меньшей степени зависят от химической природы исходного полимера, чем свойства изделий из монолитных пластмасс. Так, механические, теплофизические, диэлектрические свойства вспененных пластмасс определяются в основном долей газовой фазы в пенопласте. Поэтому одной из важнейших характеристик вспененных пластмасс является кажущаяся плотность.

В зависимости от кажущейся плотности пенопласты делятся на сверхлегкие ($\rho_k < 10 \text{ кг/м}^3$), легкие ($\rho_k = 10\text{--}500 \text{ кг/м}^3$) и облегченные (кажущаяся плотность превышает 0,5 значения плотности исходного полимера). Кажущаяся плотность – величина усредненная; в пределах объема одного пеноизделия ее значение для центральных и поверхностных слоев может значительно различаться. Так, средняя кажущаяся плотность, например, плиточного пенополистирола ПС-4 составляет $40\text{--}45 \text{ кг/м}^3$, в то время как для внутренних слоев – $30\text{--}35 \text{ кг/м}^3$. Для интегральных пенопластов этот показатель имеет минимальное значение в центральных слоях изделия, а в поверхностных достигает значения плотности монолитного материала.

Пенопласты по отношению к напряжению сжатия при 50%-ной деформации делятся на эластичные (мягкие), жесткие и полужесткие. Эластичные – это пенопласты с напряжением сжатия при 50%-ной деформации менее 0,01 МПа, жесткие – более 0,15 МПа, полужесткие пенопласты занимают промежуточное положение.

Газообразователи

Газообразователями (ГО) называют твердые или жидкие вещества, выделяющие при нагревании газ.

В зависимости от природы процесса газовыделения они делятся на химические и физические.

Химические газообразователи (ХГО) – вещества или смеси веществ, выделяющие газ в результате химических процессов термического разложения или за счет химических реакций между собой или с другими компонентами композиции; ХГО являются преимущественно твердыми веществами.

Физические газообразователи (ФГО) – вещества, выделяющие газ в результате физических процессов испарения при нагревании или уменьшении давления; при этом ФГО не претерпевают химических превращений.

Важнейшими характеристиками газообразователей являются:

- газовое число – объем газа (в миллилитрах или кубических сантиметрах), выделяющийся при термическом разложении одного грамма газообразователя;
- начальная температура разложения твердых и кипения жидких газообразователей;
- температурный интервал максимальной скорости разложения (кипения);
- скорость газовыделения;
- давление, создаваемое газом.

Химические газообразователи. Химические газообразователи должны удовлетворять определенным требованиям:

- температура разложения ХГО должна быть близка температуре плавления вспениваемого полимера, т. е. лежать в области температур переработки полимера;
- термическое разложение ХГО должно происходить в узком интервале температур и не сопровождаться выделением большого количества тепла во избежание деструкции полимера;
- скорость выделения газа должна быть достаточно высокой и поддаваться регулированию;
- негазообразные продукты разложения не должны влиять на свойства полимера, вызывать коррозию машин или формующего инструмента, должны быть нетоксичными, не должны иметь неприятный запах;
- ХГО и образующийся газ должны легко смешиваться и диспергироваться в полимерной композиции;
- ХГО должны быть устойчивыми при хранении и транспортировании, иметь низкую стоимость.

В качестве ХГО применяются как неорганические, так и органические соединения.

Неорганические газообразователи. Из этой группы наибольшее применение получили карбонаты и гидрокарбонаты аммония и натрия.

Термическая диссоциация карбоната аммония происходит при 30–40°C, гидрокарбонат аммония разлагается при 60°C.

Соединения аммония – активные газообразователи, разлагающиеся с высокой скоростью с образованием значительного количества газа, вследствие чего во вспениваемом материале возникает крупноячеистая структура. Карбонаты и гидрокарбонаты натрия являются менее активными газообразователями. Учитывая особенности разложения соединений аммония и натрия, на практике применяют смеси карбонатов аммония с гидрокарбонатом натрия. В этом случае не происходит слишком быстрого разложения газообразователей, что позволяет получать пенопласты с равномерной пористой структурой.

Органические газообразователи. Преимущества газообразователей этого типа заключаются, во-первых, в необратимом характере реакций газообразователя; во-вторых, в возможности применения соединений с температурой максимального газовыделения, приближающейся к температуре текучести вспениваемых полимеров; в-третьих, в возможности равномерного смешения газообразователей с компонентами композиции.

Недостатками этих газообразователей являются возможность пластифицирования полимера негазообразными продуктами их термического разложения, снижение теплостойкости, в ряде случаев токсичность и довольно высокая стоимость.

В качестве органических газообразователей наибольшее применение нашли соединения следующих классов: азо- и diaзосоединения, N-нитрозосоединения, сульфогидразиды, азиды, триазины, триазолы и тетразолы, сульфонилсемикарбазиды, производные карбамида, производные гуанидина, сложные эфиры.

В промышленности чаще всего применяются азо- и diaзосоединения, из которых наибольшее практическое значение имеют азодинитрилы, азодикарбонамид и диазоаминобензол.

Физические газообразователи. К физическим газообразователям относятся низкокипящие летучие жидкости – углеводороды, галогенированные углеводороды, низкокипящие спирты, простые эфиры, кетоны. Физические газообразователи должны удовлетворять следующим требованиям:

- в жидком состоянии не влиять на свойства полимера и других компонентов композиции;
- легко растворяться в расплаве полимера;
- в газообразной форме быть термостойкими, химически инертными и иметь более низкую скорость диффузии в полимере по сравнению с воздухом;

- иметь высокую летучесть при нагревании;
- не оказывать корродирующего действия на оборудование;
- быть негорючими, нетоксичными, без запаха;
- быть экономически доступными.

Важнейшим достоинством полимеров является их способность к пленкообразованию.

К полимерным пленкам относят листовой или рулонный материал, т. е. сплошные слои полимеров толщиной до 0,2–0,3 мм и шириной более 100 мм. Узкие пленки называют лентами. Такое определение является достаточно формальным. Практически термин «пленки» установился для тонких листовых материалов такой толщины, при которой сохраняется их гибкость. Пленки характеризует малая толщина (и, следовательно, малая масса) при большой площади поверхности.

Способность полимеров к пленкообразованию – специфическое отличие полимеров от низкомолекулярных веществ. Эта характерная особенность полимеров как материи обусловлена строением их молекул, а именно чрезвычайно большой их длиной, в тысячи раз превышающей поперечный размер. Анизотропией формы и гибкостью макромолекул полимеров обуславливается возможность возникновения в процессе пленкообразования разнообразных структурных образований, предопределяющих комплекс физико-механических свойств пленок.

Основные виды полимерных пленок

Полимерные пленки производят из природных, искусственных и синтетических полимеров. Природные пленки изготавливаются из белков, натурального каучука, целлюлозы и некоторых других природных полимеров. Наибольшее распространение в этой группе получили гидратцеллюлозные пленки, из них широко используется в упаковке целлофан.

Искусственные пленки изготавливаются из искусственных полимеров – продуктов химической модификации природных полимеров. Это пленки, полученные на основе простых и сложных эфиров целлюлозы: ацетата целлюлозы, ацетобутирата целлюлозы, ацетопропионата целлюлозы, нитрата целлюлозы и этилцеллюлозы. К этой группе относятся и пленки из натурального или синтетического изопренового каучука, предварительно подвергнутого гидрохлорированию (гидрохлоридкаучуковые пленки).

Пленки на основе синтетических полимеров составляют самую обширную группу, и подавляющее их большинство – пленки на основе термопластов.

Основные способы производства полимерных пленок

От способа производства полимерных пленок зависят многие их свойства, в особенности физико-механические, технологические, а также экономические показатели. Как правило, для каждого полимера оптимальным и наиболее часто применяемым на практике является какой-либо один метод получения пленки, но в ряде случаев встречаются и несколько методов. Более того, и в одинаковых методах получения пленки могут быть использованы различные дополнительные операции, оснащение и приспособления в зависимости от свойств полимера и специфических особенностей назначения продукции.

Существуют следующие промышленные методы изготовления полимерных пленок: экструзия расплава полимера; полив раствора полимера или олигомера на полированную металлическую или другую поверхность (в некоторых случаях раствор полимера подают в осадительную ванну); полив дисперсий полимера на полированную поверхность; каландрование; прессование; строгание заготовок.

Защита атмосферы от вредных выбросов

Загрязнение воздуха причиняет обществу немалый ущерб, вредит здоровью людей, наносит урон земному покрову. Вместе с дымовыми и вентиляционными газами улетают тысячи тонн ценных веществ и материалов.

Газообразные выбросы промышленных предприятий образуют в воздухе аэродисперсные системы, в которых различают твердую или жидкую дисперсную среду. Пылегазовые смеси из частиц диаметром 0,1 мкм называются истинными аэрозолями, содержащие более крупные частицы – аэросуспензиями.

Очистка воздуха от пыли

Образование запыленных потоков может происходить в результате измельчения, просева, транспортировки, хранения, перемешивания, упаковки, сушки, таблетирования, механической обработки изделий и т. д. Пыль представляет собой диспергированные вещества с

размерами частиц от 1 до 500 мкм, она может быть токсична и взрывоопасна, что требует выполнения санитарно-гигиенических мероприятий и соблюдения мер взрывобезопасности. Уменьшить выделение пыли можно увлажнением пылящего вещества, но это не всегда возможно. Поэтому основная задача сводится к максимальной герметизации оборудования и улавливанию пыли в пылеулавливающих устройствах.

Наиболее распространенными пылеулавливающими устройствами являются установки механической очистки, установки мокрой очистки, фильтрующие устройства, электрофильтры.

Выбор типа пылеулавливателя обусловлен концентрацией запыленности газа, степенью дисперсности частиц и требованиями к очистке воздуха.

Наибольшее распространение в промышленной практике получили циклоны. Достоинством циклонов является простота конструкции и низкая стоимость. Принцип работы этих аппаратов основан на действии центробежных сил, возникающих при вращении газового потока.

В технологии газоочистки широко используются приемы фильтрации. Для этого применяют тканевые фильтры – рукавные, мешочные, рамные. Запыленный воздух пропускают через пористые материалы, способные задерживать или осаждать пыль.

Очистка газа может проводиться как сухим, так и мокрым способом. Степень очистки достигает 99,9%.

Очистка воздуха от газообразных примесей

В процессе переработки полимеров может происходить их деструкция, в результате которой образуются газообразные продукты, содержащие различные вредные вещества. Уменьшить выделение вредных веществ в атмосферу можно двумя путями: совершенствованием технологических процессов синтеза и переработки полимеров и использованием более эффективных способов очистки. Например, снижение температуры переработки полимеров на 20–50°С или добавление в их состав нетоксичных пластификаторов, небольших количеств легирующих веществ, микродобавок, которые снижают вязкость расплавов полимеров и температуру перехода в вязкотекучее состояние, существенно уменьшает содержание вредных газообразных веществ.

К основным способам очистки выбросов от газообразных примесей относятся абсорбция жидкостями, адсорбция твердыми поглотителями и каталитическая очистка. Выбор способа очистки зависит от фи-

зико-химических свойств загрязняющего вещества, его агрегатного состояния, концентрации, а также технико-экономических показателей применяемой установки.

Кроме того, выбор способа очистки определяется конкретными условиями производства: количеством газов и их температурой, составом и концентрацией вредных веществ, возможностью рекуперации энергии, степенью очистки воздуха, производственными возможностями, стоимостью способа и т. д. На практике часто используют комбинацию различных методов. Сочетание различных способов очистки в одном газоочистном потоке может быть весьма разнообразным и зависит от конкретных условий.

Защита водоемов от вредных примесей

Промышленные предприятия и коммунальное хозяйство из всего количества забираемой из водоемов воды безвозвратно расходуют около 5–10%, остальное же количество воды сбрасывается обратно в водоемы в загрязненном состоянии. При сбросе в водоемы неочищенных сточных вод нарушается биологическое равновесие.

При переработке пластмасс в изделия вода используется главным образом для охлаждения и нагрева форм, материальных цилиндров, вальцов, как гидравлическая жидкость в прессах и т. д.

Использованная вода обычно не соприкасается с вредными веществами и является условно чистой, но может содержать взвешенные частицы. Поэтому эту воду можно использовать повторно, т. е. применить систему оборотного водоснабжения.

Загрязненные воды перед сбросом в водоемы подвергают очистке. Выбор метода очистки зависит от многих факторов, но прежде всего от физического состояния загрязнителя и его концентрации. Различают механическую, физико-химическую, химическую, биохимическую, термическую очистку.

Сточные воды от производства изделий из пластмасс очищают главным образом механическими методами. Основными процессами механической очистки являются:

- процеживание сточной воды через решетки и сетки для отделения крупных частиц и посторонних предметов;
- улавливание в песколовках тяжелых примесей, проходящих через решетки и сетки;
- отстаивание для удаления нерастворяющихся веществ;
- спуск для шлама.

В отдельных случаях применяют нейтрализацию кислых или щелочных стоков, а также разбавление стоков до предельно допустимых концентраций.

Утилизация и обезвреживание твердых отходов

При переработке пластмасс накапливаются твердые отходы, которые необходимо утилизировать или обезвреживать. Для этого применяются в основном повторная переработка отходов или использование их в различных композициях, термическое разложение с получением целевых продуктов, термическое обезвреживание с регенерацией выделяемой теплоты.

При выборе метода утилизации отходов необходим комплексный подход к решению вопроса с учетом технико-экономических, социальных и экологических факторов.

Использование отходов реактопластов затруднено, так как в процессе переработки они утрачивают свою способность к размягчению и растворению. Поэтому они обычно подвергаются термическому обезвреживанию с использованием тепла продуктов горения. Сжигание проводят при 1000°C в присутствии кислорода воздуха. В этих условиях органическая часть отходов сгорает полностью с образованием диоксида углерода и паров воды. Горячие газы направляются в дальнейшем в котел-утилизатор для нагрева воды, используемой для различных производственных нужд, а затем через дымовую трубу выбрасываются в атмосферу. Несмотря на большое внимание, уделяемое методам утилизации и обезвреживания отходов пластмасс, до настоящего времени еще велика доля отходов, которые вывозят на свалки. Свалки отходов пластмасс являются серьезным источником загрязнений почв и почвенных вод. В настоящее время разработаны методы закрытого захоронения отходов (покрытие их сверху землей). Разработаны также специальные добавки для разрыхления почвы, которые вводятся вместе с отходами при захоронении. Захоронение отходов производят на специальных полигонах, площадь которых определяется расчетным сроком их эксплуатации (не менее 25 лет).

3. КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ И УКАЗАНИЯ ПО ИХ ВЫПОЛНЕНИЮ

При изучении курса «Технология и оборудование синтеза и переработки полимеров» студент выполняет контрольную работу.

Вопросы к контрольной работе

1. Групповая классификация полимерных материалов.
2. Классификация полимерных материалов по поведению при нагревании.
3. Классификация полимерных материалов по способу синтеза.
4. Классификация полимерных материалов по особенностям химизма процесса полимеризации.
5. Методы получения синтетических полимеров.
6. Особые свойства высокомолекулярных соединений. Преимущества и недостатки пластмасс.
7. Состав пластических масс: наполнители, пластификаторы, стабилизаторы, смазывающие вещества, красители, прочие добавки.
8. Механические свойства и химическая стойкость пластмасс. Теплофизические, электрические и оптические свойства пластмасс.
9. Технологические свойства термопластов.
10. Производство полиэтилена низкой плотности.
11. Производство полиэтилена высокой плотности.
12. Производство полиэтилена высокой плотности при среднем давлении.
13. Производство полипропилена.
14. Завершающая обработка полиолефинов.
15. Поливинилхлорид, полистирол.
16. Политетрафторэтилен, полиакрилаты.
17. Простые и сложные полиэфиры.
18. Полиэтилентерефталат, полиамид.
19. Полиуретан, этрол.
20. Общие сведения о процессах вальцевания и каландрования.
21. Валковое оборудование.
22. Экструзия термопластов. Общие сведения.
23. Экструдеры.

24. Переработка термопластов методом литья под давлением.
25. Литьевые машины и литьевые формы.
26. Технологический процесс литья под давлением.
27. Переработка отходов термопластов.
28. Особенности переработки реактопластов.
29. Технологические свойства реактопластов.
30. Фенолоальдегидные олигомеры.
31. Фенопласты.
32. Пресс-порошки.
33. Волокнистые материалы.
34. Слоистые пластики.
35. Аминоальдегидные олигомеры.
36. Карбамидоформальдегидные олигомеры.
37. Меламиноформальдегидные олигомеры.
38. Аминопласты.
39. Сложные полиэфиры.
40. Глифталевые смолы.
41. Пентафталевые смолы.
42. Полиэтиленгликольмалеинаты.
43. Полиэфиракрилаты.
44. Премиксы.
45. Препреги.
46. Эпоксидные полимеры.
47. Кремнийорганические полимеры.
48. Полиимиды.
49. Прессование реактопластов.
50. Литье под давлением реактопластов.
51. Таблеточные машины.
52. Прессы, генераторы токов высокой частоты.
53. Червячные пластикаторы.
54. Технологический процесс прессования реактопластов.
55. Общие сведения об армированных полимерных материалах.
56. Компоненты композитов.
57. Технология изготовления слоистых пластиков.
58. Свойства и области применения армированных полимерных материалов.
59. Общие сведения о пенопластах.
60. Методы создания в полимерах газовой фазы.
61. Получение пенопластов с помощью вспенивания.
62. Получение пенопластов без вспенивания.

63. Газообразователи.
64. Прессовый метод получения пенопластов.
65. Беспрессовый метод получения пенопластов.
66. Литье пеноизделий под давлением.
67. Приготовление пенообразующих литевых композиций.
68. Особенности технологии литья изделий из вспененных термопластов при низком давлении.
69. Особенности технологии литья изделий из вспененных термопластов при среднем давлении.
70. Особенности технологии литья изделий из вспененных термопластов при высоком давлении.
71. Экструзия пеноизделий.
72. Получение пеноизделий методом заливки.
73. Основные виды полимерных пленок.
74. Основные способы производства полимерных пленок.
75. Рукавные пленки.
76. Производство пленок экструзией через плоскую щель с охлаждением на барабанах.
77. Производство пленки методом полива раствора полимера или олигомера.
78. Производство пленки методом полива дисперсии полимера на полированную поверхность.
79. Каландровый метод производства пленки.
80. Натуральный каучук.
81. Каучуки общего назначения (изопреновый каучук, бутадиеновый каучук, бутадиенстирольный каучук).
82. Каучуки специального назначения (бутадиеннитрильный каучук, хлоропреновый каучук).
83. Каучуки специального назначения (этиленпропиленовый каучук, бутилкаучук).
84. Каучуки специального назначения (фторкаучук).
85. Каучуки специального назначения (акрилатный каучук, гидрированный бутадиеннитрильный каучук).
86. Каучуки специального назначения (силоксановый каучук, хлорсульфополиэтилен).
87. Уретановый каучук.
88. Термоэластопласты.
89. Вулканизирующие вещества.
90. Ускорители вулканизации.
91. Активаторы вулканизации.

92. Противостарители для эластомерных композиций.
93. Пластификаторы для эластомерных композиций.
94. Наполнители активные и неактивные для эластомеров.
95. Приготовление резиновых смесей (смешение).
96. Смешение на вальцах при изготовлении резиновых смесей.

Смешение в резиносмесителях.

97. Смешение в смесителях непрерывного и периодического действия.

98. Каландрование.

99. Шприцевание.

100. Вулканизация в прессах.

101. Изготовление резиновых смесей методом литья под давлением.

102. Производство резиновых изделий методом реакционного формования.

103. Классификация синтетических волокон.

104. Основные отличия в методах производства гетеро- и карбоцепных волокон.

105. Производство полиамидных волокон. Свойства полиамидных волокон.

106. Производство полиэфирных волокон. Свойства полиэфирных волокон.

107. Производство полиакрилонитрильных волокон. Свойства полиакрилонитрильных волокон.

108. Полиолефиновые волокна. Производство полиэтиленовых волокон. Производство полипропиленовых волокон.

109. Получение волокна тефлон. Получение волокна фторлон.

110. Очистка воздуха от газообразных примесей.

111. Защита водоемов от вредных выбросов.

112. Утилизация и обезвреживание твердых отходов.

Ответы на вопросы должны быть конкретными, четкими, иллюстрироваться схемами. В конце работы необходимо представить список используемой литературы.

При выполнении контрольной работы студент должен ответить на четыре вопроса. Номера вопросов выбираются из нижеприведенной таблицы по первой букве фамилии студента, а если в группе есть однофамильцы, то по первой букве имени студента.

Например, Николаев при выполнении контрольной работы отвечает на вопросы: 13, 41, 69, 97, но в группе обучаются два студента по фамилии Иванов – Иванов Тимофей и Иванов Федор. Иванов Тимофей отвечает на вопросы: 18, 46, 74, 102, а Иванов Федор – на вопросы: 20, 48, 76, 104.

Первая буква фамилии (имени)	Номера вопросов			
А	1	29	57	85
Б	2	30	58	86
В	3	31	59	87
Г	4	32	60	88
Д	5	33	61	89
Е	6	34	62	90
Ж	7	35	63	91
З	8	36	64	92
И	9	37	65	93
К	10	38	66	94
Л	11	39	67	95
М	12	40	68	96
Н	13	41	69	97
О	14	42	70	98
П	15	43	71	99
Р	16	44	72	100
С	17	45	73	101
Т	18	46	74	102
У	19	47	75	103
Ф	20	48	76	104
Х	21	49	77	105
Ц	22	50	78	106
Ч	23	51	79	107
Ш	24	52	80	108
Щ	25	53	81	109
Э	26	54	82	110
Ю	27	55	83	111
Я	28	56	84	112

ЛИТЕРАТУРА

Основная

1. Киреев, В. В. Высокомолекулярные соединения / В. В. Киреев. – М.: Высшая школа, 1992.
2. Мардыкин, В. П. Синтез полимеров / В. П. Мардыкин. – Минск: БГУ, 1971.
3. Бортников, В. Г. Основы технологии переработки пластических масс / В. Г. Бортников. – Л.: Химия, 1983.
4. Швецов, Г. А. Технология переработки пластических масс / Г. А. Швецов, Д. У. Алимова, М. Д. Барышникова. – М.: Химия, 1988.
5. Корнев, А. Е. Технология эластомерных материалов / А. Е. Корнев, А. М. Буканов, И. Н. Шевердяев. – М.: ЭКСИМ, 2000.
6. Кошелев, Ф. Ф. Общая технология резины / Ф. Ф. Кошелев, А. Е. Корнев, А. М. Буканов. – М.: Химия, 1978.
7. Козулин, Н. А. Примеры и задачи по курсу оборудования заводов химической промышленности / Н. А. Козулин, В. И. Соколов, А. Я. Шапиро. – М.: Машиностроение, 1966.

Дополнительная

8. Кучерявая, С. К. Пластические массы / С. К. Кучерявая. – Минск: Технопринт. 2003.
9. Роговин, З. А. Основы химии и технологии химических волокон: в 2 т. / З. А. Роговин. – М.; Л.: Химия, 1965. – Т. 2: Производство синтетических волокон.
10. Догадкин, Б. А. Химия эластомеров / Б. А. Догадкин, А. А. Донцов, В. А. Шершнева. – М.: Химия, 1981.
11. Химия и физика полимеров. Лабораторные работы по одноименному курсу: в 3 ч. – Минск, 1993. – 1 ч.
12. Расчеты химико-технологических процессов / под ред. проф. И. П. Мухлинова. – Л.: Химия, 1982.
13. Гринберг, Я. И. Проектирование химических производств / Я. И. Гринберг. – М.: Химия, 1970.

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	3
1. Программа курса	5
2. Методические указания	7
3. Контрольные задания и указания по их выполнению	32
Литература	37

**ТЕХНОЛОГИЯ И ОБОРУДОВАНИЕ
СИНТЕЗА И ПЕРЕРАБОТКИ
ПОЛИМЕРОВ**

Составитель **Долинская** Раиса Моисеевна

Редактор *О. А. Семенец*
Компьютерная верстка *О. А. Семенец*
Корректор *О. А. Семенец*

Издатель:

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.