

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации  
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
**«АМУРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»**  
(ФГБОУ ВО «АмГУ»)

**ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛИМЕРОВ**

**сборник учебно-методических материалов**

для направления подготовки 18.04.01 – Химическая технология

Благовещенск, 2023

*Печатается по решению  
редакционно-издательского совета  
инженерно-физического факультета  
Амурского государственного  
университета*

*Составитель: Т.А. Родина*

Химия и технология полимеров: сборник учебно-методических материалов для направления подготовки 18.04.01. – Благовещенск: Амурский гос. ун-т, 2023.

Рассмотрен на заседании кафедры химии и химической технологии 01.09.2023, протокол № 1.

© Амурский государственный университет, 2023

© Кафедра химии и химической технологии, 2023

© Т.А. Родина, составление

## СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	4
Краткое содержание теоретического материала.....	5
Методические рекомендации к лабораторным занятиям.....	49
Методические рекомендации к практическим занятиям.....	54
Методические указания для самостоятельной работы.....	62

## ВВЕДЕНИЕ

Целью изучения дисциплины является формирование и закрепление знаний о полимерных соединениях, их свойствах, реакционной способности и способах применения, технологии производства базовых полимеров для решения теоретических и прикладных задач профессиональной деятельности.

Задачами дисциплины являются:

- овладение знаниями о месте и роли полимерных материалов в развитии науки, техники и технологии;
- формирование представлений о классификации полимеров, их строении, особенностях свойств полимеров по сравнению с низкомолекулярными веществами;
- изучение теоретических основ синтеза полимеров, механизмов и условий протекания процессов;
- формирование теоретических и практических знаний в области технологий промышленного производства высокомолекулярных соединений;
- формирование способности использовать полученные знания для решения прикладных задач учебной и профессиональной деятельности.

В процессе освоения дисциплины студент формирует и демонстрирует следующие общекультурные и профессиональные компетенции:

способен управлять качеством производимой продукции (ПК-2).

Индикаторы достижения компетенции:

ИД-1<sub>ПК-2</sub> Знает методы аналитического контроля процессов нефтепереработки, передовой и зарубежный опыт в этой области; лабораторное оборудование, контрольно-измерительную аппаратуру и правила ее эксплуатации; технологические процессы, режимы производства продукции организации

ИД-2<sub>ПК-2</sub> Умеет применять стандартные методы контроля качества производимой продукции и используемого оборудования; разрабатывать новые виды продукции

ИД-3<sub>ПК-2</sub> Владеет навыками организация проведения лабораторных анализов в соответствии с существующими стандартами для определения физико-химической характеристики качества продукции

В результате освоения дисциплины обучающийся должен демонстрировать следующие результаты образования:

- 1) Знает основные понятия химии ВМС, классификацию полимеров, их химические свойства, характеристику важнейших представителей, теоретические основы процессов полимеризации и поликонденсации, методы синтеза полимеров, факторы, влияющие на направление и скорость процессов, особенности проведения процессов в растворе и расплаве, принципы синтеза полимеров стереорегулярного строения, современные технологии получения базовых полимеров, условия протекания технологических процессов, типы реакторов.
- 2) Умеет характеризовать физико-механические свойства полимеров в зависимости от пространственного строения молекул, фазового и физического состояния полимеров, проводить экспериментальные работы по получению высокомолекулярных соединений, планировать синтез, применять приемы безопасной работы, проводить технологические расчеты процессов синтеза полимеров, решать прикладные задачи в области профессиональной деятельности.
- 3) Владеет современной химической научной терминологией, навыками составления химических формул, уравнений реакций, выполнения расчетов при осуществлении синтезов высокомолекулярных веществ, физико-химическими методами их идентификации, навыками управления и прогнозирования влияния параметров процесса на синтез, структуру, свойства полимеров.

## КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА

### Основные понятия химии ВМС

Предмет и задачи науки о высокомолекулярных соединениях. Место науки о полимерах как самостоятельной области знания среди других фундаментальных химических наук; ее роль в научно–техническом прогрессе и основные исторические этапы развития. Основные понятия: полимер, олигомер, макромолекула, элементарное звено, степень полимеризации. Роль полимеров в живой природе и их значение как промышленных материалов (пластмассы, каучуки, волокна и пленки, покрытия). Важнейшие свойства полимерных веществ, обусловленные большими размерами и цепным строением молекул, которые определяют их практическую ценность как особого рода материалов и их биологическое значение. Полимерное состояние как особая форма существования вещества.

Высокомолекулярные соединения могут быть природными или синтетическими. К числу природных относятся белки, полисахариды, природные смолы, натуральный каучук и т. п., а к числу синтетических – полиэтилен, полистирол, полиамиды, фенольные смолы и т. п. Высокомолекулярные соединения состоят из больших молекул, молекулярная масса которых превышает несколько тысяч, а иногда может достигать многих миллионов.

Молекулы таких соединений состоят из комбинаций малых молекул одинакового или разного химического строения. Соединяясь между собой силами главных валентностей (химическими связями), малые молекулы образуют высокомолекулярное вещество. В большинстве случаев высокомолекулярные соединения являются полимерами – веществами, молекулы которых состоят из многократно повторяющихся структурных единиц.

Высокомолекулярные соединения (ВМС) – вещества, состоящие из молекул больших размеров, большой молекулярной массы. Полимер – это высокомолекулярное соединение, молекулы которого (макромолекулы) состоят из большого числа одинаковых повторяющихся группировок. Более точное определение термина «полимер» дано Комиссией по номенклатуре полимеров Международного союза теоретической и прикладной химии (ИЮПАК).

Вещество, состоящее из молекул, характеризующихся многократным повторением одного или более типов атомов или групп атомов (составных звеньев), соединенных между собой в количестве, достаточном для проявления комплекса свойств, который остается практически неизменным при добавлении или удалении одного или нескольких составных звеньев.

Слово полимер буквально означает «много частей (сегментов)». В отличие от простых (низкомолекулярных) веществ, состоящих из молекул, полимеры и олигомеры построены из протяженных цепочек атомов – макромолекул.

Полимеры – неорганические и органические, аморфные и кристаллические вещества, состоящие из повторяющихся «мономерных звеньев», соединенных в длинные макромолекулы молекулярной массой от нескольких тысяч до нескольких миллионов химическими или координационными связями.

Олигомер – вещество, состоящее из молекул, содержащих некоторое количество одного или более типов атомов или групп атомов (звеньев), соединенных повторяющимся образом друг с другом. Физические свойства олигомера изменяются при добавлении или удалении одного или нескольких составных звеньев его молекулы.

В одну молекулу полимера может входить одна, две, а иногда три и более повторяющиеся структурные единицы. Некоторые природные полимеры проявляют биологическую активность и называются биополимерами. Широкий интерес к полимерам, многочисленные научные труды, посвященные им, большой объем промышленного производства синтетических полимеров обусловлены в первую очередь уникальным комплексом их физико-механических свойств. Поэтому в науке о полимерах

тесно переплетаются законы химии, физики и механики. Наряду с химией получения полимеров, разрабатывающей методы синтеза новых полимерных молекул, существуют и быстро развиваются физика и механика полимеров, а также раздел химии полимеров, посвященный закономерностям химических превращений макромолекул, или химической модификации полимеров. Изучаются механизмы и скорости образования полимеров, их структура и свойства в твердой фазе, в растворах, расплавах, а также изменение свойств в условиях эксплуатации, разрабатываются методы переработки сырья в полимерные материалы и изготовления изделий из них. Для получения синтетических полимерных материалов, обладающих заданными свойствами, необходимы научно обоснованные методы их переработки, т. е. методы формирования оптимальных структур молекул, обеспечивающих повышенную прочность, низкую хрупкость, высокую эластичность полимеров. Для увеличения срока службы полимерных материалов в них вводят специальные добавки, повышающие теплостойкость, динамическую выносливость и другие важные свойства. При изготовлении изделий из полимерных материалов большое значение имеют выбор и реализация оптимальной конструкции изделия, которая наиболее целесообразно учитывает специфику материала. Значение полимеров в жизни современного общества огромно, и рост производства и потребления полимеров – одно из генеральных направлений развития экономики. Трудно назвать какую-либо отрасль промышленности и транспорта, культуры и быта, сельского хозяйства и медицины, оборонной и космической техники, где можно было бы обходиться без полимеров, которые выступают как совершенно новые материалы с неизвестными ранее свойствами. В последнее время темпы роста производства полимерных материалов непрерывно увеличиваются. Это касается таких полимеров, как полиэтилен, полипропилен, фенопласты, поливинилхлорид, полистирол, полиэферы, полиамиды. Растет также экономическая эффективность их производства и применения.

С ростом производства и потребления полимеров одновременно возникает задача рационального использования и уничтожения отслуживших полимерных изделий. Эта проблема включает как изыскание вторичного сырья для полимерной и других отраслей промышленности, так и защиту природы от накапливающихся отработанных полимерных материалов. Широкое проникновение полимеров в быт, в легкую и пищевую промышленность имеет следствием накопление отходов, которые зачастую просто выбрасывают, и тем самым создается угроза засорения окружающей среды. Потребитель не всегда знает свойства полимерных материалов, поэтому задача специалистов в области физики, химии и технологии полимеров и полимерных материалов параллельно с их созданием решать и проблемы, связанные с рациональной утилизацией отработанных изделий.

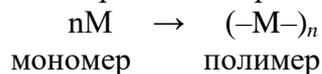
Первоначально человек потреблял только натуральные высокомолекулярные продукты. История развития химической обработки (модификации) природных полимеров начинается с синтеза нитроцеллюлозы в 70-е годы XIX в., а в конце века – важного продукта химической модификации целлюлозы – ацетата. Первые синтетические полимеры типа фенолформальдегидных смол были получены в начале XX в., а начиная с 30-х годов начал осуществляться в промышленности синтез полимеров методом поликонденсации и полимеризации диеновых и виниловых мономеров, пик развития которого приходится на 40-е годы. В 50-х годах получены стереорегулярные полимеры и разработаны промышленные методы производства пластиков на основе этилена и пропилена, а на основе изопрена и бутадиена – эластомеров с регулярной и контролируемой структурой и свойствами. В 60–70-е годы нашли широкое применение так называемые композиционные материалы на основе пластмасс и синтетических смол и продолжалось совершенствование технологии композиционных материалов.

Полимеры образуются из мономеров в результате реакций полимеризации или поликонденсации. Мономеры, принадлежащие в основном к группе органических веществ массового производства, в настоящее время обычно получают из нефтехимического сырья

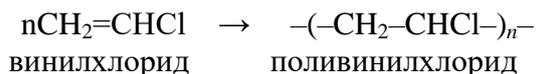
(сырой нефти или газа).

Для большинства полимеров повторяющимся элементом (мономерным звеном) – (М) – является небольшая группа атомов. Мономеры – вещества с неустойчивыми кратными связями, при «раскрытии» которых образуются полимеры. Молекулярная масса полимера определяется как произведение молекулярной массы повторяющегося звена на степень полимеризации:  $M_n = M \cdot n$ , где  $n$  – степень полимеризации. Макромолекула представляет собой молекулу низкомолекулярного аналога – мономера, соединенного с другими такими же молекулами  $n$  раз простыми химическими связями.

Схематически получение полимера можно представить в виде:



Пример:



Термин полимер используется, если число мономерных звеньев  $n$  достаточно велико:  $n > 100$ . Для большинства реальных полимеров  $n = 10^3-10^4$ . Если  $n = 10-100$ , такие вещества называют олигомерами. Они занимают промежуточное положение по физическим и химическим свойствам между полимерами и низкомолекулярными веществами.

Элементарное звено – повторяющаяся группа атомов, входящих в состав цепи молекулы олигомера или полимера.

Степень (коэффициент) полимеризации молекулы полимера – количество повторяющихся элементарных звеньев.

### **Классификации полимеров и их важнейшие представители**

Классификации полимеров: в зависимости от происхождения, химического состава, строение звеньев и основной цепи, геометрической формы макромолекул и др. Природные и синтетические полимеры. Органические (элементорганические) и неорганические полимеры. Линейные, разветвленные и слитные полимеры. Гомополимеры, сополимеры, блоксополимеры, привитые сополимеры. Гомоцепные и гетероцепные полимеры. Элементогомоцепные полимеры. Карбогомоцепные полимеры. Карбогетероцепные полимеры. Элементогетероцепные полимеры.

В настоящее время известно огромное количество полимеров. Их можно классифицировать с точки зрения пространственного положения атомов в макромолекуле, химического состава макромолекул, а также по источникам происхождения. Основную массу полимеров составляют органические полимеры, однако известно большое число неорганических и элементорганических полимеров.

Большие размеры макромолекул полимеров обусловили важную особенность их в сравнении с низкомолекулярными веществами той же химической природы. Огромная макромолекула полимера может быть линейной и разветвленной, т. е. иметь боковые ответвления от основной цепи. Физические и механические свойства полимеров, состоящих из линейных макромолекул, сильно отличаются от свойств полимеров, состоящих из разветвленных макромолекул (например, полиэтилен высокой плотности и полиэтилен низкой плотности). Разветвленность макромолекул – важнейший показатель их структуры. Разветвленность макромолекул характеризуют разными способами, один из которых – по числу разветвлений макромолекул на 1000 атомов С. Так, если полиэтилен содержит 20–40 разветвлений на 1000 атомов С, то это уже сильно нарушает его регулярность, затрудняет кристаллизацию, снижает жесткость. Это полиэтилен низкой плотности (ПЭНП). Если же в молекуле полиэтилена только 5–15 разветвлений на 1000 атомов С, то больше его склонность к кристаллизации, а также больше жесткость полимера. Это уже полиэтилен высокой плотности (ПЭВП).

Несколько макромолекул полимера могут быть соединены между собой

химическими связями, что обуславливает еще большее отличие их свойств. Это так называемые сшитые, или сетчатые, полимеры (например, резина из каучука). В соответствии с формой и строением молекул полимеры называют линейными, разветвленными и сетчатыми.

По химическому строению основной цепи полимеры классифицируют следующим образом. Полимер называют органическим, если цепь его макромолекулы состоит из атомов углерода; элементарноорганическим, если цепь составлена атомами кремния, фосфора и другими, к которым присоединены углеродные атомы или группы; неорганическим, если в цепи и в боковых группах атомы углерода отсутствуют. Наиболее широко распространены и более полно изучены органические полимеры, которые в свою очередь классифицируются по типу мономера, из которого они получаются. Если основная цепь макромолекулы полимера содержит только атомы углерода, то полимер называют карбоцепным. При этом в составе боковых групп могут находиться атомы водорода, кислорода, азота, серы. Если основная цепь полимера состоит из атомов углерода и кислорода, углерода и азота, углерода и серы, то такой полимер называют гетероцепным.

Названия карбо- и гетероцепных полимеров образуются на основе химических классов и названий мономеров, из которых состоят эти полимеры. Например, для полимеров, образованных соответствующими углеводородами, названия образуются с помощью присоединения слова «поли»: полиэтилен, полипропилен, полиизобутилен, полиизопрен, полибутадиен и др.; названия хлорпроизводных полимеров: поливинилхлорид, полихлоропрен и др.; названия производных от эфиров: поливинилацетат, полиметилакрилат и др. Если функциональные группы с атомами галогенов, кислорода, азота, серы содержатся в боковых ответвлениях, а не в основной цепи, то полимер относится к карбоцепным. У гетероцепных полимеров гетероатом (O, N, S) входит в основную цепь. Это полиэфиры, полиамиды, полисульфиды, полиэтилентетрафталат, поликапрамид и др.

Если в полимере содержатся мономеры только одного вида, то такой полимер называется гомополимером. Если полимер содержит в основной цепи молекулы двух или более двух разных мономеров, то он является сополимером и название его образуют обычно из названий этих мономеров (например, бутадиен-стирольный сополимер). Строение сополимеров более сложное, чем полимеров, состоящих из одного мономера (гомополимеров). Так, если звенья двух мономеров соединены в макромолекуле беспорядочно, то такой сополимер называется статистическим. При правильном чередовании звеньев мономеров в цепи макромолекулы говорят о чередующемся регулярном сополимере. При достаточно большой протяженности участка, состоящего из одного мономера (он составляет, как говорят, блок данного мономера), сополимер называют блок-сополимером. Если блоки одного из мономеров присоединены к основной цепи макромолекулы, составленной из звеньев другого мономера, в виде больших боковых ответвлений (т. е. образуется разветвленная макромолекула), то сополимер называется привитым. Звенья одинаковых или разных мономеров в молекуле могут соединяться регулярно (конец одного звена – начало другого звена) или нерегулярно (конец одного звена – конец другого звена, начало другого звена – начало третьего звена и т. д.), а заместители в боковых группах могут иметь еще регулярное или нерегулярное пространственное расположение.

Полимеры могут быть природного, синтетического и искусственного происхождения.

Среди природных полимеров наибольшее значение для промышленного и бытового использования имеют природные волокна и натуральный каучук. Различают природные волокна растительного (хлопок, лен, джут) и животного происхождения (шерсть, шелк). Главным образом они используются для изготовления текстильных изделий. Вытяжка, кручение, а также ткачество или вязание нитей способствуют сцеплению волокон и созданию воздушных прослоек между ними, являющихся причиной низкой

теплопроводности тканей. В основе природных растительных волокон лежит целлюлоза. В основе волокон животного происхождения лежат белки. Белок шерсти называют кератином; белок кожи – коллагеном; шелк состоит из смеси двух белков: фиброина и серицина. В отличие от кератина, они не содержат серы. Из кожи и костей животных в промышленности получают желатину, представляющую собой смесь белковых веществ. Натуральный каучук получают из сока бразильской гевеи (латекса), который представляет вязкую жидкость, содержащую каучук в виде суспензии.

Среди искусственных полимеров наибольшее значение для текстильной промышленности имеют искусственные волокна: вискозные и ацетатные. Их получают из природных полимеров (древесная или хлопковая целлюлоза) путем химической переработки.

Класс синтетических полимеров в настоящее время является наиболее многочисленным благодаря успехам химии высокомолекулярных соединений. Источником мономеров, используемых для получения синтетических полимеров, являются, главным образом, углеводороды, производимые из нефти, природного газа и каменного угля.

### **Физико-механические свойства полимеров**

Структура и физические состояния полимеров. Структура макромолекул. Конформационная изомерия и конформация макромолекулы. Характеристики, связанные с конформационным состоянием цепи. Стереорегулярные макромолекулы. Условия проявления оптической активности. Статистика свободно-сочлененной цепи. Поворотные изомеры и гибкость реальных цепей. Количественные характеристики гибкости (жесткости). Связь гибкости (жесткости) макромолекул с их химическим строением: факторы, влияющие на гибкость реальных цепей. Упорядоченные конформации изолированных макромолекул.

Структура и надмолекулярная организация аморфных полимеров. Условия необходимые для кристаллизации полимеров. Температурные кристаллизации и температурные плавления. Структура и надмолекулярная организация кристаллических полимеров. Различие и сходство в структурной организации кристаллических и аморфных полимеров. Высокоэластическое состояние. Термодинамика и молекулярный механизм высокоэластических деформаций. Нижний предел молекулярных масс, необходимых для проявления высокоэластичности. Переход в стеклообразное состояние. Стеклообразное состояние. Вязко-текучее состояние. Формование изделий из полимеров на режиме течения. Механизм разрушения полимеров. Долговечность полимеров. Композиционные полимерные материалы. Армированные материалы. Наполненные полимеры.

Соединение большого числа малых молекул в результате химической реакции в длинную цепную молекулу полимера приводит к возникновению у последнего целого комплекса новых физико-механических свойств – упругости, эластичности, способности к пленко- и волокнообразованию. Наличие длинных цепных молекул, имеющих химические, т. е. прочные, связи вдоль цепи, и физические, т. е. слабые, связи между цепями, является наиболее характерным признаком полимеров. Большая молекула полимера обладает определенной гибкостью.

Цепная молекула полимера называется макромолекулой. Составляющие ее низкомолекулярные повторяющиеся структурные единицы, или звенья, образованы низкомолекулярными веществами, способными к многократному соединению друг с другом в результате химической реакции синтеза. Эти вещества называют мономерами, а их соединение в макромолекулу полимера происходит в результате химических реакций, протекающих по законам цепных или ступенчатых процессов. Очевидно, что степень полимеризации, т. е. число мономерных звеньев в одной макромолекуле, определяет молекулярную массу полимера, которая составляет десятки, сотни тысяч, а иногда и миллионы углеродных единиц.

В процессе синтеза полимера, когда степень полимеризации  $n$  велика, практически невозможно получить совершенно одинаковые по размеру макромолекулы. Молекулярная масса полимеров является величиной усредненной по отношению к молекулярным массам отдельных макромолекул. В этом одно из принципиальных отличий полимера от низкомолекулярного вещества, так как последнее характеризуется совершенно определенным значением молекулярной массы. Это относится и к природным, и к синтетическим полимерам. Тем не менее, средняя величина молекулярной массы полимера является его характеристикой, поскольку одинаковые по химической природе полимеры различной средней молекулярной массы очень существенно различаются по физическим и механическим свойствам.

В любом образце полимера присутствуют вместе макромолекулы разных размеров, т. е. любой полимер неоднороден по молекулярной массе. Эта полимолекулярность является одним из основных понятий в химии и физике полимеров. Существенные прочностные свойства полимеров проявляются при довольно больших значениях молекулярной массы (5–10 тыс. ед.) и далее возрастают с ее увеличением. Регулирование молекулярной массы полимера в процессе синтеза является, таким образом, важным фактором влияния на его механические свойства. Полимолекулярность, или 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 даже отдельную фракцию нельзя получить с абсолютно одинаковыми по размеру макромолекулами.

Помимо средней молекулярной массы полимер может быть охарактеризован еще типом распределения по молекулярным массам, т. е. по молекулярно-массовому распределению (ММР). ММР полимера оказывает существенное влияние на его физико-механические свойства. 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 низкие прочностные свойства и в целом характеризуются худшими механическими свойствами. Средняя молекулярная масса и молекулярно-массовое распределение являются важными контрольными величинами при получении полимеров с нужными механическими свойствами.

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 числа концевых групп в макромолекулах, измерение осмотического давления раствора. Получаемое при этих измерениях значение среднечисловой молекулярной массы  $\bar{M}_n$  представляет собой суммарную массу всех молекул в образце полимера, отнесенную к одной среднестатистической молекуле:

$$\bar{M}_n = \frac{\sum N_i \cdot M_i}{\sum N_i}$$

где  $i$  изменяется от 1 до  $\infty$ , а  $N_i$  – число молекул с молекулярной массой  $M_i$ .

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  $\bar{M}_w$  представляет собой бой произведение массы всех фракций полимера на молекулярную массу фракции, отнесенное к массе одной фракции:

$$\bar{M}_w = \frac{\sum W_i \cdot M_i}{\sum W_i} = \frac{\sum N_i \cdot M_i^2}{\sum N_i \cdot M_i}$$

где  $W_i$  – масса фракции с молекулярной массой  $M_i$ , т.е.  $W_i = N_i \cdot M_i$ ;  $N_i$  – число молекул с молекулярной массой  $M_i$ .

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

В случае если полимер состоит из одной фракции с очень близкими друг к другу размерами молекул, он называется монодисперсным. Во всех остальных случаях – является полидисперсным.

Структура макромолекулы характеризуется ее конфигурацией и конформацией. Конфигурация – строго определенное пространственное расположение атомов в молекуле, не изменяющееся в процессе теплового движения. Поскольку разные виды конфигураций стабильны во времени и не изменяются в процессе теплового движения, они представляют собой стабильные изомеры макромолекул. В полимерах цис- или транс-расположение атомов характерно для каждого повторяющегося звена, содержащего двойную связь. Это накладывает отпечаток на всю структуру макромолекулы. Примером могут служить макромолекулы натурального каучука и гуттаперчи, химически абсолютно идентичные. Различие в конфигурации определяет и различие в свойствах: гуттаперча – полимер с кристаллической структурой, плавящейся при 50–70 °С, а натуральный каучук – эластомер, сохраняющий эластичность при низких температурах.

Оптические изомеры характеризуются наличием асимметрического атома углерода в молекуле. Структурные превращения обусловлены внутренним вращением отдельных участков цепи макромолекул вокруг простых химических связей. Образующиеся при этом различные устойчивые положения молекул называются поворотными изомерами.

Структура полимеров, как и всякого вещества, определяется двумя факторами: строением молекул (у полимеров – макромолекул) и характером их взаимной укладки в конденсированном состоянии. Способ взаимной укладки (упаковка) молекул определяет тип надмолекулярной структуры.

Структура макромолекул гомополимера характеризуется: а) молекулярной массой, б) распределением по размерам макромолекул, т. е. молекулярно-массовым распределением, в) наличием изомеров. Изомерными являются линейные, разветвленные и сшитые макромолекулы. Обладая примерно одинаковой молекулярной массой, такие макромолекулы с ростом разветвленности становятся все более «компактными», что приводит к существенным изменениям механических свойств. Среди макромолекул существуют цис- и транс-изомеры. Широко представлены среди полимеров стереоизомеры: изотактические, синдиотактические, оптически активные. В отличие от атактических, т. е. нерегулярных, гомополимеров стереорегулярные полимеры обладают способностью к кристаллизации.

Сополимеры характеризуются порядком чередования мономеров (статистические и регулярные), а также порядком чередования блоков, если сополимеры составлены из относительно длинных отрезков гомополимеров. Таковы блок-сополимеры (блоки соединены друг с другом концами) и привитые сополимеры (блоки одного гомополимера присоединены в нескольких местах по длине макромолекулы другого гомополимера). Как блок-сополимеры, так и привитые сополимеры могут быть регулярными или нерегулярными в зависимости от размера и чередований блоков или привитых отрезков цепи.

Надмолекулярная структура – способ укладки макромолекул в конденсированном состоянии определяется их регулярностью. Регулярные макромолекулы кристаллизуются, нерегулярные образуют аморфные системы. Количественными параметрами надмолекулярной структуры кристаллического полимера являются параметры его кристаллической решетки, а также степень кристалличности. Структура аморфного полимера характеризуется ближним порядком в расположении структурных единиц (сегментов) и однозначно охарактеризована быть не может. Косвенными характеристиками аморфной структуры полимера и интенсивности взаимодействия

макромолекул являются его плотность и энергия когезии. Большая длина макромолекулы при возможности вращения частей молекулы вокруг простых связей обуславливает еще один вид изомерии – поворотную изомерию, которая выражается в возникновении различных конформаций. Конформацией макромолекулы называют пространственное расположение атомов или групп атомов в молекуле, которое может меняться под действием теплового движения без разрушения химических связей. Конформационные перестройки происходят и в малых молекулах, где разнообразие поворотных изомеров намного меньше, чем в макромолекулах.

В макромолекулах вращение вокруг каждой простой связи является заторможенным и складывается из ряда колебаний. Вся твенная совокупность перемещений приводит к тому, что макромолекула в результате теплового движения располагается в пространстве не прямолинейно, как жесткий стержень, а криволинейно, причем искривление может происходить в разных направлениях и меняться во времени. Важная особенность: макромолекула обладает гибкостью. При большом числе атомов в молекуле в результате теплового движения она не просто искривляется, а сворачивается и образует молекулярный клубок; этот клубок очень рыхлый – собственно полимер занимает лишь около 1-3 % от общего его объема. В результате теплового движения размеры и плотность клубка непрерывно меняются. Однако очевидна ничтожно малая вероятность того, что такая гибкая цепь в процессе теплового движения распрямится полностью или, наоборот, свернется в плотный клубок. Изменения размеров клубка происходят в сторону увеличения или уменьшения относительно определенного среднестатистического положения, или, относительно наиболее вероятной конформации. Чем больше потенциальный барьер вращения в макромолекуле, тем более жесткой она является: если бы барьер вращения был непреодолимым, то вращения не было бы вовсе и макромолекула вообще не могла бы образовать клубок, оставаясь предельно вытянутой. Отрезок цепи, перемещающийся как единое целое в элементарном акте теплового движения, называется сегментом цепи. Под воздействием тепловой, механической и электрической энергии перемещаются именно сегменты макромолекул, а не отдельные атомные группы. Невозможно и одновременное перемещение макромолекулы как единого целого из-за ее большой молекулярной массы. Более жесткая цепь характеризуется большей длиной сегмента. Более гибкая макромолекула характеризуется меньшей длиной сегмента.

В разных элементарных актах теплового движения перемещаются отрезки цепи разной длины. Очевидно, что понятие сегмент является условным. Физических границ между сегментами в макромолекуле нет. Однако из-за особенностей теплового движения удобно представлять макромолекулу состоящей из ряда сегментов, свободно соединенных друг с другом. Пользуются при этом усредненной величиной сегмента, который называют среднестатистическим сегментом. Макромолекула каждого полимера характеризуется определенной среднестатистической конформацией (которая определяется интенсивностью теплового движения, позволяющего преодолевать потенциальный барьер вращения), а также гибкостью (которая, в свою очередь, характеризуется величиной статистического сегмента). Среднеквадратичное расстояние между концами цепи зависит от ее гибкости: чем больше гибкость (меньше барьер вращения, короче статистический сегмент), тем меньше это расстояние.

Полимерные молекулы, несмотря на высокую степень анизотричности, не похожи на жесткие стержни, которые могли бы укладываться параллельно друг другу. Доказано, что не только изолированная макромолекула, но и макромолекула, находящаяся в массе полимера, имеет свернутую клубкообразную конформацию. В массе полимера свободный объем внутри молекулярного клубка занимают элементы соседних молекул. Возникает довольно своеобразная надмолекулярная структура полимера: макромолекулы в нем хаотически перепутаны, но при этом в основном сохраняют форму клубков, в то же время части макромолекул – их сегменты – образуют структуру с наличием довольно протяженных микрообъемов ближнего порядка. Высокая гибкость макромолекул

обеспечивает не только определенную надмолекулярную структуру, но и достаточную среднюю плотность упаковки сегментов, малый свободный объем, так что полимер имеет совершенно незначительную объемную сжимаемость. Для структуры полимеров характерно образование пространственных сеток, построенных из ассоциатов и переплетений макромолекул. Под действием теплового движения, и особенно при одновременном действии механического напряжения, узлы сетки могут распадаться в одном месте и возникать в другом.

Для полимеров характерно агрегатное, фазовое и физическое состояние. Вид агрегатного состояния определяется характером теплового движения молекул и атомов. Структурное определение фазового состояния основано на различии в степени порядка в расположении молекул и атомов. Для кристаллической фазы типичен дальний трехмерный порядок в расположении атомов и молекул, присущий кристаллической решетке. Жидкости находятся в аморфном состоянии, для которого характерен ближний порядок в расположении молекул, простирающийся не более чем на 1–,5 нм от любой выбранной молекулы. Понятий агрегатного и фазового состояний недостаточно для описания аморфного полимера. С одной стороны, он находится в твердом агрегатном состоянии. С другой стороны, он является аморфным веществом. Следовательно, полимер, являясь по своему фазовому состоянию жидкостью, находится в твердом агрегатном состоянии. Таким образом, полимер не может быть однозначно охарактеризован понятиями фазового и агрегатных состояний. В связи с этим, было введено представление о физических состояниях, в которых могут находиться полимеры: вязкотекучее, высокоэластическое и стеклообразное.

Вязкотекучее состояние полимеров характерно тем, что в нем возможно интенсивное тепловое движение отдельных звеньев и сегментов, а также перемещение макромолекул друг относительно друга как целого. Это состояние типично для жидкостей, в том числе, и низкомолекулярных. Наиболее важная особенность полимеров в этом состоянии – способность течь под действием приложенного напряжения. При понижении температуры полимерные жидкости, находящиеся в вязкотекучем состоянии, обычно переходят в стеклообразное состояние. В этом состоянии могут реализовываться лишь колебательные (главным образом, крутильные) движения групп в основной цепи и боковых групп. Однако полимеры при охлаждении, как правило, из вязкотекучего состояния вначале переходят в высокоэластическое состояние, а лишь затем – в стеклообразное.

Высокоэластическое состояние характерно только для полимеров. В высокоэластическом состоянии происходит интенсивное тепловое движение отдельных звеньев, сегментов и групп атомов, однако движение макромолекул как отдельных кинетических единиц невозможно. Полимеры в высокоэластическом состоянии обладают уникальными механическими свойствами. Они способны испытывать очень большие обратимые деформации, достигающие нескольких сотен процентов. Сущность этого явления заключается в изменении структуры («разворачивании») свернутых гибких цепей под влиянием приложенного напряжения и в их возвращении («сворачивании») к исходной структуре после снятия нагрузки под действием внутримолекулярного теплового движения.

Физическое состояние полимера в зависимости от температуры можно определить с помощью термомеханических кривых, характеризующих зависимость относительной деформации полимера от температуры. В области низких температур полимер находится в стеклообразном состоянии. Деформация в этой области температур происходит за счет растяжения межатомных связей. По мере повышения температуры интенсивность внутримолекулярного движения увеличивается, и практически все структурные единицы способны преодолеть энергетический барьер вращения: полимер переходит в область высокоэластичности. В высокоэластическом состоянии макромолекулы легко меняют свою структуру за счет заторможенного вращения сегментов. При дальнейшем

повышении температуры становится возможным перемещение макромолекул друг относительно друга как целого: начинается течение, т.е. полимер переходит в вязкотекучее состояние. Граница между стеклообразным и высокоэластическим состояниями называется температурой стеклования  $T_C$ , а между высокоэластическим и вязкотекучим состояниями – температурой текучести  $T_T$ .

Сетчатые полимеры ни при каких условиях не могут перейти в вязкотекучее состояние, поскольку химические сшивки препятствуют течению. Поэтому для них отсутствует температура текучести. При нагреве выше  $T_C$  сшитые полимеры, находящиеся в высокоэластическом состоянии, разрушаются.

Термомеханическая кривая очень чувствительна к изменению молекулярной массы полимера. При ее уменьшении область высокой эластичности уменьшается и при определенном значении исчезает, т.е. полимер из стеклообразного состояния сразу переходит в вязкотекучее. При этом поведение материала приближается к поведению низкомолекулярных веществ. Этот факт еще раз подчеркивает, что высокоэластическое состояние проявляется только у высокомолекулярных соединений.

При эксплуатации полимеры подвергаются воздействию различных внешних полей: механических, тепловых, электрических, магнитных. Отклик полимеров на эти воздействия определяет их физические свойства. Механические свойства полимеров характеризуют изменение размеров, формы и структуры полимерного тела при воздействии на него механических сил. В зависимости от величины и продолжительности воздействия механических сил полимеры подвергаются деформации или разрушению. Деформационные свойства характеризуют способность полимерных материалов деформироваться под воздействием механических напряжений, прочностные – способность сопротивляться разрушению. Деформационные свойства полимеров зависят от физического состояния (стеклообразное, высокоэластическое или вязкотекучее), в котором находится полимер. Обычно их оценивают по кривым напряжение – относительная деформация ( $\sigma$ – $\epsilon$ ).

Деформация полимеров в стеклообразном состоянии. Первая стадия растяжения характеризуется линейной зависимостью между напряжением и деформацией, т.е. выполняется закон Гука, который для одноосного растяжения имеет вид:  $\sigma = E\epsilon$ , где  $E$  – модуль Юнга. Упругие свойства полимера характеризуются модулем Юнга. Упругая деформация обусловлена растяжением связей в молекуле. При дальнейшем росте напряжения закон Гука уже не выполняется. При этом образец в определенном, наиболее слабом, месте утоньшается: возникает так называемая шейка. Шейка распространяется («прорастает») по всей длине образца, причем ее толщина остается практически неизменной. Наконец, весь образец переходит в шейку. В области шейки под действием механического напряжения (а не температуры!) происходит изменение структуры макромолекул из более свернутых в вытянутые. На третьей стадии образец в виде шейки равномерно растягивается по всей длине. При этом, как и на первой стадии, напряжения возрастают пропорционально удлинению. Механизм деформации здесь, как и на первой стадии, обусловлен растяжением связей уже «вытянутых на второй стадии макромолекул. Третья стадия завершается разрушением. Напряжение, соответствующее разрушению, называется пределом прочности или разрушающим напряжением, а деформация  $\epsilon_r$  – разрушающей деформацией. Таким образом, для первой и третьей стадий деформации характерна обратимая упругая деформация. Деформация, достигнутая на второй стадии, сохраняется после снятия напряжений, однако не является истинно пластической. Если образец с шейкой нагреть в течение достаточно длительного времени, шейка исчезнет, а образец примет первоначальную форму. Это свидетельствует о том, что на второй стадии деформация носит высокоэластический характер.

Свойства полимера, как и любого вещества, зависят от его химического строения, определяющего гибкость и плотность упаковки макромолекулярных цепей. Однако проблема получения полимерных материалов с заданными свойствами, например с

заданными механическими свойствами, не решается только получением новых высокомолекулярных веществ, поскольку свойства материала в значительной степени зависят от структуры, которая придается полимеру в процессе переработки. Изменяя структуру материала, можно повысить его прочность в несколько раз.

Механические свойства полимеров зависят от ряда так называемых структурных модификаций – ориентации макромолекул и надмолекулярных структур, размера последних, наполнения, пластификации и др. Кроме того, механические свойства зависят от частоты сетки в полимере. Одним из наиболее распространенных способов изменения структуры полимерного материала с целью упрочнения является его вытяжка в процессе переработки. При этом происходит ориентация цепей и надмолекулярных структур. При регулярном строении молекул аморфного полимера возможна его кристаллизация.

В ориентированных полимерах энергия взаимодействия между звеньями соседних цепей суммируется по длине всей цепи, вследствие чего межмолекулярное взаимодействие ориентированного образца больше, чем неориентированного. Поскольку в ориентированном полимере все химические связи цепей главных валентностей расположены преимущественно в одном направлении, для разрушения образца требуется одновременно порвать большое число химических связей, если при разрыве нет скольжения. Следовательно, разрывное напряжение в направлении ориентации при различных температурах при деформации в направлении ориентации очень велико – значительно больше, чем для неориентированного образца и для ориентированного образца в направлении, перпендикулярном ориентации. Относительное удлинение при разрыве ориентированного образца в направлении ориентации, напротив, всегда меньше, чем в перпендикулярном направлении. Это объясняется тем, что предварительно распрямленные цепи обладают меньшей гибкостью и, следовательно, меньшей способностью распрямляться. Таким образом, ориентированные полимеры обладают анизотропией механических свойств, которая обусловлена ориентацией цепей и проявляется у полимерных материалов в процессе их переработки (например, при каландровании). Направленное течение полимерного расплава с высокой вязкостью при прохождении по валкам каландра приводит к ориентации макромолекул в направлении протягивания. Прочность каландрованного материала всегда больше в направлении каландрования, чем в перпендикулярном направлении. Анизотропия наблюдается также у полимерных материалов, подвергнутых холодной вытяжке.

Введение наполнителей в полимерный материал для улучшения свойств готовых изделий использовалось очень давно (особенно при производстве резинотехнических изделий). Наполнители, повышающие механическую прочность, называются активными наполнителями, не повышающие – неактивными. Действие активных наполнителей (сажа, силикагель) особенно сильно сказывается на каучуках и др. Прочность резин на их основе при введении наполнителя повышается в 10-20 раз. В производстве пластических масс также применяются различные наполнители. Комбинации полимерных веществ с твердыми наполнителями в виде тонких высокопрочных волокон называются армированными пластиками, или армированными полимерами. Производство армированных полимеров связано с тем, что высокие модули упругости, необходимые для создания конструкционных материалов, не могут быть получены на основе только полимерных веществ. Поэтому полимеры комбинируют с неорганическими материалами, в первую очередь с силикатным волокном. Волокно играет роль армирующего материала, а полимер – роль так называемого связующего, которое обеспечивает соединение волокон. В качестве связующих применяют маловязкие олигомеры, которые на холоду или при нагревании) полимеризуются или конденсируются с образованием полимерных соединений сетчатого строения, обладающих достаточно высоким модулем упругости и сравнительно небольшим удлинением. Полимер служит для передачи напряжения между отдельными волокнами.

На практике очень часто для предотвращения процессов течения используются

реакции сшивания. При этом образуются полимеры пространственного, или сетчатого строения. До последнего времени полагали, что сетчатый полимер представляет собой совокупность макромолекул, между которыми имеются поперечные химические связи. Частота сетки характеризуется величиной молекулярного веса отрезка цепи между поперечными связями-«узлами» сетки или числом молей отрезков цепи между узлами сетки в единице объема. Частота сетки влияет на все механические свойства полимеров. Так, обычно (во всяком случае, у аморфных полимеров) с увеличением частоты сетки эластические свойства ухудшаются. Температура стеклования при этом повышается, и полимеры с предельно частыми сетками (эбонит, резины и др.) при комнатной температуре находятся в стеклообразном состоянии. Изменение прочности аморфных полимеров в зависимости от частоты сетки описывается кривой с максимумом. Экстремальный характер зависимости прочности от частоты сетки связан с тем, что последней определяется характер протекания ориентационных и кристаллизационных процессов при деформации полимера. Небольшое число поперечных связей не затрудняет распрямления цепей при деформации, что приводит к увеличению прочности. При достаточно частой сетке дальнейшее увеличение частоты уже начинает препятствовать ориентационным процессам: чем больше частота сетки, тем меньше возможность ориентации, тем меньше прочность.

Процессы взаимодействия полимеров с низкомолекулярными жидкостями имеют большое значение при синтезе полимеров, их переработке и эксплуатации в различных жидких средах. При взаимодействии полимера с растворителями в зависимости от степени диспергирования его могут образовываться истинные растворы и коллоидные системы. Поэтому, чаще всего, растворы полимеров рассматривают, учитывая их свойства, присущие как истинным растворам, так и коллоидным системам.

Если между компонентами системы есть сродство, то при контакте друг с другом без затраты внешней энергии они начинают самопроизвольно диспергироваться (перемешиваться и растворяться) друг в друге, что приводит к постепенному увеличению степени дисперсности до молекулярной. Самопроизвольное диспергирование, или растворение, как всякий самопроизвольный процесс, происходящий при постоянных давлении и температуре, сопровождается уменьшением свободной энергии и ростом энтропии. При этом образуется однофазная система, в которой отсутствует поверхность раздела фаз. В истинном растворе (если он не бесконечно разбавлен) результате взаимодействия молекул растворенного вещества друг с другом образуются ассоциаты, обратимо разрушающиеся под влиянием теплового движения. Это обуславливает возможность обратимых изменений свойств раствора при изменении внешних условий. Так, истинный раствор можно нагреть, охладить, разбавить, сконцентрировать, но при заданных температуре и давлении концентрация раствора, его свойства и структура будут одними и теми же независимо от способа приготовления. Равновесие, не зависящее от пути его достижения, называется истинным. Свойства и структура коллоидных систем, как правило, зависят от способа их приготовления. В коллоидных системах всегда идут процессы агрегирования, они являются агрегативно неустойчивыми, в результате чего распадаются на две фазы. Из любого полимера в зависимости от его сродства к той или иной жидкости можно получить истинный раствор или коллоидную систему. Например, натуральный каучук самопроизвольно растворяется в алифатических углеводородах, полистирол – в бензоле, при этом образуются истинные растворы. Но эти же полимеры не могут самопроизвольно растворяться в воде или метаноле – в этих жидкостях они образуют коллоидные системы. При набухании, т.е. при поглощении высокомолекулярным веществом низкомолекулярной жидкости, происходит не только диффузия молекул ВМС в раствор, но и, главным образом, проникновение молекул растворителя в высокомолекулярное соединение. Это связано с тем, что макромолекулы в обычных аморфных полимерах упакованы сравнительно плотно и в результате теплового движения гибких цепей между ними образуются малые пространства, в которые могут

проникать молекулы растворителя, поскольку они имеют малые размеры и большую подвижность. Истинные растворы полимеров имеют специфические особенности, отличающие их от растворов низкомолекулярных веществ и обусловленные огромной разницей в размерах молекул полимера и растворителя. К этим особенностям относятся явление набухания, высокая вязкость даже разбавленных растворов, ряд отклонений от классических законов и уравнений термодинамики.

При соприкосновении полимера с низкомолекулярной жидкостью ее молекулы начинают быстро проникать в фазу полимера, а макромолекулы за это время не успевают перейти в фазу растворителя: прежде чем раствориться, полимер набухает. Набухание – это процесс поглощения или сорбции низкомолекулярных жидкостей (или их паров) полимером. При набухании молекулы низкомолекулярной жидкости проникают между элементами надмолекулярной структуры полимера, вызывая межструктурное набухание, или внутрь структур, раздвигая макромолекулы, – внутрискруктурное набухание. Следовательно, набухание – это сорбция (поглощение) низкомолекулярного вещества (растворителя или среды) полимером, сопровождающаяся увеличением его массы, объема и изменением структуры. Между молекулами полимера и диффундирующего в него растворителя происходит взаимодействие, которое называется сольватацией. Проникновение растворителя в полимер быстрее всего происходит в областях с наиболее рыхлой упаковкой макромолекул по механизму капиллярного всасывания. Одновременно с относительно быстрым заполнением пор, пустот, каналов идет более медленная диффузия растворителя в надмолекулярные образования. Скорость проникновения растворителя от поверхности в глубь полимера зависит от степени термодинамического сродства растворителя и полимера, уровня межмолекулярного взаимодействия в полимере, температуры и других условий процесса. На начальной стадии набухания распределение растворителя в объеме полимера неоднородно: поверхностные слои, непосредственно контактирующие с растворителем, содержат наибольшее его количество, в средних слоях растворителя нет. Естественно, что на этой стадии набухания образец полимера сильно деформируется, в нем возникают большие внутренние напряжения, вызывающие разрыв наиболее растянутых участков макромолекул. Однако при достижении растворителем центральных областей набухающего образца его концентрация в полимере постепенно выравнивается. Процесс набухания можно представить как одностороннее смещение, а набухший полимер – как две сосуществующие фазы, разделенные поверхностью раздела и находящиеся в равновесии: раствор низкомолекулярного растворителя в полимере и чистый растворитель или разбавленный раствор полимера в низкомолекулярном растворителе. Сшитые полимеры, обладающие способностью поглощать большое количество воды (масса поглощенной жидкости может быть в  $100 \div 5000$  раз больше массы самого материала), называются гидрогелями или супервлагоабсорбентами. Различаются ограниченное и неограниченное набухание.

Неограниченное набухание – это набухание, самопроизвольно переходящее в растворение. Оно аналогично неограниченному смещению жидкостей, например воды и этилового спирта. Неограниченное набухание характерно для линейных аморфных полимеров с невысокой степенью полимеризации, сольватированные макромолекулы которых легко и быстро могут переходить в раствор. Степень набухания, после которой начинается растворение, должна быть достаточной для полной сольватации макромолекул и их отделения от остальной массы набухающего полимера, т.е. растворения. Таким образом, вокруг набухающего образца полимера образуется слой раствора полимера. В результате диффузии макромолекулы равномерно распределяются по всему объему растворителя и в конце растворения образуют однофазную гомогенную систему. Ограниченное набухание – процесс взаимодействия полимеров с низкомолекулярными жидкостями, не сопровождающийся растворением. Это наблюдается при невысоком термодинамическом сродстве полимера и растворителя, а также характерно для

полимеров, макромолекулы которых соединены прочными поперечными связями в пространственную сетку. Редкие поперечные связи между макромолекулами на первой стадии набухания полимера не затрудняют диффузию в него молекул растворителя. Поэтому в первый период набухание происходит с максимальной скоростью. Однако сольватация растворителя звеньями макромолекул, расположенными между узлами сетки, снижает их подвижность, приводит к увеличению расстояний между ними, к растяжению и распрямлению макромолекул, уменьшению энтропии системы, появлению сильных механических напряжений и разрыву некоторых перенапряженных участков; скорость набухания при этом уменьшается. При определенном давлении набухания процесс прекращается. В этот момент система приходит в равновесие, при котором увеличение энтропии вследствие перемешивания молекул растворителя и сегментов макромолекул равно уменьшению энтропии в результате растяжения сегментов. С увеличением числа поперечных связей, т.е. густоты пространственной сетки, степень и скорость набухания снижаются. Процесс набухания характеризуют несколькими показателями: степенью набухания, скоростью, кинетикой набухания, контракцией, давлением набухания и др. Степень набухания характеризует увеличение массы полимера в результате набухания его в определенных условиях (форма и размеры образца, продолжительность, температура и др.). Процесс набухания сопровождается разрушением межмолекулярных и водородных связей, разрывом наиболее напряженных макромолекул, что приводит к возникновению свободных радикалов, которые могут инициировать реакции деструкции. Интенсивная окислительная деструкция полимера наблюдается в том случае, если сам растворитель легко окисляется. Анализ изменения степени набухания в различных условиях позволяет судить о структуре полимера и его эксплуатационных свойствах. Форма кинетических кривых набухания зависит от структуры полимера, степени термодинамического сродства его к растворителю. При изменении внешних условий ограниченное набухание может перейти в неограниченное, и наоборот.

### **Химические свойства и превращения полимеров**

Химические реакции, не приводящие к изменению степени полимеризации макромолекул: полимераналогичные превращения и внутримолекулярные превращения. Особенности реакционной способности функциональных групп макромолекул: влияние локального окружения, конфигурации, конформации макромолекул и надмолекулярной структуры полимера. Использование полимераналогичных превращений и внутримолекулярных реакций для получения новых полимеров. Химические реакции, приводящие к изменению степени полимеризации макромолекул. Расцепление полимерных цепей под влиянием химических и физических воздействий. Механизм цепной и случайной деструкции. Деполимеризация. Дегградация полимеров в условиях эксплуатации и переработки. Термоокислительная и фотохимическая деструкции. Принципы стабилизации полимеров. Сшивание полимерных цепей. Вулканизация каучуков. Формование полимерных изделий из реакционноспособных олигомеров (отверждение). Использование химических реакций макромолекул для химического и структурно-химического модифицирования полимерных материалов и изделий.

На протекание химических реакций макромолекул кроме их большой длины, оказывают влияние и другие факторы: пространственное строение элементарных звеньев, форма и различные виды взаимной укладки макромолекул, т. е. надмолекулярные структуры, в том числе и кристаллические области. В зависимости от этого может изменяться глубина химических превращений макромолекул, что сказывается на структуре и свойствах конечных продуктов.

Изучение химических реакций полимеров имеет в виду две важные, но различные цели: модификацию свойств известных и доступных природных или промышленных полимеров и стабилизацию свойств полимера, которые могут изменяться в нежелательную сторону в результате воздействия теплоты, света, воздуха и разных химических веществ, в

контакте с которыми находится изделие из полимера. Так, 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, так как 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. Для улучшения свойств полимеров при физической модификации используется направленное изменение их физической структуры, а при химической модификации – химические реакции по 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. Химическое строение молекул при физической модификации не изменяется, а при химической изменяется. Могут быть и смешанные случаи, так как в результате химических реакций в полимерах изменяется их физическая структура.

С помощью химических превращений можно получать новые классы полимеров на основе имеющихся (природных и синтетических) и в широких пределах варьировать их свойства. Различают следующие виды химических превращений:

- внутримолекулярные,
- межмолекулярные,
- полимераналогичные.

Внутримолекулярные превращения происходят под действием тепла, света, химических агентов. В результате внутримолекулярных превращений изменяется строение или химический состав макромолекул, но не происходит присоединения реагентов. Различают следующие виды внутримолекулярных превращений:

а) внутримолекулярные превращения в боковых группах:



б) внутримолекулярные превращения в основной цепи, когда привитой радикал в результате превращения встраивается в главную цепь полимера

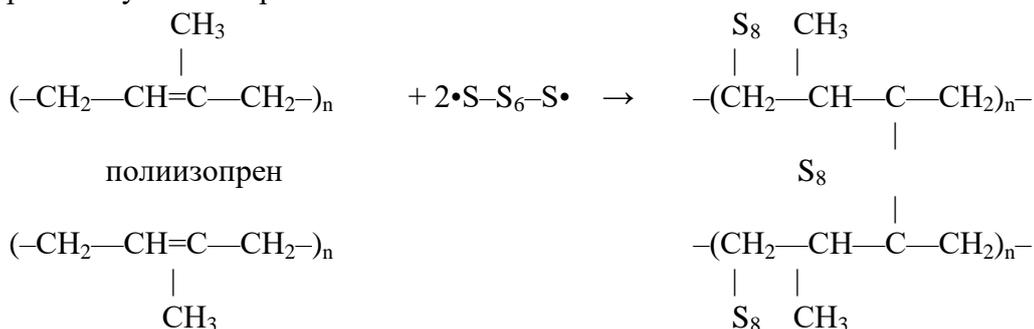
в) изомерные превращения и в привитых радикалах и в главной цепи полимера.

При отщеплении хлористого водорода от поливинилхлорида получают поливиинилены – полимеры с системами сопряжения: связей, обладающие полупроводниковыми и магнитными свойствами. Внутримолекулярные превращения могут сопровождаться образованием циклов, что приводит к изменению структуры, а часто и длины макромолекул. Так, теплостойкий полимер с полупроводниковыми свойствами образуется при нагревании полиакрилонитрила при 200°C. 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.

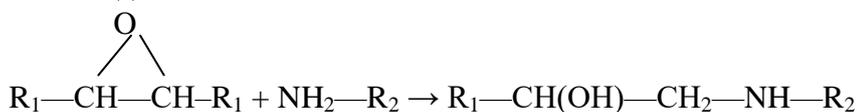
К межмолекулярным превращениям относят реакции соединения соседних макромолекул под действием сшивающих агентов. Образующиеся сшитые полимеры теряют способность к растворению, а также необратимым пластическим деформациям. При этом их физико-механические свойства обычно повышаются. Реакции межмолекулярного сшивания происходят при вулканизации каучуков, отверждении клеев и смол, высыхании лакокрасочных изделий, дублении кож. Рассмотрим две реакции межмолекулярных превращений, имеющие большое практическое значение.

а) Вулканизация (сшивание) каучука является технологическим процессом, при котором каучук превращается в резину в результате соединения линейных макромолекул поперечными связями в пространственную сетку. В результате вулканизации каучук приобретает высокую эластичность и прочность. Сшивающим агентом для макромолекул каучука является сера. В обычных условиях сера состоит из 8-членных циклов (т.е.

является неорганическим полимером), которые при 140 °С распадаются и присоединяются к макромолекулам изопрена:

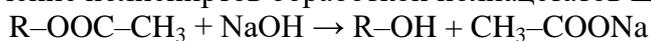


б) Отверждение (сшивание) эпоксидных смол, т.е. необратимое превращение жидких реакционно-способных олигомеров в твердые нерастворимые, неплавкие трехмерные полимеры, происходит в результате химического взаимодействия функциональных групп олигомеров с отвердителями. Для эпоксидных олигомеров функциональными группами являются эпоксидные группы, отвердителем – гексаметилендиамин.



Впервые термин «полимераналогичные превращения» как химическую реакцию на полимере, протекающую без изменения степени полимеризации, ввел в химию полимеров в 1934 г. Г. Штаудингер. Однако задолго до этого получили значительное промышленное применение такие полимераналогичные реакции как нитрование или эфиризация целлюлозы. Так как реакционноспособные группы являются частью макромолекулы, нельзя отделить целевые продукты от исходного вещества, часто не удается достигнуть полного превращения, а побочные реакции протекают на той же макромолекуле. Неполное превращение в макромолекулярной реакции может быть следствием стерических затруднений, а в некоторых случаях (когда в реакции участвуют две соседние группы) обуславливается и статистическими причинами – образованием изолированных функциональных групп.

При полимераналогичных превращениях происходит взаимодействие функциональных групп макромолекул с низкомолекулярными агентами, не влияющее на строение основной цепи. В результате в макромолекулах могут образовываться новые функциональные группы. Примером полимераналогичных превращений является получение полиспиртов обработкой полиацетатов щелочью:



Полимераналогичные превращения – единственная возможность получения ПВС: виниловый спирт в свободном виде неустойчив и самопроизвольно превращается в уксусный альдегид. Поэтому полимеризацией винилового спирта получить ПВС нельзя.

Одним из основных правил полимерной химии является принцип равной реакционной способности функциональных групп в полимерах и низкомолекулярных соединениях. Для соблюдения этого принципа, однако, требуются вполне определенные условия: протекание реакции в достаточно разбавленной среде при полной растворимости исходных, промежуточных и конечных продуктов, а также полная доступность всех участков макромолекулы для низкомолекулярного реагента. Для многих полимераналогичных превращений эти условия не соблюдаются и, следовательно, к ним не применим принцип равной реакционной способности. Основными причинами этого, обозначаемыми суммарно как «полимер-эффект», являются: доступность функциональных групп; влияние соседних групп; конфигурационный и конформационный эффекты; электростатический эффект; надмолекулярный или морфологический эффект; кооперативный эффект; эффект неомогенной активности;

влияние длины цепей и концентрации. В чистом виде каждый из перечисленных эффектов в полимераналогичных реакциях проявляется редко – обычно реакционная способность функциональных групп определяется совокупностью нескольких из них. Доступность функциональных групп обусловлена прежде всего стерическими препятствиями, которые существенно выше при наличии объемистых группировок в полимерной цепи по сравнению с теми же группировками в низкомолекулярном субстрате. Ограниченная доступность функциональных групп может быть обусловлена и конформационным эффектом; например, повышение жесткости цепи в процессе циклизации полиамидокислот в полиимиды приводит к уменьшению скорости реакции с конверсией. Влияние соседних групп – наиболее часто наблюдаемый эффект в реакциях полимераналогичного превращения, который может как ускорять, так и замедлять реакции функциональных групп, соединенных с основной цепью макромолекул. В некоторых случаях природа соседней группы не оказывает существенного влияния на скорость полимераналогичного превращения. Так, скорость циклизации полиамидокислот, образующихся при взаимодействии сополимеров малеинового ангидрида и виниловых мономеров с аминами, не зависит от природы винилового сомономера, т.е. от характера соединенных с малеинамидным остатком звеньев. Конфигурационный и конформационный эффекты. Характер соединения звеньев в цепи и их пространственное расположение оказывают существенное влияние на скорость и направление полимераналогичного превращения. Установлено, что изотактические полимеры реагируют быстрее синдиотактических или атактических. Конформационное состояние также может сказываться как на доступности реакционных центров, так и на возможности сближения реагирующих групп. В случае гибкоцепных макромолекул доступность для низкомолекулярного реагента их функциональных групп будет в существенной степени зависеть от характера взаимодействия полимера с растворителем.

Процессы деструкции полимерных макромолекул. Распад (разложение, деструкция) макромолекул может происходить при нагревании (термическая деструкция) под влиянием химических агентов или под действием механических нагрузок (механо-химическая деструкция). При рассмотрении кинетики деструкции различают распад макромолекул по концевой связи (деполимеризация по закону концевых групп), распад по любой связи главной цепи (распад по закону случая) и смешанные варианты распада.

Деполимеризация по закону концевых групп. Предполагают, что под действием инициатора неактивная макромолекула превращается в активную с такой же длиной цепи и активным центром на конце. В зависимости от скоростей инициирования и деполимеризации возможны два предельных случая:

- скорость инициирования намного меньше скорости деполимеризации; в этом случае происходит быстрая деполимеризация, а среднемассовая и среднечисловая степени полимеризации в ходе деструкции не изменяются;
- скорость инициирования намного больше скорости деполимеризации; при этом наблюдается постепенное уменьшение длины значительной доли цепей.

Распад по закону случая. Если принять, что реакционная способность химически нестойких связей в макромолекулах одинакова, распад происходит в любом месте цепи и при этом образуются два неактивных осколка (т.е. они далее не деполимеризуются). При распаде по закону случая без деполимеризации количество полимера может уменьшаться за счет разрывов цепи около ее концов. Однако в начальный период процесса при незначительной степени превращения полимера по массе наблюдается резкое уменьшение его молекулярной массы.

Реакции сшивания макромолекул. В результате химических превращений макромолекул между ними могут образоваться поперечные связи, при этом система линейных цепных молекул образует трехмерную полимерную сетку, не способную к растворению или течению. Процессы соединения макромолекул в сетчатую структуру лежат в основе многих промышленных методов производства изделий из полимеров, в

частности производства резинотехнических изделий путем вулканизации композиций на основе каучуков. Соединение линейных макромолекул посредством химических связей может быть осуществлено через многочисленные превращения, которые в общем виде можно разделить на следующие основные типы:

- взаимодействие функциональных групп макромолекул различных полимеров;
- реакции функциональных групп одного и того же полимера;
- реакция макромолекул с полифункциональным низкомолекулярным соединением (вулканизирующим агентом).

Осуществление необходимого для сшивания взаимодействия функциональных групп требует соответствующего внешнего воздействия – нагревания, использования катализаторов, УФ- или радиационного облучения. Часто образование функциональных групп происходит в результате этих воздействий на полимер, например при радиационном облучении или окислении.

Превращения полимеров при нагревании, окислении и действии излучений. Под влиянием внешних энергетических факторов – нагревания, окисления, электромагнитных излучений и радиации, механических воздействий – происходит разрушение наиболее слабых (химически активных) связей в основных или боковых цепях макромолекул. Распад слабых связей вызывает последующие превращения, приводящие или к деструкции цепей, или к их сшиванию; возможно и одновременное протекание этих процессов. Характер первичных разрывов – гомолитический (с образованием радикалов) или гетеролитический (с образованием ионов) – зависит от химического строения макромолекул, природы и условий внешнего воздействия (его длительности и интенсивности). С этими же факторами связано и направление последующих превращений макромолекул. Термическое воздействие может вызвать деполимеризацию макромолекул, их распад на более короткие цепные молекулы, превращения цепей с выделением низкомолекулярных продуктов или сшиванием. Термолиз полимеров на основе неполярных или малополярных мономеров, как правило, протекает по радикальному механизму, при этом первичные радикалы, образующиеся при разрыве основных цепей, легко вступают в реакции передачи цепи, отрывая атомы водорода от третичных атомов углерода или от  $\alpha$ -метиленовых групп у двойных связей. При термическом воздействии на полимеры возможно протекание и деструктивных полимераналогичных превращений, приводящих к образованию низкомолекулярных продуктов и изменению строения основной цепи. Часто такие реакции являются радикальными.

Окислительные превращения полимеров. В реальных условиях большинство изделий из полимеров эксплуатируется в среде воздуха при обычных или повышенных температурах и, естественно, подвергается окислению, которое может дополнительно инициироваться световым или ионизирующим излучением, содержащимися в полимерных композициях компонентами и примесями (оксиды и соли металлов), а также механическими воздействиями. При не слишком высоких температурах (до 250 °С) окисление полимеров носит радикальный характер и происходит, в первую очередь, по алифатическим радикалам и фрагментам макромолекул. Поэтому процесс окисления может быть представлен схемой, близкой к схеме хорошо изученного жидкофазного окисления углеводородов. Спецификой реакций, протекающих при окислении полимеров, является высокая вязкость реакционной среды и значительная доля взаимодействия между только что образовавшимися радикалами, что приводит к низкому выходу как гидропероксидов, так и образующихся при их распаде свободных радикалов. Другой особенностью окисления полимеров является неравномерность протекания этой реакции по массе: процесс мало затрагивает упорядоченные участки полимера (кристаллиты), а развивается преимущественно в аморфных зонах. Как и при термопревращениях, зарождение цепи окисления начинается с наиболее активных связей макромолекул, например с окисления третичного атома водорода или  $\text{СН}_2$ -групп в  $\alpha$ -положении к двойной связи в макромолекулах каучуков.

## Методы синтеза полимеров

Полимеризация. Термодинамика полимеризации. Классификация цепных полимеризационных процессов. Радикальная полимеризация. Инициирование радикальных полимеризаций. Механизм действия ингибиторов. Радикальная сополимеризация. Проведение полимеризации в массе, в растворе, в суспензии и в эмульсии. Ионная полимеризация и сополимеризация. Разновидности ионной полимеризации. Катионная полимеризация. Характеристика мономеров способных вступать в катионную полимеризацию. Катализаторы и сокатализаторы. Анионная полимеризация. Характеристика мономеров, способных вступить в анионную полимеризацию. Катализаторы анионной полимеризации. Механизм «живых» цепей. Синтез полимеров с узким молекулярно-массовым распределением. Координационно-ионная полимеризация. Стереоспецифические эффекты в реакциях координационно-ионной полимеризации. Принципы синтеза стереорегулярных полимеров. Особенности ионной полимеризации циклических мономеров. Поликонденсация. Типы реакций поликонденсации. Термодинамика поликонденсации и поликонденсационное равновесие. Влияние стехиометрии, монофункциональных примесей и побочных реакций на молекулярную массу продуктов и образование сетчатых структур. Проведение поликонденсации в расплаве, в растворе и на границе раздела фаз. Синтез и свойства блок- и привитых сополимеров. Методы синтеза. Прививка макромолекул на поверхность твердых тел. Физические свойства привитых и блок-сополимеров. Термоэластопласты.

Основными методами получения полимеров являются:

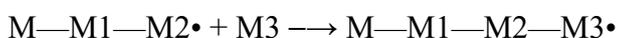
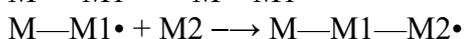
- полимеризация,
- поликонденсация и
- химическая модификация полимеров, т.е. изменение молекулярного строения полимеров в результате химической реакции.

Следует подчеркнуть, что в первых двух случаях полимеры получают из мономеров, в третьем – из уже имеющегося полимера.

Процесс полимеризации и процесс поликонденсации проходят следующие стадии:

- 1) образование активных центров или зарождение цепи,
- 2) рост цепи,
- 3) обрыв цепи.

Полимеризацией называется процесс образования макромолекул путем последовательного присоединения молекул мономеров  $M$  к активному центру  $M\bullet$  растущей макромолекулы. При этом активный центр переходит во вновь присоединенное звено:



.....



Если промежуточные продукты присоединения, образующиеся в процессе полимеризации, стабильны и могут быть выделены на каждом этапе присоединения новых мономерных звеньев, реакция полимеризации называется ступенчатой. Для цепной полимеризации характерно образование нестабильных, существующих только в течение короткого периода времени промежуточных продуктов присоединения, которые не могут быть выделены из хода реакции.

В зависимости от природы активного центра различают:

- радикальную полимеризацию, в которой активным центром является свободный радикал;
- ионную полимеризацию, в которой активным центром является ион. В зависимости от заряда иона различают анионную и катионную полимеризацию.

Реакция присоединения нескольких молекул одного мономера называется реакцией

гомополимеризации. Если полимеризовать смесь двух и более мономеров, каждая макромолекула будет содержать звенья различных мономеров и такой вид синтеза называется сополимеризацией.

Радикальная полимеризация.

Свободнорадикальная полимеризация представляет собой разновидность цепных реакций, которые широко распространены как в химии низко-, так и высокомолекулярных соединений (реакции хлора и водорода, водорода и кислорода, окисление углеводов и др.). Такие реакции протекают под влиянием свободных радикалов, образующихся в начале процесса и реагирующих далее с нейтральными молекулами с образованием новых реакционноспособных радикалов. При свободнорадикальной полимеризации в каждом элементарном акте не только образуется новый радикал, но и происходит присоединение новой нейтральной молекулы к радикалу, т. е. кинетическая цепь реакций воплощается в материальную цепь образующегося макрорадикала, и эта цепь растет до образования нейтральной макромолекулы полимера. Практически все промышленные мономеры, применяемые для полимеризации по типу цепных реакций, представляют собой производные этилена и бутадиена (см. ниже описание отдельных представителей промышленных многотоннажных полимеров). Свободнорадикальная полимеризация имеет три характерные для цепных реакций стадии: инициирование, рост и обрыв цепи.

Рассмотрим основные этапы полимеризации по радикальному механизму:

Образование активных центров (генерирование свободных радикалов) осуществляется в результате теплового, светового, радиоактивного или химического воздействий (соответственно термо-, фото-, радио- и хемоиницирование). Генерирование свободных радикалов характеризуется двумя последовательными реакциями: 1) разложение инициатора  $I_n$  с образованием свободных радикалов  $R\cdot$  и 2) взаимодействие радикала с мономером  $M$ . В результате образуется активный центр свободнорадикального типа  $RM\cdot$

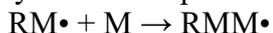


Термическое инициирование применяется редко, так как связано с большими затратами энергии и при этом плохо поддаются регулированию и реакция, и свойства готового полимера. Фотоиницирование применяется главным образом для изучения механизма реакций полимеризации. Оно состоит в возбуждении молекулы мономера в результате поглощения кванта света и в генерировании затем свободных радикалов. В отличие от термической полимеризации скорость фотополимеризации не зависит от температуры. Скорость растет с увеличением интенсивности облучения. В этом случае подтверждением цепного характера реакции является протекание полимеризации после удаления источника света. 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 сенсибилизаторы полимеризации), например полигалогениды. Термический, фото- и радиационный способы инициирования цепной реакции полимеризации либо малоэффективны, 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 способами, включая нагревание, фотохимическое разложение и др.

Применение для инициирования реакций свободнорадикальной полимеризации окислительно-восстановительных систем широко распространено в промышленности производства полимеров. Прежде всего это связано с существенным снижением энергии

активации распада инициаторов на свободные радикалы и уменьшением таким образом энергетических затрат в производственных условиях. Так, в присутствии окислительно-восстановительных систем энергия активации стадии иницирования полимеризации снижается от 146 до 50—84 кДж/моль.

Рост цепи – основная стадия радикальной полимеризации: неспаренный электрон переходит от атома углерода радикала  $R\cdot$  к концевому атому молекулы мономера, превращая растущую цепь в макрорадикал, к которому последовательно присоединяются молекулы мономера



Обрыв цепи – заключительная стадия полимеризации – может происходить следующими способами:

- в результате замыкания двух растущих макрорадикалов (рекомбинация). Эта реакция приводит к образованию одной макромолекулы, на концах которой имеются звенья, возникшие в результате распада инициатора;

- при взаимодействии растущих макрорадикалов с низкомолекулярными соединениями – ингибиторами. В результате обрыва цепи образуются макромолекулы различной длины, что отрицательно сказывается на свойствах полимера;

- для регулирования длины цепи (принудительный обрыв цепи) используют реакцию передачи цепи, когда вводимое вещество – регулятор – обрывает растущую цепь, становясь при этом свободным радикалом, начинающим новую цепь реакции полимеризации.

Вид реакции обрыва цепи при свободнорадикальной полимеризации (рекомбинация или диспропорционирование) зависит от ряда факторов, в частности от строения молекулы мономера. Если мономер содержит громоздкий по размеру или электроотрицательный по химической природе заместитель, то столкновения таких растущих радикалов друг с другом не происходит и обрыв цепи осуществляется путем диспропорционирования.

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) вследствие увеличения концентрации макрорадикалов.

Ионная полимеризация в отличие от радикальной характеризуется гетеролитическим разрывом связей в мономере. Разрыв двойной связи происходит под влиянием катализаторов, образующих ионы. Реагируя с молекулой мономера, ионы катализатора переводят ее в состояние иона, и далее полимеризация идет по механизму цепных реакций. В зависимости от знака иона на концевом атоме растущей цепи различают анионную и катионную полимеризацию. В первом случае атом углерода растущей цепи имеет отрицательный заряд, во втором – положительный. Подобно радикальной полимеризации, макромолекулы при ионной полимеризации формируются в результате трех последовательных этапов: образование активных (ионных) центров, рост цепи и обрыв цепи.

Катионная полимеризация протекает под действием протонданорных катализаторов. Анионная полимеризация осуществляется под влиянием различных катализаторов, в частности соединений основной природы, комплексов металлов и др., обеспечивающих образование карбаниона. К ионному типу полимеризации относят также реакции роста цепи, происходящие путем координации мономера на поверхности катализатора. 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.

Несмотря на наличие некоторых общих черт у радикальной и ионной полимеризации как цепных реакций синтеза полимеров, между ними имеются существенные различия. Прежде всего в ионной полимеризации в качестве растущей частицы действуют заряженные ионы, а в свободнорадикальной полимеризации – свободные радикалы с неспаренным электроном на атоме углерода. Ионы более активны и реакционноспособны. В связи с этим требуются более тщательно контролируемые условия их образования и существования. Иницирующие системы в ионной полимеризации в основном являются каталитическими, т. е. восстанавливают свою исходную структуру, а не расходуются необратимо, как в случае радикальных инициаторов. Во многих случаях катализаторы ионной полимеризации осуществляют не только химическое иницирование полимеризации, но и координируют молекулы мономера около растущих частиц. Это позволяет получать строго регулярное пространственное (стерическое) расположение звеньев мономера в цепи полимера (стереорегулярные полимеры). Суммарная энергия активации ионной полимеризации меньше, чем при радикальной полимеризации. Поэтому ионная полимеризация проводится при низких температурах, часто отрицательных. Скорость реакции при этом очень высока. Ионная полимеризация, как правило, проводится в среде растворителя, закономерности полимеризации сильно зависят от его полярности. Растворитель оказывает сольватирующее действие на ионы и является поэтому весьма специфическим для каждой из конкретных систем мономер-катализатор. Для ионной полимеризации характерно существование устойчивых ионных пар (растущий карбокатион или карбанион и соответственно противоион или противокатион катализатора). Стабильность и структура таких ионных пар зависит от сольватирующей способности растворителя. При сильной сольватации ионы могут быть изолированы друг от друга.

Поликонденсацией называется процесс получения полимеров путем химического взаимодействия молекул полифункциональных мономеров и образующихся в ходе реакции  $n$ -меров друг с другом, сопровождающийся выделением побочных низкомолекулярных продуктов (газов, воды). Вследствие выделения побочных продуктов, элементарный состав звена полимера отличается от элементарного состава исходных мономеров. В основе реакций поликонденсации лежат реакции замещения, приводящие в каждом акте взаимодействия функциональных групп к образованию устойчивых соединений. Для поликонденсации используют мономеры, содержащие не менее двух функциональных групп:  $-\text{OH}$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{Cl}$ ,  $-\text{NH}_2$  и др. Реакции поликонденсации подразделяются на равновесные (обратимые) и неравновесные (необратимые).

Равновесная поликонденсация – обратимый процесс получения полимера, при котором на стадии роста цепи протекают реакции деструкции и обмена, вызванные наличием низкомолекулярных продуктов реакции. Неравновесная поликонденсация – необратимый процесс получения полимера, при котором удаляются низкомолекулярные продукты, и, следовательно, отсутствуют продукты обратной реакции.

Рассмотрим процесс поликонденсации на примере получения линейного полиэфира в результате взаимодействия гликоля с дикарбоновой кислотой. Начало роста цепи представляет собой химическое взаимодействие функциональных групп молекул исходных мономеров:



Рост цепи представляет собой ступенчатый процесс, каждый акт которого приводит к образованию устойчивых соединений. Стадия характеризуется уменьшением числа реакционных центров при увеличении числа мономерных звеньев образующегося полимера:



Остановка роста цепи определяется конечным количеством исходных мономеров и может быть вызвана физическими и химическими причинами. К первым относят уменьшение скорости взаимодействия мономеров вследствие увеличения вязкости образующегося полимера, снижения температуры реакции. Ко вторым – исчерпание одного или обоих мономеров, достижение динамического равновесия. Для получения методом поликонденсации полимера с предельно большим числом повторяющихся звеньев следует использовать эквивалентное количество мономеров и удалять низкомолекулярные продукты реакции.

Основные закономерности протекания ступенчатых реакций синтеза полимеров существенно отличаются от закономерностей цепных реакций. Два важных фактора определяют размер и структуру образующихся макромолекул полимера: стехиометрия (если число компонентов больше одного) и степень завершенности реакции по расходу функциональных групп реагирующих компонентов. Формирование макромолекулы происходит в результате последовательных стадий взаимодействия функциональных групп друг с другом. Поэтому если такие группы содержатся в исходной композиции в эквимольных соотношениях, то реакции их друг с другом будут продолжаться до их полного исчерпания. При этом на концах образующихся макромолекул всегда присутствуют свободные функциональные группы. Если в системе имеется избыток функциональных групп одной природы, то функциональные группы противоположной природы быстро израсходуются в реакциях. Избыточные концевые функциональные группы одной природы не могут реагировать друг с другом, и рост макромолекул прекратится. Это произойдет тем раньше и при том меньшем значении средней молекулярной массы конечного продукта, чем больше избыток одних функциональных групп по сравнению с другими. Таким образом, избыток функциональных групп одного из мономеров играет роль стопора реакции образования полимера и прерывает эту реакцию на стадии низкомолекулярных продуктов или олигомеров.

### **Технологии получения полиэтилена и полипропилена**

Способы получения полиэтилена. Получение полиэтилена при высоком и низком давлении. Технологические схемы, типы реакторов. Условия протекания химического процесса, катализаторы. Свойства и применение полиэтилена. Производство ЛПЭНП и ПЭВП по технологии Spherilene компании Basell. Газофазный процесс UNIPOL. Получение полипропилена. Свойства и применение. Условия протекания химического процесса в присутствии металлоорганических катализаторов. Производство полипропилена по технологии Spheripol компании Basell. Производство полипропилена по технологии Spherizone компании Basell. Полипропиленовая технология компании Borstar. Полипропиленовый процесс UNIPOL.

Наиболее распространенным видом пластмасс являются полиолефины, получаемые реакциями полимеризации и сополимеризации этилена и других олефинов (пропилена, бутена-1, гексена-1 и т. д.). По масштабу промышленного производства и широте областей применения (пленки и волокна, электроизоляционные покрытия, литьевые изделия и др.) пластики-полиолефины не имеют себе равных среди термопластичных материалов. Полиолефины позволяют сочетать в готовом изделии низкую стоимость, долговечность и небольшой вес. Полиэтилен и полипропилен составляют около половины объема годового потребления пластмасс в Европе. Широкое распространение, кроме полиэтилена и полипропилена, имеют также сополимеры этилена с винилацетатом, пропиленом и бутиленом, обладающие повышенной эластичностью и трещиностойкостью, хлорированный и вспененный полиэтилен.

Полиэтилен наиболее популярен ввиду сравнительной простоты его синтеза, надежности и сравнительно низкой стоимости. Для производства 1 т полиэтилена во всех современных технологиях требуется не больше 1,005–1,015 т этилена и 400–800 кВт·ч

электроэнергии. В большинстве областей, где применяются пластики, нет необходимости использования других материалов. По той же причине второй наиболее популярный материал – полипропилен. Изделия из полипропилена, наряду с другими полимерными материалами, нашли широкое распространение в мире как отличный заменитель металлов, дерева, стекла, натуральных волокон. Трубы из полипропилена стремительно вытесняют металлические в коммунальном хозяйстве и промышленности. В связи с этим мировое производство полипропилена растет очень быстро.

Полиэтилен (ПЭ) является наиболее широко производимым и применяемым полимером во всем мире. Созданный в качестве изолирующего материала для электрических кабелей, сегодня ПЭ используется повсеместно благодаря его свойствам и обладает огромным потенциалом для дальнейшего применения. ПЭ служит сырьем для производства мягкой, пластичной, а также жесткой, твердой, прочной продукции, в том числе предметов бытового назначения – упаковочных материалов, игрушек и т. п.

Благодаря особым свойствам различают следующие основные марки ПЭ:

- HDPE (ПЭВП) – высокой плотности (низкого давления) с плотностью более 0,94 г/см<sup>3</sup>;
- LDPE (ПЭНП) – низкой плотности (высокого давления) с плотностью до 0,94 г/см<sup>3</sup>;
- LLDPE (ЛПЭНП) – линейный низкой плотности (с плотностью до 0,94 г/см<sup>3</sup>);
- mLLDPE, MPE – металлоценовый линейный;
- MDPE (ПЭСП) – средней плотности;
- HMWPE, VHMWPE – высокомолекулярный;
- UHMWPE (СВМПЭ) – сверхвысокомолекулярный;
- EPE – вспенивающийся;
- PEC – хлорированный.

ПЭ производится, как правило, на предприятиях, расположенных в непосредственной близости от пиролизных производств, которые обеспечивают производство ПЭ сырьем. Полиэтиленовая продукция заменяет традиционные материалы, такие как бумага или металл.

Полиэтилен низкой плотности (ПЭНП), или полиэтилен высокого давления (ПЭВД), получаемый в процессах при высоком давлении, представляет собой мягкий, упругий и пластичный продукт, что связано с его сильноветвленной молекулярной структурой. Плотность ПЭНП составляет 915–935 кг/м<sup>3</sup>. После деформации данный тип полиэтилена восстанавливает начальную форму благодаря присущей ему эластичности. ПЭНП характеризуется более высоким показателем текучести расплава (ПТР) и, следовательно, более простыми технологическими процессами получения, чем для большинства других типов полиэтилена. ПЭНП широко использовался для изготовления прочных, гибких элементов, например, крышек, также применялся в качестве изоляционного материала в течение длительного времени. Сегодня наибольшее распространение полимер получил в изготовлении тары и упаковочных материалов (полиэтиленовая плёнка).

Кроме ПЭНП, технологии высокого давления позволяют получать следующие продукты:

- сополимеры этилена и винилацетата (СЭВ, ЭВА);
- сополимеры этилена и акриловой кислоты (ЭАК);
- сополимеры этилена и метилакрилата;
- большая часть марок ЛПЭНП;
- ПЭ очень низкой плотности;
- ПЭ сверхнизкой плотности.

Процесс полимеризации полиэтилена может происходить в трубчатом реакторе с различной эффективностью, которая определяется различными параметрами: размером труб, температурой теплоносителя в рубашке реактора, температурой иницирования полимеризации, максимальной температурой реакции, давлением в реакторе. Кроме того,

важную роль играет скорость подачи сырья, которая определяет время пребывания мономера в реакторе, а также количество точек ввода инициатора и этилена в реактор, количество и тип агента передачи цепи.

Трубчатый реактор конструктивно представляет собой аппарат типа «труба в трубе». Он состоит из труб высокого давления, последовательно соединенных при помощи фланцев. Трубы имеют внутренний диаметр (для различных установок) от 34 до 100 мм. Общая длина реактора составляет от нескольких сотен до тысячи и более метров. Трубы снабжены наружными рубашками, в которых циркулирует теплоноситель – горячая вода под давлением. По всей длине реактора имеются термомпары, измеряющие температуру реакционной среды. В начале, в конце реактора, а также в нескольких точках по длине проводится измерение давления реакционной массы. В конце реактора установлен дросселирующий клапан, с помощью которого поддерживается необходимое реакционное давление и осуществляется выгрузка реакционной массы из реактора. По принципу действия трубчатый реактор является аппаратом вытеснения: режим движения реакционной массы в реакторе – турбулентный, поршневой. Полимеризация протекает при постоянно меняющихся по длине реактора параметрах – температуре, давлении, концентрации инициатора и образующегося полимера.

Автоклавные реакторы позволяют получать полимеры для нанесения экструзионного покрытия и более однородные сополимерные продукты. Автоклавная технология обычно предполагает использование органических инициаторов. В настоящее время в промышленности используются автоклавные реакторы двух типов. Автоклавные реакторы работают под давлением 150-250 МПа и при температуре 180–300 °С. Автоклавный реактор по принципу действия является аппаратом смешения – во всем объеме устанавливается одинаковая концентрация инициатора и полимера. Для автоклавов компактного типа характерен небольшой температурный градиент по высоте реактора. В отличие от трубчатых реакторов, в которых время пребывания для всех частиц одинаково, для автоклавных реакторов характерно широкое распределение отдельных частиц по времени пребывания, что обусловлено интенсивным перемешиванием реакционной массы. Это оказывает влияние на полидисперсность и структуру получаемого полиэтилена. Подача этилена и растворов инициаторов в реактор осуществляется через специальные вводы в одну или несколько точек по высоте. Автоклавные реакторы оснащены быстроходными мешалками (1000–1500 об/мин), которые обеспечивают интенсивное перемешивание реакционной массы.

Производство полиэтилена в газовой фазе остается наиболее популярной технологией в России и в мире благодаря механической простоте и возможности производить полиэтилен в широком диапазоне ассортимента – полиэтилен высокой (ПЭВП) и средней плотности (ПЭСР), линейный (ЛПЭНП) и бимодальный полиэтилен. Благодаря упрощенной конструкции оборудования и возможности использования широкого ассортимента сомономеров (бутена-1, гексена-1 и, потенциально, октена-1) газофазные процессы имеют преимущества перед другими процессами. Полиэтилен, получаемый газофазным методом, выпускают в виде композиций со стабилизаторами.

Существует три основных вида процессов производства полиэтилена в газовой фазе: один реактор с псевдооживленным слоем, конфигурация с двумя каскадными реакторами и гибридный процесс. Газофазная технология получения полиэтилена позволяет использовать различные катализаторы – хромоорганические, металлоценовые и Циглера-Натта, с помощью которых можно выпускать полиэтилен высокой, средней и низкой плотности.

Технология Unipol является самой популярной технологией в мире, позволяет получать широкий ассортимент марок полиэтилена. Применяя катализаторы Циглера-Натта, хромоорганические, металлоценовые и недавно разработанные бимодальные катализаторы, можно производить продукты для всех значимых сегментов рынка. Данная технология основана на сополимеризации этилена и сомономеров (пропилена, бутена-1 и

гексана-1) при температуре от 90 до 115 °С и давлении от 1,5 до 3,0 МПа с применением катализаторов в реакторе с псевдооживленным слоем. Центральным звеном процесса является газофазный реактор с псевдооживленным слоем, дающий продукт очень однородного качества, что уменьшает потребность в усреднении по сравнению с другими процессами. Взвешенный слой образующихся и растущих частиц полимера поддерживается подачей циркуляционного газа, состоящего из газообразного этилена, сомономера, азота и водорода, которым регулируют молекулярную массу полимера. На одном катализаторе возможно получение ПЭ плотностью 0,916–0,965 г/см<sup>3</sup> из 2–3 сополимеров, что позволяет производить полимеры высокой прочности, однородные, без гелей.

Катализаторы полимеризации поставляются в готовом виде: катализаторы Циглера-Натта и бимодальные – в виде порошка или суспензии, а металлоорганические и хромооксидные – в сухом виде. Подача катализатора производится периодически очищенным азотом.

Полиэтилен, получаемый по газофазной технологии Spherilene. Газофазная полимеризация этилена проводится по двухреакторной схеме в каскаде, что позволяет получать более выраженные бимодальные свойства ПЭ. В основе процесса получения ПЭ лежит реакция полимеризации этилена газофазной полимеризацией в псевдооживленном слое на высокоактивных катализаторах Циглера-Натта на титановой основе при низких давлениях. Для обеспечения равномерного распределения катализатора в реакционной смеси предварительно готовят катализаторную пасту, представляющую собой суспензию катализатора в смеси консистентной смазки и парафинового масла. Установка представляет собой каскадную двухреакторную систему, процесс полимеризации этилена протекает в газовой фазе в псевдооживленном слое в присутствии катализаторов Циглера-Натта. В первый реактор непрерывно вводится катализаторная паста, в результате полимеризации мономера (этилена) в газофазном реакторе происходит образование порошка полимера, который далее подается во второй реактор и затем выводится из реактора. В отпаривателе проводится пропарка полимера, предназначенная для дезактивации остатков катализатора, алкилов и удаления растворенных углеводородов из полимера путем контакта между паром и полимером. После отпарки полимер направляется в осушитель для сушки. Далее порошок подается через питатель в блок дозирования и шнековый питатель, где непрерывно смешивается с жидкими и твердыми добавками и подается на экструдер. В экструдере порошок ПЭ и добавки усредняются, экструдированы и гранулируются и затем по системе пневмотранспорта гранулы направляются в силосы хранения.

Суспензионной полимеризацией называют полимеризацию, протекающую в каплях мономера, диспергированного в жидкой среде. Основными компонентами суспензионной полимеризации являются: мономер, инициатор, стабилизатор и дисперсионная среда. Необходимым фактором для осуществления процесса является интенсивное перемешивание. Жидкофазная (суспензионная) технология получения ПЭВП в среде органического растворителя (бензина, гексана и др.) предполагает полимеризацию этилена при давлении 0,15–0,5 МПа и температуре минус 70–80 °С в присутствии катализаторов Циглера-Натта. Технологический процесс обеспечивается автоматическим регулированием состава катализатора, концентрации раствора и температуры реакции. Основным аппаратом технологической схемы является реактор-полимеризатор, объем которого может быть 10–40 м<sup>3</sup>. Перемешивание реакционной массы осуществляется за счет подачи этилена через барботеры.

В жидкофазной технологии полимер растворен в фазе растворителя/сомономера. Более высокие  $\alpha$ -олефины хорошо смешиваются с углеводородным растворителем (обычно С6–С9); применение в качестве сополимера бутена-1 может привести к необходимости повышения рабочего давления, чтобы обеспечить однофазные условия. Жидкофазный процесс очень гибок в отношении плотности полимера. Как правило,

жидкофазные реакторы работают в адиабатических условиях, но с возможностью включения в систему реактора циркуляционных охладителей. Использование охладителей способно улучшить соотношение между полимером и растворителем в выходящем из реактора потоке и таким образом уменьшить энергозатраты на испарение фракции растворителя. Достижимое соотношение между полимером и растворителем может ограничиваться максимальной рабочей температурой каталитической системы, возможностью теплоотвода и максимально допустимой вязкостью. Вязкость среды не должна негативно сказываться на смешении в реакторе и/или теплообменной способности.

Полипропилен (ПП) – один из наиболее экономически важных термопластичных материалов. Области применения ПП многочисленны: изготовление прозрачных или окрашенных пищевых упаковок, текстиля, автомобильных комплектующих, изделий медицинского назначения и товаров народного потребления. Свойства ПП определяются процессом полимеризации и использованием катализаторов. Мономерное звено молекулы ПП состоит из трех атомов углерода и шести атомов водорода. ПП представляет собой линейный полимер и относится к полиолефинам, метильная группа ( $\text{CH}_3$ ) является характерной. В зависимости от расположения метильных групп в основной цепи С–С различают несколько видов ПП:

- атактический ПП (АПП (А)) с неравномерным расположением  $\text{CH}_3$ ;
- изотактический ПП (ИПП (В)) с  $\text{CH}_3$ , расположенными на одной стороне углеродной цепи;
- синдиотактический ПП (СПП (С)) с чередующимися  $\text{CH}_3$ .

Увеличение тактичности (регулярности расположения метильной группы) приводит к росту степени кристалличности, температуры плавления, прочности при растяжении, жесткости и твердости. ИПП в настоящее время представляет большой интерес для промышленности (степень кристаллизации 40-60 %). Некристаллический АПП используется в качестве эластомерных компонентов в ПП сополимерах. Производство СПП только недавно стала возможной благодаря развитию промышленности катализаторов. СПП характеризуется высокой эластичностью, несмотря на то, что СПП кристаллизуется медленнее и в той же степени, что и ИПП. ПП не подвержен растрескиванию, хрупок как гомополимер (но ударопрочен в полимерных композициях), обладает более высокой размерной стабильностью при нагревании, чем полиэтилен, а также неустойчив к окислению. Такие параметры, как степень кристаллизации, температурный интервал плавления, прочность при растяжении, жесткость и твердость, возрастают с увеличением степени изотактичности. Воздействие кислорода и высокоэнергетического излучения приводит к охрупчиванию и разложению ПП. ПП светопроницаемы (ПП-пленка, например, очень прозрачна), неустойчивы к воздействию ультрафиолетового излучения без стабилизации, гидрофобны, химически устойчивы к воздействию кислот, щелочей, солевых растворов, растворителей, спиртов, воды, фруктовых соков, молока, а также масел, жиров и моющих средств. ПП неустойчив к ароматическим и хлорированным углеводородам, бензолу, бензину и сильным окислителям. ПП обладает достаточно высокой температурой плавления, низкой плотностью, хорошей прочностью и ударной вязкостью. Эти свойства зависят от степени кристаллизации и типа, уровня сомономера, входящего в состав продукта. В состав полипропиленовых изделий может включаться каучук, чтобы изменить их низкотемпературные свойства, или минеральные наполнители, стекловолокно, чтобы повысить крепость и размерную стабильность.

В мировой практике в качестве сырья для производства ПП обычно используются пропилен пиролиза, пропилен нефтезаводских газов и пропилен, полученный дегидрированием индивидуального пропана.

Газофазная технология предполагает контакт газообразного пропилена с твердым катализатором (или катализатором, суспензированным в масле), который тщательно

диспергирован в объеме сухого порошка полимера. В настоящее время распространение получили три основные газофазные технологии:

- полимеризация осуществляется в псевдооживленном слое, перемешивание происходит потоком мономера, проходящим через слой полимерных частиц; В реактор данного типа непрерывно поступают потоки катализатора, мономера и водорода, которые смешиваются в псевдооживленном слое. Для реализации сополимеризации в технологическую схему включают второй реактор с кипящим слоем. Процесс протекает при температуре менее 88 °С и давлении ниже 4 МПа.

- используются реакторы с вертикальной конструкцией мешалки и удалением тепла реакции испарением жидкого пропилена; Реакторы, используемые для получения гомополимеров, блок-сополимеров статистических этилен-пропиленовых сополимеров, обычно характеризуются объемами 25, 50 или 75 м<sup>3</sup>, они оборудованы винтовыми мешалками. Для получения гомополимеров достаточно использования первичного реактора, в который загружается катализатор, который должен быть хорошо диспергирован в порошковом слое во избежание образования уплотнений.

- применяются горизонтальные многосонные цилиндрические реакторы, в которых отвод тепла организован за счет циркуляции и испарения жидкого мономера. Данная технология отличается использованием горизонтально расположенной мешалки, предназначенной для перемешивания слоя порошка в реакторе. Свежий мономер и сконденсированные рециркулирующие мономеры распыляют в верхней части реактора, обеспечивая охлаждение, в то время как несконденсированные мономеры и водород вводят для поддержания газового состава.

При суспензионной технологии получения полипропилена процесс происходит в среде углеводородного растворителя нефраса с применением нанесенного титаномагниевого катализатора, донора и сокатализатора – триэтилалюминия (ТЭА), в качестве регулятора молекулярной массы используется водород. Порошок полипропилена отделяется от нефраса на центрифуге, сушится горячим азотом и пневмотранспортом подается на установку гранулирования полипропилена. Отработанный нефрас очищается от примесей на узле регенерации растворителей и возвращается на полимеризацию. Получение порошка полипропилена осуществляется на технологической линии, где возможно получение как гомополимера, так и сополимера пропилена с этиленом. Процесс получения порошка полипропилена состоит из следующих основных стадий:

- приготовление каталитического комплекса;
- полимеризация пропилена или сополимеризация пропилена с этиленом;
- отделение суспензии полимера;
- сушка порошка полипропилена;
- отделение атактического полипропилена и очистка нефраса;
- гранулирование порошка полипропилена;
- расфасовка и упаковка.

Для приготовления каталитического комплекса (ТМК + ТЭА + донор) в емкость загружаются расчетные количества реагентов:

- нефрас с узла регенерации растворителей;
- раствор триэтилалюминия (ТЭА) в нефрасе (является сокатализатором и дополнительно служит для очистки нефраса и пропилена от влаги);
- раствор донора в нефрасе (регулирует степень изотактичности полипропилена);
- титаномагниевого катализатора (ТМК) из контейнера.

Процесс полимеризации осуществляется последовательно в двух реакторах с предварительной полимеризацией в форполимеризаторе. Полученная суспензия полимера в нефрасе с низа реактора выгружается во вторичный реактор и далее поступает в дегазаторы для удаления непрореагировавшего пропилена. Отделение пропилена происходит за счет снижения его растворимости в нефрасе при снижении давления до 0,04 МПа. Сконденсировавшийся нефрас из конденсатора сливается обратно в дегазатор.

Насосом осуществляется откачка суспензии в буферную емкость. Суспензия полипропилена из буферной емкости подается в центрифугу. Центрифуга отделяет влажный изотактический полимер от нефраса, содержащего растворенную фракцию атактического полимера. Нефрас поступает в сборник, откуда насосом направляется в отделение регенерации растворителей. После регенерации нефрас поступает в сборник, откуда насосом направляется в первичные реакторы полимеризации (рецикл растворителя). Влажный полимер выгружается в бункер и шнеком подается на первую ступень сушки.

В настоящее время при производстве ПП в мире и в России самым распространенным способом является полимеризация пропилена суспензионным методом в петлевом реакторе в жидком пропилене. Появление и дальнейшее совершенствование нанесенных катализаторов IV поколения повысило энергоэффективность и снизило прямые производственные затраты ранее внедренных суспензионных процессов. Появление высокоэффективных каталитических систем IV поколения с активностью более 20 кг полипропилена на 1 г катализатора позволило разработать упрощенный процесс полимеризации в жидком мономере (пропилене).

Технологический процесс производства полипропилена позволяет получать широкий ассортимент полипропилена, его статсополимеров и блок-сополимеров с этиленом и бутеном (бутиленом). Процесс суспензионной полимеризации пропилена при низком давлении протекает по анионно-координационному механизму. Полимеризация пропилена проводится в условиях относительно невысокого давления и температуры в присутствии усовершенствованной каталитической системы Циглера-Натта (высокоэффективный титаномагнийевый катализатор). Тепло реакции отводится охлаждающей водой, циркулирующей в рубашках петлевых реакторов и теплообменниках. В качестве сокатализатора (активатора) применяется триэтилалюминий (ТЭА). Кроме того, в состав каталитического комплекса входит донор, который позволяет регулировать изотактичность полимера, т. е. соотношение изотактического и атактического полимера.

### **Технологии получения полистирола**

Свойство и применение полистирола. Способы получения полистирола. Технологическая схема получения блочного полистирола, условия протекания химического процесса. Производство эмульсионного полистирола, условия протекания химического процесса. Производство пенополистирола по технологии BP/Lummus. Производство полистирола общего назначения и ударопрочного полистирола по технологии BP/Lummus и Polimeri Europa. Получение пенополистирола по технологии компании Polimeri Europa.

Полистирол (ПС) – это продукт полимеризации стирола, который, в свою очередь, представляет собой мономер, синтезируемый из нефти. Промышленность выпускает полистирол в виде гранул, имеющих размер от 2 до 5 мм. Полистирол – твердый полимер, для которого характерны: термопластичность; низкая теплопроводность; влагуустойчивость; хорошие диэлектрические свойства; прозрачность. Полистирол имеет большое значение среди современных видов конструкционных пластмасс. Хотя в настоящее время удельный вес полистирола в объеме производства синтетических смол и пластмасс невелик области применения этого вида полимера, обусловленные широким спектром физико-механических свойств, охватывают все сферы промышленности, начиная от производства товаров народного потребления и заканчивая автомобильной промышленностью и строительством. Потребление ПС в мире достигает 17 Мт/год, средний прирост объема спроса на ПС составляет порядка 4 %.

На практике различают три различных типа полистирола:

- ПС общего назначения (GPPS, ПС) – прозрачный, хрупкий полимер;
- ударопрочный ПС (IPS или HIPS, УПС) – белый, относительно гибкий,

модифицированный каучуком полимер;

- вспенивающийся ПС, пенополистирол (EPS, ПСВ, ППС).

ПС общего назначения представляет собой бесцветный, прозрачный материал. Легко подвергается механической обработке: ПС, формуемый при температуре ниже 100 °С, характеризуется схожестью со стеклом, обладает достаточной механической прочностью, хорошими диэлектрическими свойствами и химической устойчивостью; при температуре выше точки размягчения ПС может подвергаться обработке путем литьевого формования или экструзии. В ПС часто добавляют антистатические агенты, УФ-стабилизаторы, стекловолокно, красители. Благодаря своим физическим свойствам и тому, что обычный ПС легко подвергается механической обработке, он используется в различных отраслях народного хозяйства: в медицине, пищевой промышленности, сельском хозяйстве, электротехнической промышленности, строительстве.

Ударопрочный ПС приобретает свои свойства благодаря добавлению в него каучука (полибутадиена). ПС образует непрерывную фазу (матрицу), а полибутадиен – дискретную фазу (каучуковая частица). Каучуковые частицы содержат небольшие включения из полистирола. Модификация ударопрочного полистирола: трудногорючие марки создаются на основе ударопрочного полистирола. Введение антипиренов (добавок, способствующих затуханию пламени) позволяет увеличить температуру стойкости при испытаниях с 650 °С (стандартные марки) до 960 °С (трудногорючие марки). Это позволяет использовать материал при производстве клавиш выключателей, розеток и других электроизделий в соответствии с мировыми стандартами.

Как и обычный ПС, ударопрочный полистирол не является стойким к УФ-излучению. Светостойкость материала повышается путем введения специальных добавок. УПС легко перерабатывается литьем под давлением, экструзией и соэкструзией с полистиролом общего назначения. Материал хорошо сохраняет форму и совместим с антиадгезионными добавками, что позволяет избежать дополнительных расходов на смазку пресс-форм. Низкая усадка (0,2-0,4 %) позволяет использовать пресс-формы.

Вспенивающийся полистирол представляет собой материал с замкнутой ячеистой структурой, на 95 % объема состоящий из газов, которые используются в процессе вспенивания. Важной характеристикой материала является гранулометрический состав, который определяет его последующее использование.

Отличительные дополнительные особенности:

- низкая теплопроводность, хорошие термо- и звукоизоляционные качества;
- высокая ударопрочность, прочность при растяжении, сжатии и изгибе, вибростойкость, светостойкость, водо- и пыленепроницаемость;
- стойкость к гидролизу, жирам, кислотам, растворам щелочей и кислот.

Применение марок общего назначения:

- для производства изоляционных изделий и блоков высокой плотности;
- для использования при двойном вспенивании;
- для производства изделий стандартного размера;
- для производства пищевой упаковки и одноразовой посуды;
- для производства изделий высокой плотности.

Самозатухающие марки используются:

- для производства изоляционных плит, декоративных изделий низкой плотности и дренажных плит;
- для изготовления изоляционных плит и блоков в процессе непрерывного производства;
- для производства тонкостенных изделий;
- для производства огнестойкой технической упаковки;
- для производства огнестойкого утеплителя.

Эмульсионная полимеризация проводится в водных растворах эмульгатора при умеренных температурах и в условиях хорошего теплообмена. В качестве эмульгаторов

применяются различные поверхностно-активные вещества (ПАВ), оптимальная концентрация эмульгатора составляет 0,2-2 масс. %. При этом инициаторами процесса полимеризации служат водорастворимые пероксиды, такие как персульфаты аммония и калия, водорода, их концентрации лежат в пределах 0,1-1 % от массы мономера.

УПС получают путем добавления каучука в стирол при полимеризации. Благодаря этому повышается ударная прочность ПС, уменьшаются хрупкость и прозрачность материала. УПС является двухфазной системой, состоящей из непрерывной жесткой полистирольной матрицы и распределенной в ней дискретной каучуковой фазы с привитым сополимером (гель-фракция) на границе раздела фаз. С повышением содержания каучука ударная прочность возрастает, но снижаются разрывная прочность и прочность на изгиб с резким уменьшением твердости материала, поэтому содержание каучука в УПС не превышает 10 %. Материал имеет низкое содержание свободного стирола, хорошие литьевые и экструзионные свойства.

В общем случае технологический процесс состоит из следующих стадий:

- приготовление растворов инициатора, эмульгатора, регулятора и электролита для коагуляции;
- полимеризация стирола;
- коагуляция ПС;
- промывка, центрифугирование полимера;
- сушка, просев и гранулирование, упаковка ПС.

Эмульсионный ПС получают по периодической и непрерывной схемам.

Суспензионный метод получения полимеров и сополимеров стирола в присутствии инициаторов обеспечивает более низкое содержание свободного стирола в готовом продукте (0,1-0,5 %) и позволяет получать широкий ассортимент материалов. Недостатки этого метода: периодичность и многостадийность процесса, меньшая производительность по сравнению с блочным методом, наличие сточных вод и необходимость их очистки.

Механизм полимеризации мономера или смеси мономеров в суспензии аналогичен процессу в массе (в блоке), поскольку он протекает в каплях, представляющих собой микрореакторы. Суспензионная (капельная) гранулярная полимеризация (для всех мономеров) стирола протекает в двухфазной системе «мономер-вода», однако по механизму процесс является разновидностью блочной полимеризации (в массе). Мономер энергично диспергируется в водной фазе перемешиванием мешалкой до образования капель диаметром 0,1–1,0 мм. В водной фазе необходимо присутствие стабилизаторов – ПАВ. Капельки мономера обволакиваются слабыми эмульгаторами, такими как поливиниловый спирт, крахмал, желатин, метилцеллюлоза, тальк, бентонит, оксиды металлов и т. д. Если мономер растворим в воде, дисперсионной средой могут также являться растворы соли, глицерин, гликоли и другие вязкие, обладающие большой плотностью жидкости. Полимеризация от начала и до конца протекает в капле, как в миниатюрном блоке. Отвод тепла осуществляется с помощью дисперсионной среды.

Процесс получения ПС суспензионным способом включает следующие основные стадии:

- подготовка исходного сырья;
- приготовление растворов стабилизаторов в воде, инициатора, растворенного в стироле;
- полимеризация;
- выделение из суспензии ПС и его отмывка;
- сушка ПС;
- грануляция и упаковка ПС.

Различают несколько методов получения ПС в массе, к наиболее распространенным и перспективным относится непрерывный метод полимеризации в массе с неполной конверсией стирольных пластиков. Процесс полимеризации протекает в каскаде изотермических реакторов с перемешиванием до конверсии 85-90 % с последующим

перегревом реакционной массы на 20-30 °С ниже предельной температуры для полистирола, последующего удаления непрореагировавшего мономера и примесей под вакуумом, выделения, очистки и возврата отогнанного мономера. В общем виде рассматриваемый технологический процесс непрерывной полимеризации (сополимеризации) стирола в массе с неполной конверсией состоит из следующих основных стадий:

- подготовка исходного сырья;
- полимеризация;
- удаление непрореагировавшего мономера и примесей под вакуумом;
- выгрузка, транспортировка и грануляция расплава полимера;
- упаковка полимера;
- улавливание и очистка отогнанного мономера от примесей и возврат его в процесс.

### **Технологии получения поливинилхлорида, поливинилацетата и полиметилметакрилата**

Получение поливинилхлорида суспензионным методом по технологиям компании Chisso. Преимущества и недостатки процесса. Развитие процессов получения поливинилхлорида. Отделение винилхлорид-мономера. Производство жесткого, мягкого ПВХ, пенополивинилхлорида. Производство поливинилацетата. Получение полиметилметакрилата в массе мономера. Применение полимеров.

Поливинилхлорид (ПВХ), один из наиболее крупнотоннажно производимых видов пластика, представляет собой термопластичный полимер, получаемый радикальной полимеризацией винилхлорида (ВХ) в присутствии инициаторов. Изделия из ПВХ отличаются долговечностью, погодостойкостью, низкой воспламеняемостью. Около 60 % ПВХ продукции находит применение в строительной индустрии, другим направлением использования является изготовление упаковочных материалов, автомобильных деталей и медицинского оборудования. Основными способами производства ПВХ являются следующие технологические решения:

- технология эмульсионной (латексной) полимеризации;
- технология суспензионной полимеризации;
- технология блочной полимеризации (в массе).

Эмульсионный ПВХ получают полимеризацией ВХ по периодической и непрерывной схемам. При эмульсионной полимеризации скорость реакции и свойства полимера зависят от природы и концентрации эмульгатора, инициатора, рН среды, соотношения ВХ и водной среды (водный модуль), температуры и др. При получении эмульсионного ПВХ в качестве эмульгаторов широко используются анионоактивные вещества: в зависимости от рН применяют соли щелочных металлов, алкилсульфаты, алкилсульфонаты, мыла жирных кислот. Выбор водорастворимого инициатора зависит от условий полимеризации и заданных свойств полимера. Часто применяют персульфаты калия и аммония. Снижение температуры и повышение скорости протекания полимеризации достигается путем использования окислительно-восстановительных систем (персульфат калия + бисульфит или тиосульфат натрия; перекись водорода + соль железа (II) и др.). Решающее влияние на степень полимеризации оказывает температура полимеризации. В качестве регуляторов рН используют буферные вещества – фосфаты, карбонаты.

Основные стадии получения эмульсионного ПВХ:

- подготовка исходного сырья;
- полимеризация ВХ;
- дегазация латекса;
- дестабилизация латекса (в ряде технологий стадия не используется);
- выделение ПВХ из латекса (сушка);
- расфасовка и упаковка полимера.

Полимеризацию проводят при температуре 45-60 °С и давлении до 1 МПа в автоклавах-реакторах – цилиндрических вертикальных аппаратах, оснащенных низкоскоростными перемешивающими устройствами и «рубашками» для подвода и отвода тепла. Наиболее часто используются автоклавы-реакторы 12–60 м<sup>3</sup>, изготовленные из углеродистой стали, покрытой стеклоэмалью или высоколегированной.

При полимеризации непрерывным методом все рецептурные компоненты, кроме ВХ, предварительно растворяются в обессоленной и обескислороженной воде в отдельном миксере, откуда полученный раствор подается в верхнюю часть автоклав-реактора колонного типа, одновременно туда же подается жидкий ВХ. Конверсия ВХ обычно составляет 90-95 %. Полученный в результате полимеризации латекс непрерывно выводится снизу автоклава-реактора в отпарной аппарат, в котором за счет понижения давления до 0,05 МПа выделяется не вступивший в реакцию ВХ. После осушки этот ВХ компримируется, сжижается и очищается ректификацией, а затем он рециркулирует в начало процесса.

В отличие от непрерывного метода при периодической полимеризации все компоненты (в определенном порядке) загружаются в один автоклав-реактор, в котором аналогично осуществляются и полимеризация, и процесс выделения непрореагировавшего ВХ. Затем с целью очистки от ВХ латекс подвергается вакуумной дегазации.

Процесс суспензионной полимеризации осуществляется в каплях эмульсии, полученных диспергированием ВХ в воде в присутствии высокомолекулярных стабилизаторов эмульсии и растворимого в мономере инициатора. Суспензионный ПВХ получают по полунепрерывной схеме, где в качестве инициаторов применяют органические пероксиды или азосоединения (динитрил азо-бис-изомаляной кислоты (порофор), пероксид лауроила, пероксидкарбонаты и др.), стабилизаторами служат поливиниловый спирт, метилцеллюлоза, желатин и др., для поддержания постоянного рН при полимеризации ВХ в систему вводят буферные добавки – водорастворимые карбонаты, фосфаты.

Сэвилен — продукт сополимеризации этилена и винилацетата, представляющий высокомолекулярное соединение, относящееся к полиолефинам. Сэвилен получают методом, аналогичным методу производства полиэтилена высокого давления. Сэвилен превосходит полиэтилен по прозрачности и эластичности при низких температурах, обладает повышенной адгезией к различным материалам. Сэвилен имеет высокую прочность, низкую плотность, обладает электроизоляционными свойствами, стоек ко многим агрессивным средам и обладает повышенной адгезией к различным материалам. Сополимер хорошо растворим в кетонах, ароматических и хлорированных углеводородах. Свойства сэвилена зависят главным образом от содержания винилацетата (5–30 вес. %). С повышением содержания винилацетата уменьшаются твердость, теплостойкость, кристалличность (разрушающее напряжение при растяжении), в то время как плотность, эластичность, прозрачность и адгезия увеличиваются.

Сэвилен предназначен для изготовления изделий технического назначения, изделий, контактирующих с пищевыми продуктами, восковых покрытий и упаковки пищевых продуктов; изоляционных материалов и прокладок; ремонта и уплотнения узлов и деталей систем хозяйственно-питьевого водоснабжения, клеевых композиций, продукции для бытовой химии, покрытий стальных труб. Сэвилен используется в качестве депрессорной присадки для нефтяных топлив. Сэвилен низкомолекулярный предназначен для использования в резиновой промышленности при изготовлении резиновых смесей различного назначения.

Сополимеры этилена с винилацетатом получают радикальной полимеризацией при высоком давлении. Обычно процесс сополимеризации ведется в том же реакторе, что и гомополимеризация этилена. В настоящее время основное количество данного сополимера получают по технологии, разработанной фирмами Basell Poliolefins (установка Lupotech T) и ExxonMobil Chemical Co.

В процессе получения гомополимера или сополимера этилена с винилацетатом при использовании радикальной полимеризации под высоким давлением применяются трубчатые реакторы, а также автоклавы с мешалкой. Существуют два способа введения исходных продуктов в реактор. В первом случае все сырье вводится после подогревателя в одну точку на входе в реактор. Во втором – часть газа охлаждают и вводят для охлаждения реакционной массы в разные точки по длине реактора. Полимер, вышедший из реактора, отделяется от газа в сепараторах высокого и низкого давления. Непрореагировавший этилен из обоих сепараторов возвращается в реактор (из сепаратора низкого давления – циркуляционным компрессором). Расплав сополимера смешивают с добавками в экструдере, получая готовый продукт.

Полиметилметакрилат – прозрачный и бесцветный термопластичный полимер аморфной структуры, растворяющийся в хлорированных и ароматических углеводородах, ацетоне, муравьиной и уксусной кислотах. При обычных температурах ПММА устойчив к действию разбавленных кислот и щелочей, воды, спиртов, растительных и минеральных масел. При нагревании выше 125 °С хорошо поддается формованию и вытяжке. Изделия из него сохраняют свою форму при нагревании до 60–80 °С; при более высокой температуре начинают деформироваться. При 300 °С и выше ПММА деполимеризуется с выделением ММА. ПММА обладает хорошими оптическими свойствами: пропускает до 93 % лучей видимой области спектра и 75 % ультрафиолетовых лучей. Вследствие прозрачности, высокой механической прочности и легкости ПММА широко используют для остекления помещений, самолетов и автомобилей, для изготовления оптических стекол, светофильтров, светильников, а также как декоративный и электроизоляционный материал. Листы из ПММА, полученные блочной полимеризацией в форме или экструзией, перерабатывают в крупногабаритные изделия (ванны, раковины и др.) методами вакуум- и пневмоформования. ПММА обладает недостаточной поверхностной твердостью (легко царапается), невысокой теплостойкостью и малой текучестью в размягченном состоянии. Указанные недостатки в определенной степени могут быть устранены сополимеризацией ММА с другими мономерами: стиролом (сополимер МС), стиролом и акрилонитрилом (сополимер МСН). ПММА и сополимеры ММА легко окрашиваются в различные цвета. Из них изготавливают детали к спидометрам, стрелки, шкалы, фирменные знаки, подфарники, козырьки, многие виды галантерейных товаров и канцелярских принадлежностей.

Производство полиметилметакрилата в массе. В промышленности применяется процесс получения полимера в формах, в которые загружают либо мономер, либо раствор ПММА в ММА (сироп). Образующийся полимер имеет вид блока, отличающегося высокой прозрачностью и твердостью. В целях окрашивания блоков в сироп вводят красители, а для снижения жесткости – пластификаторы (5–15 % от массы полимера). Технологический процесс производства ПММА в массе в виде листового органического стекла включает ряд стадий: приготовление сиропа, изготовление форм, полимеризация сиропа в формах.

Производство полиметилметакрилата и сополимеров метилметакрилата в суспензии. В суспензии получают полимеры и сополимеры метилметакрилата и других эфиров метакриловой кислоты и низших спиртов (этилового, бутилового). Полимеры высших представителей этого ряда и эфиров акриловой кислоты обладают низкой температурой размягчения, препятствующей их получению в виде несминающихся гранул. Суспензионная полимеризация ММА подчиняется тем же законам, что и полимеризация в массе. Сомономерами ММА в реакции сополимеризации являются этилил, бутилметакрилат, стирол, акрилонитрил, 2-гидроксиэтилметакрилат, глицидилметакрилат.

В качестве стабилизаторов суспензии мономера и полимера применяют желатин, метилцеллюлозу, полиакриламид, поливиниловый спирт, натриевые соли сополимеров эфиров метакриловой кислоты с метакриловой кислотой, сульфат бария, карбонат магния и др. В зависимости от количества введенного стабилизатора, его природы и скорости

перемешивания получают гранулы полимера размером от 0,1 до 5 мм. Инициаторами полимеризации являются пероксиды и азосоединения, нерастворимые в воде и растворимые в мономере. Широкое применение нашли пероксиды бензоила и лаурила, используемые в количестве 0,2–0,5 %. Технологический процесс производства ПММА в суспензии состоит из следующих стадий: приготовление водной фазы, приготовление мономерной фазы, полимеризация ММА, выделение, промывка и сушка суспензионного ПММА.

Эмульсионную (латексную) полимеризацию эфиров акриловой и метакриловой кислот проводят в водной среде в присутствии инициаторов, растворимых в воде, но нерастворимых в мономере. Реакция протекает с высокой скоростью, образующийся полимер имеет молекулярную массу большую, чем при полимеризации в блоке, суспензии и в растворе. Полимер образуется в виде латекса, из которого можно выделять твёрдый продукт в виде тонкодисперсного порошка. При эмульсионной полимеризации в качестве эмульгаторов применяют различные мыла (олеиновые), соли органических сульфокислот, сульфированные масла и т.п., а также различные ПАВ неионогенного типа (растворяясь в воде, не образуют ионов). Инициаторами служат персульфат аммония, пероксид водорода и другие пероксиды, растворимые в воде.

Полимеризацию эфиров акриловой и метакриловой кислот в растворе проводят в тех случаях, когда полимеры используют для приготовления лаков. В качестве растворителей применяют бензол, изопропилбензол, хлорбензол, толуол, ацетон, циклогексанон и др. Инициаторами служат пероксид бензоила, динитрил азобисизомасляной кислоты и другие инициаторы радикального типа. При полимеризации в растворе образуются полимеры с низкой молекулярной массой вследствие передачи цепи на растворитель. В промышленности полимеризацию ММА обычно проводят в водно-метанольной среде (30:70), в которой растворяется мономер, но не растворяется полимер. ПММА образуется в виде порошка, выпадающего в осадок. Полимер отфильтровывают на центрифуге, а водно-метанольную смесь возвращают в процесс.

### **Технологии получения синтетических каучуков**

Классификация каучуков. Каучуки общего назначения. Бутадиен-стирольный и бутадиен-метилстирольный каучуки. Получение каучука низкотемпературной полимеризацией бутадиена с метилстиролом. Стереорегулярные синтетические каучуки, способы их получения. Производство полибутадиеновых и полиизопреновых каучуков. Каучуки специального назначения. Бутадиен-нитрильный каучук. Полиизобутиленовый и полихлоропреновый каучуки, свойства и применение. Схема процесса получения полиизобутилена. Схема процесса получения хлоропренового каучука.

Российская промышленность синтетического каучука (СК) занимает значительное место в мире. Первые технологии производства СК были разработаны на базе пищевого и гидролизного спиртов. С переходом на углеводородное сырьё из нефти, попутных нефтяных газов и природного газа размещение производств СК (мономеров, пластиков и каучуков) претерпело значительные изменения. Преимущественное развитие получили производства СК в Центральном (г. Ярославль, г. Москва, г. Ефремов), Поволжском (г. Казань, г. Волжский, г. Тольятти, г. Новокуйбышевск, г. Саратов, г. Нижнекамск), Уральском (г. Уфа, г. Пермь, г. Орск, г. Стерлитамак), Западно-Сибирском (г. Омск, г. Томск, г. Тобольск), Восточно-Сибирском (г. Красноярск, г. Ангарск) регионах с высокоразвитой нефтедобывающей и нефтеперерабатывающей промышленностью. Таким образом, наибольшее влияние на размещение производств полимеров оказывают сырьевой и энергетический факторы. В перспективе оно будет расширяться на базе западносибирской нефти и попутных газов в составе Омского, Томского, Тобольского нефтеперерабатывающих и нефтехимических комплексов, а также нефтеперерабатывающих заводов Восточной Сибири (г. Ачинск, г. Ангарск) с благоприятными энергетическими возможностями (Братская, Красноярская, Саяно-

Шушенская, Богучанская ГЭС). Исходным сырьем для получения полимеров являются сырая нефть и попутный нефтяной газ (ПНГ). Нефть разделяют на фракции (углеводороды определенной молекулярной массы) и далее уже используют в синтезе необходимых мономеров. Продукцию переработки ПНГ на газоперерабатывающих заводах (широкую фракцию легких углеводородов, ШФЛУ) разделяют на индивидуальные углеводороды на газофракционирующих установках (ГФУ) и далее их также используют в синтезе необходимых мономеров. Основным методом получения пластмасс и синтетических каучуков является полимеризация диенов и олефинов (алкенов). Наиболее широко в качестве мономеров в процессе производства используются бутадиен, изопрен, стирол,  $\alpha$ -метилстирол, акрилонитрил, хлоропрен, изобутилен, этилен, пропилен и др. В настоящее время производится широкий ассортимент синтетических каучуков, различных по составу и потребительским свойствам. Обычно каучуки классифицируют и называют по названию мономеров, использованных для их получения (изопреновые, бутадиеновые, бутадиен-стирольные, бутадиен-нитрильные каучуки и др.) или по характерной группе атомов, входящих в их состав (полисульфидные, кремнийорганические и т. д.).

Основные типы синтетических каучуков:

- изопреновый;
- бутадиеновый;
- бутадиен-стирольный;
- бутадиен- $\alpha$ -метилстирольный;
- бутилкаучук (изобутилен-изопреновый сополимер);
- этилен-пропиленовый;
- бутадиен-нитрильный (бутадиен-акрилонитрильный сополимер);
- хлоропреновый (поли-2-хлорбутадиен);
- силоксановый каучук;
- фторкаучуки;
- тиоколы (полисульфиды).

По областям применения каучуки принято разделять на каучуки общего и специального назначения.

Каучуки общего назначения обладают комплексом свойств, позволяющим применять их для производства широкого круга изделий, основной характеристикой которых является высокая эластичность при обычных температурах (шины, транспортные ленты, обувь и др.). Каучуки специального назначения должны обладать свойствами, обеспечивающими работоспособность изделий в специфических, часто экстремальных условиях: стойкостью к действию растворителей, масел, кислорода, озона, тепло- и морозостойкостью при сохранении своих основных свойств – высокой эластичности в широком диапазоне температур и другими специфическими характеристиками.

Существуют особые группы синтетических каучуков, такие как водные дисперсии каучуков – синтетические и искусственные латексы, жидкие каучуки – отверждающиеся олигомеры, наполненные каучуки – смеси каучука с наполнителями или пластификаторами. Среди каучуков общего назначения широко распространены бутадиеновые СКД (стереорегулярный 1,4-цис-полибутадиен) и изопреновые СКИ (1,4-цис-полиизопрен) каучуки. Они обладают высокой прочностью, эластичностью, износостойкостью и невысокой стоимостью, что обуславливает их широкое применение в производстве шин (более 90 %). Для модификации потребительских свойств каучуков широко используют сополимеризацию – основной диен полимеризуют с добавлением какого-либо алкена. Таким сополимером является еще один распространенный СК – бутадиен-стирольный каучук (СКС), который применяется при производстве резиновых изделий в широком ассортименте. Близок к СКС по свойствам и области применения бутадиен- $\alpha$ -метилстирольный каучук (СКМС). Бутилкаучук (БК) – сополимер изобутилена (2-метилпропена) с небольшим количеством изопрена – относят к каучукам

специального назначения, так как он обладает высокой стойкостью к различным воздействиям. Поэтому его используют для изготовления электроизоляции, антикоррозионных и теплостойких покрытий. Полихлоропрен (неопрен, наирит в СССР) – один из наиболее давно известных видов синтетических каучуков, разработанных компанией «Дюпон» еще в 1930-х годах. Каучук обладает высокой масло-, бензо- и озоностойкостью, широко используется в производстве клеев.

С высокой масло-, бензо- и теплостойкостью связано также и применение бутадиен-акрилонитрильного (СКН) каучука. Высокая прочность при растяжении и стойкость к различным воздействиям обуславливает их разнообразное применение – от искусственной кожи для обуви до изготовления износостойких покрытий, клеев и герметиков. Для работы в экстремальных условиях используют фторкаучуки – сополимеры фторированных или частично фторированных алкенов, традиционно считавшиеся каучуками, работающими в специфических условиях. Высокая теплостойкость, инертность к воздействиям агрессивных сред – растворителей, кислот, сильных окислителей, негорючесть, стойкость к УФ-облучению позволяют использовать эти уникальные каучуки для работы в условиях высоких температур, в агрессивных средах, а также для изоляции проводов и антикоррозионной защиты аппаратуры. Кремнийорганические каучуки – полиорганосилоксаны (помимо тепло- и морозостойкости и высоких электроизоляционных свойств) – обладают еще и физиологической инертностью, что обуславливает их применение в изделиях пищевого и медицинского назначения.

Синтетические каучуки выпускаются в промышленных масштабах уже почти 90 лет. Самой емкой областью потребления синтетического каучука в мире является шинная промышленность. Другим крупным сегментом потребления, который включает в себя самые разнообразные изделия, является производство резинотехнических изделий. Наиболее популярными каучуками в обоих сегментах являются изопреновый каучук (СКИ), бутадиен-стирольный каучук, бутилкаучук и полибутадиен. С 1931 г. (год пуска первого завода СК в СССР) и вплоть до 1990 г. СССР по объемам производства синтетических каучуков занимал первое место в мире. Сегодня Россия сохраняет лидирующие позиции как в производстве, так и в экспорте каучуков, сохраняя за собой право экспортера мирового значения. На внутреннем рынке остается примерно половина объема производимой продукции. Среди всех марок экспортируемого из РФ синтетического каучука больше всего экспортно ориентированными являются: изопреновый каучук (СКИ), бутадиеновый каучук и бутилкаучук.

Мировое потребление синтетического каучука с каждым годом увеличивается. Крупнейшие потребители – Китай, Япония, США и Южная Корея. Это объясняется продолжающимся ростом автомобильной промышленности и, соответственно, развитием производства смежных отраслей. Производство каучуков различного назначения является ведущим направлением в составе нефтехимической промышленности РФ в силу их конкурентоспособности и сохранения стабильных потребительских свойств, чем объясняется их дальнейшее развитие с расширением при этом экспортных позиций с одновременным развитием внутреннего рынка.

Главными предпосылками развития производства каучуков являются:

- расширение производств за счет увеличения их выработки в восточных регионах страны на базе западносибирской нефти и попутных нефтяных газов;
- создание производств мономеров, растворителей, катализаторов и других необходимых составляющих для производства каучуков с использованием отечественного сырья;
- сокращение импорта и увеличение доли отечественной полимерной продукции; при этом вытеснение импорта будет способствовать динамичному развитию отрасли и регионов в ближайшей перспективе;
- сохранение позиций на экспортных рынках;
- внедрение агрегатов большой единичной мощности, что значительно уменьшит выброс

органических продуктов в окружающую среду;

- создание новых видов полимерных материалов, пригодных для изготовления трубопроводов, арматуры, емкостей и различного оборудования, работающего в условиях агрессивной среды;
- быстрое развитие систем промышленной инфраструктуры.

Этому будет способствовать расширение использования новых видов полимеров, в том числе пластиковых композитов, как материала для производства крупногабаритных корпусных и мелких, конструктивно сложных деталей машин и механизмов, заменяющих и превосходящих по своим свойствам традиционные материалы.

### **Технологии получения продуктов поликонденсации**

Фенолальдегидные, карбамидоформальдегидные, меламиноформальдегидные полимеры. Свойства и применение. Условия протекания химического процесса. Производство полиэфирных полимеров. Производство полиэтиленгликольтерефталата, поликарбонатов. Алкидные смолы. Производство полиамидов: поликапролактама. Полиуретаны.

Фенолальдегидные полимеры синтезируются при поликонденсации фенолов (фенол, крезол, резорцин) с альдегидами (формальдегид, ацетальдегид, фурфурол). Наибольшее практическое значение имеют фенолформальдегидные полимеры, полученные поликонденсацией фенола с формальдегидом. Под влиянием катализаторов фенолы вступают в конденсацию с формальдегидом. Реакция протекает за счет атомов водорода фенола в *орто*- и *пара*-положениях по отношению к гидроксогруппе и за счет атома кислорода карбонильной группы альдегида. Фенолформальдегидные полимеры применяются для изготовления клеев, лаков, в производстве прессовочных порошков, пенопластов. Фенолформальдегидные смолы – первенцы промышленных синтетических смол, их производство под названием «бакелит» было впервые начато в 1909 г. Они используются в производстве различных пластмасс, которые в сочетании с разными наполнителями называются фенопластами. Фенолформальдегидные смолы применяются при изготовлении клеев и лаков, эмалей, красок, термоизоляционных материалов, древесных пластиков, литейных форм и др.

Конденсация альдегидов и кетонов с фенолами идет с удалением карбонильного атома О (в виде воды), а метиленовая группа  $\text{CH}_2$  или замещенная метиленовая группа ( $\text{CHR}$  либо  $\text{CR}_2$ ) встраивается между двумя молекулами фенола.

Полиэтилентерефталат (ПЭТФ) представляет собой линейный полиэфир, являющийся сополимером терефталевой кислоты и этиленгликоля в качестве основных компонентов и изофталевой кислоты и диэтиленгликоля в качестве сомономеров. Благодаря исключительному балансу возможностей ПЭТФ и тому, что в готовом изделии степень кристалличности и уровень ориентации можно контролировать, ПЭТФ используется для производства разнообразной упаковки для продуктов и напитков, косметики и фармацевтических средств. ПЭТФ-материалы незаменимы при изготовлении аудио-, видео- и рентгеновских пленок, кордовых нитей для автомобильных шин, бутылок для напитков, пленок с высокими барьерными свойствами, волокон для тканей. По физическим свойствам ПЭТФ – это твердое вещество, без запаха, белого цвета при кристаллическом состоянии и прозрачное – при аморфном состоянии. ПЭТФ прочный, жесткий и легкий материал. Пластик не ядовит.

Преимущества:

- высокая прочность и жесткость;
- высокое сопротивление ползучести;
- высокая поверхностная твердость;
- высокая устойчивость к деформации;
- хорошее свойство трения скольжения и износостойкость;
- хорошие электрические изолирующие свойства;

- высокая стойкость к химикатам (кроме щелочи, в которой материал подвержен питтинговой коррозии);
- хорошо лакируется.

Производство ПЭТФ основано на реакции терефталевой кислоты с гликолями, такими как бутандиол, пропиленгликоль и этиленгликоль, который используется наиболее часто. Использование других кислот в производстве, таких как нафталиндикарбоновая или молочная кислоты приводит к образованию других полиэфиров, таких как волокна полиэтиленнафталата и полилактидной кислоты.

Полиэфирные волокна являются одним из основных видов волокон, используемых в легкой промышленности в России. Производство волокон – капиталоемкое, доля ручного труда минимальна. Наличие развитого нефтехимического комплекса в перспективе позволит обеспечивать производителей выгодным доступом к сырью.

Исходными продуктами для синтеза ПЭТФ являются диметилтерефталат (ДМТ) и этиленгликоль (ЭГ). Реакция заключается в обмене метильной группы ДМТ на этиленгликолевую группу с образованием метанола как побочного продукта. Эту реакцию обмена сложного эфира проводят при температуре около 160 °С. Важное значение имеет соотношение ЭГ:ДМТ, которое обычно равно мольному соотношению 3,8:1. Реакция проходит при участии марганцевых катализаторов, которые попадают в состав продукта.

В результате реакции обмена сложного эфира образуется мономер бис-гидроксиэтилтерефталат. При достижении необходимого выхода этого промежуточного продукта избыток ЭГ удаляется перегонкой при атмосферном давлении и температуре от 235 °С до 250 °С. В качестве стабилизатора процесса используют соединения фосфора, такие как полифосфорная кислота. Перед дальнейшей полимеризацией проводят деактивацию марганцевого катализатора с целью уменьшения образования нежелательных побочных продуктов, которые ухудшают качество и приводят к плохой термической стабильности конечного ПЭТФ. Конечный полимер получают в результате реакций поликонденсации при непрерывном удалении избытка ЭГ. Температура реакции лежит в пределах 285-300 °С под вакуумом.

Процесс получения высоковязкого гранулированного кристаллического ПЭТФ (непрерывный процесс) осуществляется в две стадии:

- непрерывная поликонденсация на основе терефталевой кислоты (ТФК); процесс является непрерывным и заключается в использовании терефталевой кислоты в качестве сырья и этиленгликоля для получения полиэфирных нитей. На выходе образуется полимер с высокой вязкостью, что достигается за счет: смешения ТФК и ЭГ; предварительной поликонденсации; поликонденсации.

- непрерывная твердофазная дополиконденсация; производство ПЭТФ для пищевой упаковки предусматривает дополнительную стадию – твердофазную дополиконденсацию аморфного гранулята. Полученный на первой стадии процесса аморфный гранулят ПЭТФ необходимо кристаллизовать до степени кристаллизации около 40 %, что позволяет снизить его склонность к слипанию. Помимо кристаллизации необходимо также снизить содержание воды и ацетальдегида. Для этого используются различные способы: кристаллизация в пульсирующем слое; кристаллизация в псевдооживленном слое; использование трубчатого противоточного реактора-смесителя.

Периодическая поликонденсация на основе ДМТ. Синтез ПЭТФ в периодической поликонденсации на основе ДМТ представляет собой двухступенчатую реакцию:

- реакция обмена сложного эфира;
- процесс поликонденсации.

Инициирование реакции обмена: ДМТ и ЭГ одновременно подаются в реактор из резервуаров-хранилищ в сосуд для обмена сложного эфира. После введения катализатора и повышения температуры до 150-200 °С реакция начинается с замены метильных групп на ЭГ. Образовавшийся метанол конденсируют и хранят в резервуарах. Избыток ЭГ

выпаривают при температуре 200-260 °С, конденсируют и регенерируют в дистилляционной колонне и хранят в резервуарах. Конечная температура процесса обмена сложного эфира зависит от типа ПЭТФ (технический ПЭТФ, текстильный ПЭТФ) и/или типа используемого для поликонденсации катализатора. Получившийся продукт обмена сложного эфира переносят в автоклав для дальнейшей обработки. В автоклаве происходит поликонденсация путем повышения температуры (типичная температура 260-310 °С) и эвакуации (<500 Па, с использованием паровых инжекторов и/или вакуумных насосов). Вытесненный моноэтиленгликоль (МЭГ) выпаривают, конденсируют, регенерируют в дистилляционной колонне и хранят в резервуарах для дальнейшей обработки.

Поликарбонаты – это синтетические полимеры, сложные полиэфиры угольной кислоты и двухатомных спиртов с общей формулой  $(-O-R-O-CO-)_n$ , где R – это ароматический или алифатический остаток. Наибольшее промышленное значение имеют ароматические поликарбонаты, в первую очередь, поликарбонат на основе бисфенола А, благодаря его доступности. Поликарбонаты имеют высокую теплостойкость (до 153 °С). Отдельные термостойкие марки полимера (РС-НТ –в латинской транскрипции) выдерживают температуру до 160-205 °С. Полимеры обладают высокой жесткостью и стойкостью к ударным воздействиям, выдерживают циклические перепады температур от –253 °С до +100 °С, имеют высокую размерную стабильность, незначительное водопоглощение и проявляют хорошие диэлектрические свойства. Поликарбонат обладает высокой химической устойчивостью к большинству неинертных веществ, что дает возможность применять его в агрессивных средах без изменения его химического состава и свойств.

Основными областями потребления поликарбонатов являются электротехника и электроника, автомобилестроение, строительство и производство потребительских товаров, прежде всего бытовых приборов. Ключевой областью, определяющей перспективы применения поликарбонатов считается остекление автомобилей, так как широкое внедрение поликарбоната для этой цели приведет к значительному росту объемов его потребления.

В мире известно три метода получения поликарбонатов:

1) переэтерификация дифенилкарбоната бисфенолом А в вакууме в присутствии оснований при ступенчатом повышении температуры от 220 °С до 270 °С и постоянном удалении из зоны реакции выделяющегося фенола;

2) фосгенирование бисфенола А в растворе в присутствии пиридина при температуре 25 °С. Пиридин служит катализатором реакции и акцептором выделяющегося в реакции HCl. Для эффективного протекания реакции пиридин берут в большом избытке (не менее 2 молей на 1 моль фосгена). В качестве растворителей используют безводные хлорорганические соединения (обычно метиленхлорид), в качестве регуляторов молекулярной массы используют одноатомные фенолы;

3) межфазная поликонденсация бисфенола А с фосгеном в среде водной щелочи и органического растворителя, например метиленхлорида или смеси хлорсодержащих растворителей.

Наиболее распространенным промышленным способом производства поликарбонатов остается способ, основанный на межфазной поликонденсации. По этой технологии производится более 80 % поликарбоната в мире. Существующая технология, основанная на межфазной поликонденсации бисфенола А с фосгеном, имеет существенные недостатки, связанные с высокой токсичностью реагента, образованием побочных продуктов и необходимостью проведения тщательной очистки образующегося полимера от исходных реагентов и побочных продуктов.

В настоящее время в РФ существует производство поликарбонатов, основанное на методе поликонденсации дифенилкарбоната и бисфенола А. Это практически безотходная технология и в качестве сырья используются окись этилена, углекислый газ и бисфенол А. Особенностью данной технологии является и то, что в процессе получения

поликарбонатов не используется газ фосген (фосген является отравляющим веществом, применяемом в химическом оружии массового поражения), применяемый на подобных производствах во многих странах мира. Бесфосгенный процесс производства является более безопасным с точки зрения эксплуатации и экологии. В качестве побочного продукта получается моноэтиленгликоль с очень высокой степенью чистоты – продукт, пользующийся постоянным спросом на рынке.

Новейшие технологии ориентируются на бесфосгенный способ выпуска. Метод основан на взаимодействии дифенилолпропана и диметилового эфира угольной кислоты (ДМУК). Использование данного метода дает возможность перевести технологический процесс получения ПК из жидкой фазы в расплав, не применять в производстве токсичный фосген и значительно увеличить объемы производства. По всем показателям, кроме энергетических затрат, бесфосгенный метод превосходит традиционный. Побочный продукт производства – анизол, применяется в качестве растворителя промежуточного продукта в производстве красителей, фармацевтических препаратов и в качестве одного из компонентов побочного продукта производства поликарбонатов, применяется при производстве фенолформальдегидных смол и технического углерода. Поликарбонат выпускают в форме гранулята. В промышленности поликарбонаты (дифлон) получают по периодической и непрерывной схемам.

Технологический процесс производства поликарбоната периодическим методом состоит из следующих стадий: фосгенирование дифенилолпропана, промывка раствора полимера, высаживание полимера и выделение его из суспензии, сушка полимера и регенерация растворителей и осадителей.

Полиамиды – пластмассы на основе линейных синтетических высокомолекулярных соединений, содержащих в основной цепи амидные группы ( $-\text{NH}-\text{CO}-$ ), повторяющиеся от 2 до 10 раз. Полиамиды получают в результате реакции карбоксильной группы с аминогруппой, которая придает конкретные химические свойства конечным продуктам.

Современная химическая промышленность выпускает следующие основные модификации продуктов:

- алифатические полиамиды (аморфные полимеры, кристаллизующиеся гомо- и сополимеры);
- ароматические и полуароматические полиамиды (кристаллизующийся полифталамид и некоторые аморфные продукты);
- стеклонаполненные полиамиды (модифицированные композиты, состоящие из вяжущей смолы, стеклянных наполнителей и полиамидных нитей).

Известно два промышленных способа образования амидной группы. Таким образом, линейный полиамид можно разделить на два типа:

- тип АВ – получают путем полимеризации лактамов (циклических амидов) или аминокислот, где А обозначает аминогруппу и В – карбоксильную группу и оба являются частью одной и той же молекулы мономера. Наиболее важным полиамидом этой группы является полиамид 6 (ПА 6), где «6» указывает количество атомов углерода в исходном мономере (в этом случае капролактаме). Другими продуктами этой группы полиамидов являются полиамид 11 и полиамид 12.

- тип АА-ВВ – получают путем полимеризации диамина (обозначенного АА) и дикарбоновой кислоты (обозначенной ВВ). Главным представителем этого типа является полиамид 66, где «66» обозначает 6 атомов углерода между двумя аминогруппами диамина и 6 атомов углерода дикарбоновой кислоты.

Найлоны – это первые синтетические полукристаллические пластики, первые синтетические волокна и первые промышленные пластмассы. Полиамиды легко принимают различные формы, они твердые, устойчивые к истиранию, усадке и тепловым воздействиям. Выделяют также гибкие полиамиды, которые устойчивы к различным видам воздействий. Полиамиды также устойчивы к действию щелочей, нефтепродуктов и органических растворителей. Большинство полиамидов обладают свойствами к

самозатуханию в случае пожара.

Полиамид 6 (ПА 6) – это один из наиболее популярных полиамидов в связи с доступностью сырья (капролактама), широким спектром применений, простотой и экономической эффективностью производства, трансформации и рециркуляции этого полиамида. Полиамид 6 используется для выпуска широкого ассортимента продукции: нити полиамидной технического назначения, композиционных материалов с различными свойствами (ударопрочные, морозостойкие, водостойкие, трудногорючие), текстильных волокон и материалов, контактирующих с пищевыми продуктами, а также полимерных пленок. Продукты переработки полиамида-6 используются в различных отраслях промышленности: авто-, машино- и приборостроении, производстве бытовой и промышленной электротехники, шинной, текстильной, пищевой и фармацевтической промышленности.

Полиамид 6 получают в процессе периодической и непрерывной полимеризации. Периодическая полимеризация применяется при необходимости производства широкого спектра конечных продуктов с различными молекулярными массами. Использование реакторов непрерывной полимеризации позволяет получить более высокую производительность, однако ограничивает выбор товарной продукции. Непрерывная полимеризация используется для производства текстильных или промышленных волокон.

В непрерывных процессах производства используется конфигурация с одним или двумя последовательными реакторами. Основными этапами процесса, используемыми для получения полиамида 6, являются:

- полимеризация – раскрытие кольца капролактама в присутствии воды (гидролиз), присоединение линейной молекулы и образование макромолекулярной цепи (аддитивная полимеризация), длина которой определяется наличием агента обрыва цепи (например, уксусной кислоты);

- гранулирование – полимерный расплав проходит фильеру и с помощью ножей срезается, образуются гранулы овальной формы;

- обрезка – полимерный расплав подвергают экструзии через пластину с отверстиями (фильеру), получая цилиндрические гранулы (стружку);

- экстракция – удаление мономеров и циклических олигомеров из конечной смеси. В условиях равновесия реакции аддитивной полимеризации выход ПА 6 составляет 89–90 %, поэтому продукт загрязнен исходным мономером и циклическими олигомерами, которые должны быть удалены. Мешающие соединения удаляются путем экстракции горячей дистиллированной водой в противотоке;

- сушка – удаление влаги из гранул полимера по окончании процесса экстракции (12–13 % воды). Влага удаляется в потоке горячего азота, при этом должна быть достигнута высокая чистота азота, так как ПА 6 чувствителен к кислороду;

- получение вторичного лактама из экстракционных вод – капролактама и олигомеры, извлеченные из конечной смеси промывочной водой, повторно используются в процессе. Для этого экстракты подаются в теплообменники, где происходит концентрация смеси путем испарения воды.

Непрерывное получение ПА 6. Сырье (капролактама, деминерализованная вода, регулятор вязкости и замутняющий агент) смешивается и непрерывно подается в верхнюю часть реактора (полимеризационную колонну). Реакция протекает в течение 15–20 ч при температуре до 300 °С (при постоянном использовании теплоносителя для нагрева реактора). Протекая вниз по реактору через разные температурные зоны, капролактама нагревается и полимеризуется до ПА 6. Полиамид проходит через фильер, расположенный в нижней части колонны, охлаждается и разрезается на гранулы с помощью режущей машины. Выбросы, образующиеся при охлаждении, направляются на установку очистки. Поскольку не весь капролактама полимеризуется до полиамида, гранулы промываются в противотоке дистиллированной воды в экстракторе. После промывки вода содержит высокие концентрации капролактама и, следовательно,

направляется на концентрирование для повторного использования в процессе. Гранулят после экстракции поступает на стадию сушки, где высушивается в потоке азота. Затем сухие гранулы отправляются в бункер для хранения путем пневматической транспортировки.

Полиамид 66. На мировом рынке существует несколько типов полиамидов, однако полиамид 6 (ПА 6) и полиамид 66 (ПА 66) по-прежнему составляют более 90 % мирового производства полиамидов. Основным сырьем для производства полиамида 66 является водный раствор органической соли, полученной в результате реакции 1,6-гексаметилендиамина и 1,6-гександикарбоновой кислоты (адипиновой кислоты, соль 66, соль нейлона). Соль нейлона готовится в виде гомогенного раствора с концентрацией 52-53 %. Получаемый продукт чувствителен к кислороду и хранится в резервуарах в атмосфере азота. Полиамид 66 получается путем полимеризации мономера соли нейлона в растворе. В процессе производства могут быть получены сорта полимеров с разными характеристиками, которые зависят от последующей обработки (спиннинг, компаундирование и т. д.) и конкретного направления применения конечного продукта (текстиль, ковры, промышленные волокна, смолы и т. д.). Полиамид 66 может быть получен периодической и непрерывной полимеризацией. Для синтеза полимера с высокой молекулярной массой требуется дополнительный этап твердофазной полимеризации.

Полиуретаны – это синтетические гетероцепные полимеры, макромолекула которых содержит незамещенную и/или замещенную уретановую группу  $-N(R)-C(O)O-$ , где R – алкилы, арил или ацил. В макромолекулах полиуретанов также могут содержаться простые и сложноэфирные функциональные группы, мочевиная, амидная группы и некоторые другие функциональные группы, определяющие комплекс свойств этих полимеров. Полиуретаны получают реакциями полиприсоединения и поликонденсации. На практике наиболее распространена реакция полиприсоединения – взаимодействие ди- и триизоцианатов с гликолями или полиэфирами. Полиолы и изоцианаты вступают в реакцию в присутствии катализаторов и добавок, в результате чего образуются различные полиуретаны. Реакция проходит в несколько этапов. Вначале из диола и диизоцианата формируются бифункциональные молекулы изоцианата, имеющие группу  $-N=C-O-$  и гидроксильные группы ( $-OH$ ). В результате цепной реакции на обоих концах молекулярных групп образуются короткие цепочки структурно идентичных и однородных полимеров, которые могут быть полимеризованы с другими мономерами.

В зависимости от требуемого конечного продукта в реакционную смесь добавляются другие ингредиенты, такие как катализаторы, вспенивающие вещества, а также антипирены. Различные комбинации этих веществ позволяют производить целый ряд продуктов: жесткие и мягкие полиуретаны; жесткие и мягкие интегральные полиуретаны; эластомеры; клеи; покрытия и герметики. Различные виды полиуретана часто комбинируют с другими веществами для изготовления таких конечных продуктов, как теплоизоляционные стеновые панели, матрацы и мягкая мебель, сиденья автомобилей, домашние холодильники и морозильные камеры, панели из древесно-полимерных композиционных материалов, кузова грузовых автомобилей, обувь и спортивная одежда.

Полиуретаны можно получать в среде разбавителей (диоксан, хлорбензол и др.) и без них, при нагревании реакционной смеси до определенной температуры, зависящей от реакционной способности исходных компонентов. Катализаторами процесса служат щелочи, третичные амины и окислы металлов. Из полиуретанов линейного строения наибольшее распространение получил полиуретан на основе гексаметилендиизоцианата-1,6 и бутандиола-1,4. При синтезе других полиуретанов применяют толуиленидиизоцианаты, а в качестве гидроксилсодержащих соединений – простые и сложные полиэфиры с молекулярным весом 400–10 000. При поликонденсации диизоцианатов с соединениями, содержащими более двух гидроксильных групп, образуются полиуретаны сетчатого строения. При нагревании гидроксилсодержащих соединений и диизоцианата с водой также образуются неплавкие и нерастворимые

продукты.

Полиуретаны обладают стойкостью к действию различных растворителей, в том числе разбавленных кислот и щелочей. Они растворяются только в таких сильнополярных растворителях, как фенол, крезол, концентрированные минеральные и органические кислоты. Полиуретаны имеют высокую стойкость к атмосферным воздействиям, стойкость к действию кислорода и озона. С увеличением длины метиленовой цепочки в полиуретанах и повышением нерегулярности строения цепи понижается их температура плавления, улучшается водостойкость и растворимость, увеличивается эластичность, но снижается химическая стойкость.

Полиуретаны в основном применяются для получения пенопластов. Из полиуретанов получают также эластичные, устойчивые к старению волокна и пленки. Полиуретановые клеи и лаки, обладающие высокой адгезией к различным материалам, хорошей теплостойкостью, водо- и атмосферостойкостью, применяются для получения защитных покрытий и эмалировки проводов. Вследствие высокой маслостойкости, бензостойкости, износостойкости и ударной вязкости полиуретаны применяются в качестве конструкционного материала в машиностроении, строительстве, кабельной промышленности и т. д.

Пенополиуретаны получают при взаимодействии полиэфира, диизоцианата и воды в присутствии катализаторов. При образовании пенополиуретанов происходит выделение двуокиси углерода, которая вызывает вспенивание и сильное увеличение объема реакционной массы. В отличие от других пенопластов в случае полиуретанов пенообразование происходит без введения специальных газообразующих веществ. В процессе вспенивания протекают различные реакции, которые приводят к образованию макромолекул, содержащих мочевиновые, уретановые, амидные и другие группы с подвижным атомом водорода. В результате реакций этих групп с диизоцианатом образуются пенополиуретаны сетчатого строения.

Получают жесткие и эластичные пенополиуретаны. Жесткие пенопласты образуются на основе сильноразветвленных полиэфиров, содержащих избыток гидроксильных групп (синтезируются поликонденсацией глицерина или других многоатомных спиртов с дикарбоновыми кислотами). При относительно небольшом содержании гидроксильных групп в полиэфире (небольшое количество глицерина) получают эластичные пенопласты.

Пенополиуретаны могут получаться одностадийными и двухстадийными методами. По одностадийному методу все исходные компоненты смешиваются в реакционном аппарате одновременно. Выделяющаяся двуокись углерода равномерно распределяется в композиции, способствуя образованию однородной структуры пенопласта.

По двухстадийному методу сначала в отсутствие воды из полиэфира и диизоцианата, взятого в избытке, получается полиэфиризоцианат, который на второй стадии в присутствии катализаторов реагирует с водой. Эластичные пенополиуретаны называются поролонами. Сырьем для производства поролона служат полиэфир на основе адипиновой кислоты, диэтиленгликоля и небольших количеств триметилпропана (слаборазветвленный с молекулярным весом около 2000); толуилендиизоцианат (смесь 2,4- и 2,6-толуилендиизоцианатов), вода, катализаторы (диметилбензиламин, диметиланилин), эмульгаторы (натриевые соли сульфокислот), которые улучшают совместимость основных компонентов, замедляют скорость отверждения поверхности вспененного пенопласта для выхода избыточной двуокиси углерода, а также повышают устойчивость пены; парафиновое масло – для регулирования размера пор. Технологический процесс производства поролона состоит из следующих стадий: подготовка сырья, получение и вспенивание полиуретана, изготовление, вызревание и переработка блоков поролона.

## МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ К ЛАБОРАТОРНЫМ ЗАНЯТИЯМ

### Техника безопасности. Методы и приемы работы

#### Техника безопасности при работе с органическими веществами

Цель работы: изучить правила поведения и техники безопасности при работе в химической лаборатории; теоретические основы методов и приемов выполнения химического эксперимента.

Задание: получить сведения о требованиях безопасности при работе с органическими веществами, химической посудой и оборудованием; о правилах поведения в лаборатории и содержании рабочего места; о приемах безопасной работы при нагревании, получении высокомолекулярных веществ.

Теоретические сведения, необходимые для выполнения работы:

- общие правила поведения и работы в химической лаборатории;
- основы техники безопасности при работе с химическими реактивами;
- общие сведения и химической посуде и оборудовании.

В результате выполнения работы студент должен:

Знать:

- правила поведения, содержания рабочего места и работы в химической лаборатории;
- особенности работы с органическими веществами;
- правила техники безопасности в химической лаборатории;
- методы получения высокомолекулярных веществ, правила работы с химической посудой, оборудованием, нагревательными приборами.

Уметь:

- собирать установки для получения высокомолекулярных веществ;
- проводить нагревание на электрической плитке, водяной и песочной бане, колбонагревателе;
- пользоваться химической посудой и оборудованием.

Вопросы к защите:

- назвать правила безопасной работы с концентрированными кислотами, органическими веществами, в том числе легковоспламеняющимися веществами;
- назвать общие правила поведения в лаборатории и содержания рабочего места;
- перечислить действия при попадании на кожу концентрированных кислот, концентрированных щелочей, при возникновении возгорания;
- назвать правила нагревания плитке, водяной и песочной бане, колбонагревателе;
- объяснить устройство установки для получения высокомолекулярных веществ и правила безопасной работы с ней.

#### Радикальная полимеризация стирола в массе при различных концентрациях инициатора

Цель работы: определить скорость радикальной полимеризации стирола при различных концентрациях инициатора и оценить порядок реакции по инициатору.

Задание: провести радикальную полимеризацию стирола при различных концентрациях инициатора, определить выход полимера в пробах реакционной смеси рефрактометрическим методом, построить кинетические кривые полимеризации, определить скорость процесса и оценить порядок реакции по инициатору.

Теоретические сведения, необходимые для выполнения работы:

- свойства исходных веществ для синтеза;
- кинетические основы химических процессов.

В результате выполнения работы студент должен:

Знать:

- теоретические основы полимеризации;

- методику выполнения синтеза;
- требования техники безопасности при выполнении работы.

Уметь:

- проводить синтез в соответствии с методикой;
- определять выход полимера рефрактометрическим методом;
- определять скорость полимеризации.

Владеть:

- методами установления кинетических закономерностей процессов полимеризации.

Вопросы к защите:

1. Охарактеризуйте элементарные стадии радикальной полимеризации.
2. Назовите основные способы иницирования радикальной полимеризации и наиболее распространенные инициаторы, приведите схемы их распада.
3. Объясните, как влияют концентрации мономера и инициатора и температура на скорость радикальной полимеризации.
4. Объясните, как влияют концентрации мономера и инициатора и температура на скорость полимеризации и молекулярную массу полимера.
5. Какова роль в радикальной полимеризации ингибиторов, замедлителей и регуляторов?
6. Каковы достоинства и недостатки основных способов проведения полимеризации?
7. Написать уравнение полимеризации стирола.

### **Радикальная полимеризация стирола в массе. Определение выхода полимера весовым методом**

Цель работы: провести радикальную цепную полимеризацию стирола в массе, определить выход полимера при разной концентрации инициатора.

Задание: провести радикальную полимеризацию стирола при различных концентрациях инициатора, определить выход полимера в пробах реакционной смеси весовым методом.

Теоретические сведения, необходимые для выполнения работы:

- теоретические основы полимеризации;
- радикальный механизм;
- инициаторы.

В результате выполнения работы студент должен:

Знать:

- методику выполнения синтеза;
- требования техники безопасности при выполнении работы.

Уметь:

- проводить синтез в соответствии с методикой;
- записывать химические реакции, лежащие в основе синтеза;
- объяснять радикальный механизм процесса.

Владеть:

- методами оценки влияния факторов на процесс полимеризации.

Вопросы к защите:

1. Охарактеризуйте процесс блочной полимеризации.
2. Назовите достоинства и недостатки полимеров, полученных способом блочной полимеризации.
3. Дайте характеристику строения и физических свойств полистирола.
4. Назовите области практического применения полистирола.
5. Какова роль в радикальной полимеризации ингибиторов, замедлителей и

регуляторов?

6. Каковы достоинства и недостатки основных способов проведения полимеризации?

7. Какие факторы влияют на скорость радикальной полимеризации?

8. Какие побочные продукты могут образоваться при радикальной полимеризации?

Как уменьшить их образование?

9. Как строятся кинетические кривые полимеризации?

10. Как определяется скорость процесса и порядок реакции?

### **Окислительно-восстановительная полимеризация акрилонитрила**

Цель работы: изучить кинетические закономерности протекания радикальной цепной полимеризации в присутствии окислительно-восстановительной иницирующей системы.

Задание: провести радикальную полимеризацию акрилонитрила, определить выход полимера весовым методом.

Теоретические сведения, необходимые для выполнения работы:

- окислительно-восстановительные процессы, окислители и восстановители;
- свойства исходных веществ для синтеза;
- теоретические основы полимеризации.

В результате выполнения работы студент должен:

Знать:

- методику выполнения синтеза;
- требования техники безопасности при выполнении работы.

Уметь:

- проводить синтез в соответствии с методикой;
- записывать химические реакции, лежащие в основе синтеза;
- объяснять радикальный механизм процесса;
- объяснять роль окислительно-восстановительной иницирующей системы.

Владеть:

- навыками определения выхода полимера весовым методом.

Вопросы к защите:

1. Что такое полимеризация? Какие соединения способны к реакциям полимеризации?

2. Охарактеризуйте элементарные стадии радикальной полимеризации.

3. Дайте характеристику эмульсионной полимеризации.

4. Назовите достоинства и недостатки проведения полимеризации в эмульсии.

5. Дайте характеристику окислительно-восстановительным инициаторам. Приведите примеры.

6. Каковы достоинства и недостатки окислительно-восстановительных иницирующих систем?

7. Какие побочные продукты могут образоваться при радикальной полимеризации?

Как уменьшить их образование?

8. Напишите уравнение полимеризации акрилонитрила.

9. Как определяют выход продукта реакции?

### **Синтез полиэфира из фталевого ангидрида и этиленгликоля**

Цель работы: ознакомиться со способом получения линейного полиэфира с использованием ангидрида дикарбоновой кислоты, получить навыки исследования кинетики поликонденсационных процессов.

Задание: получить сложный полиэфир на основе фталевого ангидрида и этиленгликоля, определить выход полимера весовым методом, определить кислотное число, среднюю молекулярную массу и среднюю степень полимеризации полимера.

Теоретические сведения, необходимые для выполнения работы:

- процессы этерификации;
- кислотное число;
- свойства исходных веществ для синтеза;
- теоретические основы поликонденсации.

В результате выполнения работы студент должен:

Знать:

- методику выполнения синтеза;
- требования техники безопасности при выполнении работы.

Уметь:

- собирать установку для синтеза полимера;
- проводить синтез в соответствии с методикой;
- определять время окончания реакции.

Владеть:

- навыками определения кислотного числа, средней молекулярной массы и средней степени полимеризации полимера.

Вопросы к защите:

1. Чем отличается реакция поликонденсации от реакции полимеризации?
2. Как зависит структура образующихся продуктов от природы исходных мономеров?
3. Охарактеризуйте равновесную и неравновесную поликонденсацию.
4. Как влияют концентрация мономера и температура на процесс поликонденсации?
5. Какие факторы влияют на молекулярную массу поликонденсационных полимеров?
6. Почему молекулярная масса поликонденсационных полимеров значительно меньше, чем полимеризационных?
7. Какие побочные реакции протекают в процессе поликонденсации?
8. Охарактеризуйте основные способы проведения поликонденсации.
9. Что такое кислотное число продукта, когда и почему используют эту характеристику? Как определяют КЧ?
10. В чём состоят особенности промышленного способа получения полиэтилентерефталата и чем они обусловлены?
11. В каких областях практического применения, и в каких материалах используют полиэферы?

**Получение новолака поликонденсацией фенола с формальдегидом в кислой среде**

Цель работы: получить новолак методом поликонденсации фенола с формальдегидом в кислой среде, изучить закономерности протекания реакции поликонденсации.

Задание: получить новолак методом поликонденсации фенола с формальдегидом в кислой среде, определить выход полимера весовым методом, изучить закономерности протекания реакции поликонденсации.

Теоретические сведения, необходимые для выполнения работы:

- фенолформальдегидные полимеры;
- термопластичные и терморезистивные полимеры;
- катализ и катализаторы.

В результате выполнения работы студент должен:

Знать:

- методику выполнения синтеза;
- требования техники безопасности при выполнении работы.

Уметь:

- собирать установку для синтеза полимера;
- проводить синтез в соответствии с методикой;
- записывать уравнения реакций и объяснять механизм процесса поликонденсации.

Владеть:

- навыками установления взаимосвязи свойств новолачных полимеров с особенностями их макромолекулярного строения.

Вопросы к защите:

1. Напишите механизм реакции конденсации фенола и формальдегида в кислой среде. Чем обусловлено используемое соотношение реагентов?
2. В чём состоят особенности макромолекулярного строения новолачной смолы?
3. Какие катализаторы используют для синтеза новолачных смол и как они влияют на химическое строение продуктов?
4. Какие условия влияют на скорость и направление процесса поликонденсации фенола с формальдегидом?
5. Каковы физико-механические свойства новолачных смол? Какое строение они имеют?
6. Какие существуют способы отверждения новолачных смол и какие химические реакции при этом протекают?
7. Назовите основные области применения новолачных смол, типы и назначение материалов на их основе.
8. Приведите примеры и дайте общую характеристику процессам переработки новолачных смол в изделия.

### **Получение олигомеров резольного типа из фенола и формальдегида в присутствии аммиака**

Цель работы: получить резольную смолу методом поликонденсации фенола с формальдегидом в присутствии аммиака. Изучить закономерности протекания реакции поликонденсации. Рассчитать выход продукта поликонденсации.

Задание: получить резол методом поликонденсации фенола с формальдегидом в присутствии аммиака, определить выход полимера весовым методом, изучить закономерности протекания реакции поликонденсации.

Теоретические сведения, необходимые для выполнения работы:

- фенолформальдегидные полимеры;
- термопластичные и термореактивные полимеры;
- катализ и катализаторы.

В результате выполнения работы студент должен:

Знать:

- методику выполнения синтеза;
- требования техники безопасности при выполнении работы.

Уметь:

- собирать установку для синтеза полимера;
- проводить синтез в соответствии с методикой;
- записывать уравнения реакций и объяснять механизм процесса поликонденсации.

Владеть:

- навыками установления взаимосвязи свойств резольных полимеров с особенностями их макромолекулярного строения.

Вопросы к защите лабораторной работы:

1. Что такое поликонденсация? Какие соединения способны к реакциям поликонденсации?
2. Как происходит смещение равновесия в процессах поликонденсации?
3. Дайте характеристику проведения процессов поликонденсации в расплаве,

растворе, эмульсии, на границе раздела фаз, в твердой фазе.

4. Напишите механизм реакции конденсации фенола и формальдегида в щелочной среде.

5. В чём состоят особенности макромолекулярного строения резольной смолы?

6. Какие катализаторы используют для синтеза резольных смол, и как природа катализатора влияет на химическое строение и свойства продуктов?

7. В каких условиях и при каком соотношении реагентов образуются новолачные и резольные полимеры? Какие из них являются термопластичными и термореактивными?

8. Какие существуют способы отверждения резольных смол и какие химические реакции при этом протекают?

9. Назовите основные области применения резольных смол, типы и назначение материалов на их основе.

10. Приведите примеры и дайте общую характеристику процессам переработки резольных смол в изделия.

## МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ К ПРАКТИЧЕСКИМ ЗАНЯТИЯМ

### Получение полиолефинов в промышленности. Технологические расчеты

Цель работы: проведение технологических расчетов.

Задание: решить расчетные задачи по технологии получения полиолефинов.

Теоретические сведения, необходимые для выполнения работы:

- теоретические основы метода полимеризации;
- свойства газообразных веществ.

В результате выполнения работы студент должен:

Знать:

- виды полиолефинов и методы их получения.

Уметь:

- производить технологические расчеты получения полиолефинов.

- 1) Производительность трубчатого реактора полимеризации этилена при 170 МПа равна 6000 кг полиэтилена в час. Реактор представляет собой трубу диаметром 60 мм и имеет длину 1000 м. Определить объемную скорость подачи этилена (при указанном давлении и средней температуре газа 190 °С), если степень превращения этилена равна 12,5 %.

Решение

1. Определяем массовый расход этилена:

$$G_{\text{Э}} = \frac{G_{\text{ПЭ}}}{x} = \frac{6000}{0,125} = 48000 \text{ кг/ч}$$

2. Определяем объемный расход этилена при 190 °С и 170 МПа, исходя из того, что

$$\frac{P_1 \cdot V_1}{T_1} = \frac{P_2 \cdot V_2}{T_2}$$

и что 1 моль любого газа при нормальных условиях ( $T_1 = 273,15 \text{ К}$ ,  $P_1 = 0,101325 \text{ МПа}$ ) занимает объем 22,41383 л.

$$V_2 = \frac{P_1 \cdot V_1 \cdot T_2}{T_1 \cdot P_2} = \frac{0,101325 \cdot 48000 \cdot 22,41383 \cdot (190 + 273,15)}{28,05 \cdot 273,15 \cdot 170} = 38,76 \text{ м}^3/\text{ч}$$

3. Определяем объем реактора:

$$V_p = \frac{\pi \cdot d^2}{4} \cdot L = \frac{3,14159 \cdot 0,06^2}{4} \cdot 1000 = 2,83 \text{ м}^3$$

4. Определяем объемную скорость подачи этилена в реактор:

$$V_0 = \frac{V_2}{V_p} = \frac{38,76}{2,83} = 13,7 \text{ ч}^{-1}$$

- 2) Этилен, сжатый до 180 МПа, поступает в трубчатый реактор полимеризации с объемной скоростью подачи 12 ч<sup>-1</sup>. Объемный расход этилена, измеренный до его компримирования равен 40000 м<sup>3</sup>/ч, степень конверсии этилена 13 %. Средняя температура газа в реакторе 195 °С. Определить производительность по полиэтилену в расчете на 1 м<sup>3</sup> реактора.

Решение

1. Определяем объемный расход этилена при рабочих условиях:

$$V_2 = \frac{P_1 \cdot V_1 \cdot T_2}{T_1 \cdot P_2} = \frac{0,101325 \cdot 40000 \cdot (195 + 273,15)}{273,15 \cdot 180} = 38,59 \text{ м}^3/\text{ч}$$

2. Определяем объем реактора:

$$V_p = \frac{V_2}{V_0} = \frac{38,59}{12} = 3,22 \text{ м}^3$$

3. Определяем массовый расход этилена:

$$G_{\text{Э}} = \frac{P_2 \cdot V_2 \cdot M}{R \cdot T_2} = \frac{180 \cdot 10^6 \cdot 38,59 \cdot 28,05}{8314,41 \cdot (195 + 273,15)} = 50056,87 \text{ кг/ч}$$

4. Определяем производительность реактора по полиэтилену:

$$G_{\text{ПЭ}} = G_{\text{Э}} \cdot x = 50056,87 \cdot 0,13 = 6507,39 \text{ кг/ч}$$

5. Определяем производительность по полиэтилену с 1 м<sup>3</sup> реактора:

$$G'_{\text{ПЭ}} = \frac{G_{\text{Э}}}{V_p} = \frac{6507,39}{3,22} = 2020,93 \text{ кг}/(\text{ч} \cdot \text{м}^3)$$

- 3) Производительность установки полимеризации пропилена равна 2500 кг полипропилена в час. Определить массовый расход жидкой пропан-пропиленовой фракции с массовой долей пропана 40 %. Степень конверсии пропилена 98 %.

- 4) Скорость движения стальной ленты в полимеризаторе 30 м/мин, а слой полиизобутилена, снимаемый с ленты, имеет ширину 0,45 м и толщину 2,5 см. Определить массовый расход изобутена и этилена, если их массовое соотношение в смеси, подаваемой на полимеризацию, равно 1:5. Плотность полимера 910 кг/м<sup>3</sup>, степень конверсии изобутена 100 %.

### **Получение полистирола в промышленности. Технологические расчеты**

Цель работы: проведение технологических расчетов.

Задание: решить расчетные задачи по технологии получения полистирола.

Теоретические сведения, необходимые для выполнения работы:

- теоретические основы метода полимеризации;
- свойства стирола и полистирола.

В результате выполнения работы студент должен:

Знать:

- способы производства полимеров и сополимеров стирола.

Уметь:

- производить технологические расчеты получения полистирола.

- 1) Степень превращения стирола в первом форполимеризаторе 45 %. Процесс полимеризации ведут на установке производительностью по полистиролу 2000 кг/ч при степени конверсии стирола 95 %. Определить объемный расход стирола и массовое содержание полимера и мономера в реакционной смеси на выходе из первого форполимеризатора. Плотность стирола 906 кг/м<sup>3</sup>.

Решение

1. Определяем подачу стирола на полимеризацию:

$$g_{\text{СТ}} = \frac{G}{\alpha_{\text{СТ}}} = \frac{2000}{0,95} = 2105,26 \text{ кг/ч}$$

2. Определяем объемный расход стирола:

$$V_{\text{СТ}} = \frac{G_{\text{СТ}}}{\rho_{\text{СТ}}} = \frac{2105,26}{906} = 2,324 \text{ м}^3/\text{ч}$$

3. Определяем содержание полимера после первого реактора:

$$g_{\text{ПС}} = g_{\text{СТ}} \cdot \alpha_1 = 2105,26 \cdot 0,45 = 947,37 \text{ кг/ч}$$

4. Определяем содержание мономера после первого реактора:

$$g_1 = g_{\text{СТ}} - g_{\text{ПС}} = 2105,26 - 947,37 = 1157,89 \text{ кг/ч}$$

2) Предварительную полимеризацию стирола проводят последовательно в реакторах объемом по 10 м<sup>3</sup>. Время пребывания реакционной массы в каждом аппарате 18 ч, коэффициент заполнения аппаратов 0,8. Определить общее число реакторов для обеспечения производительности установки 1900 кг/ч при общей степени конверсии 95 %. Плотность стирола и реакционной массы в реакторах принять 906 кг/м<sup>3</sup>.

Решение

1. Определяем подачу стирола, поступающего на установку:

$$g_{\text{СТ}} = \frac{G}{\alpha_{\text{СТ}}} = \frac{1900}{0,95} = 2000 \text{ кг/ч}$$

2. Определяем полный объем, занимаемый реакционной массой:

$$V = \frac{g_{\text{СТ}} \cdot \tau}{\rho \cdot \varphi} = \frac{2000 \cdot 18}{906 \cdot 0,8} = 49,67 \text{ м}^3$$

3. Определяем число аппаратов:

$$n = \frac{V}{V_p} = \frac{49,67}{10} = 4,967 = 5 \text{ реакторов}$$

3) Полимеризацию стирола ведут в колонном аппарате до степени конверсии 95 %. Производительность установки 2000 кг/ч ПС, степень конверсии на первой стадии форполимеризации 75 %. Определить количество теплоты, выделяющейся на каждой стадии. Тепловой эффект полимеризации стирола 69 кДж/моль.

4) Массовый расход стирола на установке эмульсионной полимеризации 1300 кг/ч, объемная доля стирола в смеси, поступающей на полимеризацию 34 %. Определить число реакторов для проведения непрерывного процесса, если время пребывания смеси в каскаде реакторов 4 ч, объем каждого реактора 5 м<sup>3</sup>, коэффициент заполнения реактора 0,84. Плотность стирола 906 кг/м<sup>3</sup>.

### **Получение поливинилхлорида, поливинилацетата и полиметилметакрилата в промышленности. Технологические расчеты**

Цель работы: проведение технологических расчетов.

Задание: решить расчетные задачи по технологии получения поливинилхлорида, поливинилацетата и полиметилметакрилата.

Теоретические сведения, необходимые для выполнения работы:

- теоретические основы метода полимеризации;
- свойства поливинилхлорида, поливинилацетата и полиметилметакрилата.

В результате выполнения работы студент должен:

Знать:

- способы производства поливинилхлорида, поливинилацетата и полиметилметакрилата.

Уметь:

• производить технологические расчеты получения поливинилхлорида, поливинилацетата и полиметилметакрилата.

- 1) Производительность установки полимеризации винилацетата 400 кг/ч. На вход в первый полимеризатор подают винилацетата и метанол в соотношении 23:1 (масс. ч.). Единичный объем первого реактора 5 м<sup>3</sup>, а второго – 12 м<sup>3</sup>. Массовая доля ПВА в растворе, отбираемом после каскада 20 %. Полимеризацию ведут до 70 % конверсии мономера. Определить коэффициенты заполнения реакторов, если время пребывания реакционной массы в каждом аппарате равно 4 ч, плотность реакционной массы в первом аппарате 950 кг/м<sup>3</sup>, а во втором 820 кг/м<sup>3</sup>.

Решение

1. Определяем массовый расход раствора на выходе из второго реактора:

$$G = \frac{G_{\Pi}}{x_{\Pi}} = \frac{400}{0,2} = 2000 \text{ кг/ч}$$

2. Определяем объем реакционной массы:

$$V_{\text{р.м.}}^{\text{II}} = \frac{G \cdot \tau}{\rho^{\text{II}}} = \frac{2000 \cdot 4}{820} = 9,756 \text{ м}^3$$

3. Определяем коэффициент заполнения второго реактора:

$$\varphi^{\text{II}} = \frac{V_{\text{р.м.}}^{\text{II}}}{V_{\text{р.}}^{\text{II}}} = \frac{9,756}{12} = 0,81$$

4. Определяем массовый расход ВА на входе в первый реактор:

$$G_{\text{ВА}}^{\text{I}} = \frac{G}{\alpha} = \frac{400}{0,7} = 571,43 \text{ кг/ч}$$

5. Определяем массовый расход метанола на входе в первый реактор:

$$G_{\text{М}}^{\text{I}} = \frac{G_{\text{ВА}}^{\text{I}} \cdot \eta_{\text{М}}}{\eta_{\text{ВА}}} = \frac{571,43 \cdot 1}{23} = 24,845 \text{ кг/ч}$$

6. Определяем объем реакционной массы в первом реакторе:

$$V_{\text{р.м.}}^{\text{I}} = \frac{(G_{\text{ВА}}^{\text{I}} + G_{\text{М}}^{\text{I}}) \cdot \tau}{\rho^{\text{I}}} = \frac{(571,43 + 24,845) \cdot 4}{950} = 2,51 \text{ м}^3$$

7. Определяем коэффициент заполнения первого реактора:

$$\varphi^{\text{I}} = \frac{V_{\text{р.м.}}^{\text{I}}}{V_{\text{р.}}^{\text{I}}} = \frac{2,51}{5} = 0,5$$

- 2) На установке суспензионной полимеризации винилхлорида производительностью 3000 кг ПВХ в час степень конверсии мономера равна 90 % при времени процесса 9 ч. Объемное соотношение винилхлорид:водная фаза = 1:1,7. Определить число реакторов, необходимых для проведения процесса периодическим способом, если вместимость одного реактора 25 м<sup>3</sup>, а коэффициент его заполнения 0,85. Плотность винилхлорида 973 кг/м<sup>3</sup>.

Решение

1. Определяем массовый расход винилхлорида:

$$m = \frac{G}{\alpha} = \frac{3000}{0,9} = 3333,33 \text{ кг/ч}$$

2. Определяем объемный расход винилхлорида:

$$V_{\text{ВХ}} = \frac{m}{\rho} = \frac{3333,33}{973} = 3,426 \text{ м}^3/\text{ч}$$

3. Определяем объемный расход воды на входе в реактор:

$$V_{\text{H}_2\text{O}} = V_{\text{ВХ}} \cdot \beta_{\text{H}_2\text{O}} = 3,426 \cdot 1,7 = 5,824 \text{ м}^3/\text{ч}$$

4. Определяем объем, занимаемый реакционной массой:

$$V = \frac{(V_{H_2O} + V_{ВХ}) \cdot \tau}{\delta} = \frac{(3,426 + 5,824) \cdot 9}{0,85} = 97,94 \text{ м}^3$$

5. Определяем необходимое число реакторов:

$$n = \frac{V}{V_p} = \frac{97,94}{25} = 3,92 = 4 \text{ реактора}$$

3) Рассчитать массовый расход на одну операцию в реактор суспензионной полимеризации метилметакрилата (ММА) и других компонентов, если известно, что объем реактора 20 м<sup>3</sup>, обязательно интенсивное перемешивание (1,6...5 об/с). Соотношение мономер:вода = 1:3. Стабилизатор суспензии должен составлять 3 %, инициатор, растворимый в мономере – 0,5 %, пластификатор – 15 % от массы мономера. Плотность ММА – 945 кг/м<sup>3</sup>. Принимаем скорость вращения мешалки 5 об/с, а коэффициент заполнения реактора  $\phi = 0,6$ .

Решение

1. Определяем рабочий объем реактора:

$$V_p = V_{\text{ЕД}} \cdot \phi = 20 \cdot 0,6 = 12 \text{ м}^3$$

2. Определяем объемный расход мономера в аппарате, исходя из соотношения мономера к воде:

$$V_M = \frac{V_p}{4} = \frac{12}{4} = 3 \text{ м}^3$$

3. Определяем массовый расход мономера:

$$G_M = V_M \cdot \rho = 3 \cdot 945 = 2835 \text{ кг/опер.}$$

4. Определяем объемный расход воды:

$$V_B = V_M \cdot 3 = 3 \cdot 3 = 9 \text{ м}^3$$

5. Определяем массовый расход воды:

$$G_B = V_B \cdot \rho = 9 \cdot 1000 = 9000 \text{ кг/опер.}$$

6. Определяем массовый расход инициатора:

$$G_{\text{ИН}} = \frac{G_M \cdot In}{100} = \frac{2835 \cdot 0,5}{100} = 14,18 \text{ кг/опер.}$$

7. Определяем массовый расход пластификатора:

$$G_{\text{ПЛ}} = \frac{G_M \cdot Pl}{100} = \frac{2835 \cdot 15}{100} = 425,25 \text{ кг/опер.}$$

8. Определяем массовый расход стабилизатора:

$$G_{\text{СТ}} = \frac{G_M \cdot St}{100} = \frac{2835 \cdot 3}{100} = 85,05 \text{ кг/опер.}$$

4) Объемный расход винилацетата на установке полимеризации в растворе равен 1000 м<sup>3</sup>/ч. Из каскада двух реакторов непрерывно отбирают в час 2000 кг метанольного раствора, массовая доля полимера в котором равна 19 %. Определить количество теплоты, выделившейся при полимеризации в каждом аппарате, если степень конверсии мономера в первом реакторе равна 35 %. Тепловой эффект полимеризации винилацетата 89,5 кДж на 1 моль, а плотность мономера 934 кг/м<sup>3</sup>.

5) Объемный расход хлористого винила (плотность 973 кг/м<sup>3</sup>) на установке блочной полимеризации с двумя реакторами равен 5 м<sup>3</sup>/ч. В процессе полимеризации в первом реакторе выделяется 198,1 кВт теплоты. Определить степень конверсии хлористого винила в этом аппарате. Тепловой эффект полимеризации хлористого винила 91,6 кДж/моль.

- 6) Рассчитайте массы метилметакрилата, пластификатора (дибутилфталата) и инициатора для получения 250 блоков полиметилметакрилата, если в стеклянные формы размером 1200×1800×5 мм заливается метакрилат, содержащий 0,5 % инициатора и 4 % пластификатора (от массы мономера). Плотность метилметакрилата 924 кг/м<sup>3</sup>.

### Получение синтетических каучуков в промышленности. Технологические расчеты

Цель работы: проведение технологических расчетов.

Задание: решить расчетные задачи по технологии получения синтетических каучуков.

Теоретические сведения, необходимые для выполнения работы:

- теоретические основы метода полимеризации и сополимеризации;
- классификация и свойства синтетических каучуков.

В результате выполнения работы студент должен:

Знать:

- способы производства синтетических каучуков различных видов и назначения.

Уметь:

- производить технологические расчеты получения синтетических каучуков.

- 1) Определить загрузку реагентов и суммарный объем реактора для обеспечения производительности установки 2800 кг каучука в час и съем каучука с 1 м<sup>3</sup> реактора, если плотность латекса равна 1020 кг/м<sup>3</sup>, а 62 % конверсия достигается за 15 ч.

Решение

1. Определяем расход углеводородной фазы, подаваемой на установку:

$$G_{\text{УВ}} = \frac{G}{\alpha} = \frac{2800}{0,62} = 4516 \text{ кг/ч}$$

2. Определяем расход подаваемой на установку воды:

$$G_{\text{В}} = G_{\text{УВ}} \cdot 1,8 = 4516 \cdot 1,8 = 8129 \text{ кг/ч}$$

3. Определяем полный объем, занимаемый реакционной массой:

$$V_{\text{Р}} = \frac{(G_{\text{УВ}} + G_{\text{В}}) \cdot \tau}{\rho} = \frac{(4516 + 8129) \cdot 15}{1020} = 186 \text{ м}^3$$

4. Определяем съем каучука с 1 м<sup>3</sup> реакционного объема:

$$g = \frac{G}{V_{\text{Р}}} = \frac{2800}{186} = 15 \text{ кг/(м}^3 \cdot \text{ч)}$$

- 2) Производительность установки 1600 кг/ч каучука. Определить необходимую площадь поверхности теплообмена и число аппаратов с площадью поверхности охлаждения 46 м<sup>2</sup>. Тепловой эффект полимеризации бутадиена 72,6 кДж/моль, а акрилонитрила 73,3 кДж/моль. На входе в рубашку и змеевик подают рассол при -6 °С, а на выходе -2 °С. Коэффициент теплопередачи К = 150 Вт/(м<sup>2</sup>·К).

Решение

1. Определяем массу мономеров в каучуке:

$$G_{\text{ДВ}}^{\text{II}} = G_{\text{П}} \cdot x_{\text{ДВ}} = 1600 \cdot 0,6 = 960 \text{ кг/ч}$$

$$G_{\text{АКН}}^{\text{II}} = G_{\text{П}} - G_{\text{ДВ}}^{\text{II}} = 1600 - 960 = 640 \text{ кг/ч}$$

2. Определяем количество теплоты, выделившейся в процессе полимеризации:

$$Q_{\text{ДВ}}^{\text{II}} = \frac{G_{\text{ДВ}}^{\text{II}}}{M_{\text{ДВ}}} \cdot q_{\text{ДВ}} = \frac{960 \cdot 1000}{54,092 \cdot 3600} \cdot 72,6 = 357,91 \text{ кВт}$$

$$Q_{\text{АКН}}^{\text{II}} = \frac{G_{\text{АКН}}^{\text{II}}}{M_{\text{АКН}}} \cdot q_{\text{АКН}} = \frac{640 \cdot 1000}{53,064 \cdot 3600} \cdot 73,3 = 245,57 \text{ кВт}$$

3. Определяем суммарное тепло, выделившееся в процессе полимеризации:

$$Q = Q_{ДВ}^{II} + Q_{АКН}^{II} = 357,91 + 245,57 = 603,48 \text{ кВт}$$

4. Определяем площадь поверхности теплообмена:

$$F = \frac{Q}{K_T \cdot \Delta t_{cp}} = \frac{603,48 \cdot 1000}{150 \cdot 9} = 447,02 \text{ м}^2$$

5. Определяем количество полимеризаторов:

$$n = \frac{F}{F_p} = \frac{447,02}{46} = 9,72 = 10 \text{ аппаратов}$$

3) Рассчитайте расход соли NaCl и 98 % серной кислоты на 1 т каучука, который выделяется при коагуляции латекса СКС-30, если содержание полимера в нем 60 % (масс.). Коагуляцию проводят насыщенным раствором NaCl и 5 % раствором серной кислоты. Лабораторный анализ показал, что на 10 г латекса требуется 2,69 г NaCl и 5,38 мл 5 % раствора серной кислоты.

4) Массовая доля полимера в латексе, получаемом низкотемпературной сополимеризацией бутадиена и стирола (массовое соотношение мономеров в исходной смеси 55:45), равна 21 %. Производительность установки по латексу 15000 кг/ч. Определить массовые расходы мономеров и количество теплоты, выделяющейся при полимеризации, если степень конверсии мономера равна 61 %. Теплота полимеризации бутадиена 72,6 кДж/моль, а стирола – 69 кДж/моль.

### **Получение фенолальдегидных полимеров и алкидных смол в промышленности.**

#### **Технологические расчеты**

Цель работы: проведение технологических расчетов.

Задание: решить расчетные задачи по технологии получения фенолальдегидных полимеров.

Теоретические сведения, необходимые для выполнения работы:

- теоретические основы метода поликонденсации;
- свойства фенолальдегидных полимеров различных видов.

В результате выполнения работы студент должен:

Знать:

- способы производства фенолальдегидных полимеров различных видов.

Уметь:

- производить технологические расчеты получения фенолальдегидных полимеров.

1) На установке периодического действия, работающей 330 дней в год, необходимо произвести 5000 т/год жидкой фенолальдегидной смолы марки К-6. Смола имеет плотность 1210 кг/м<sup>3</sup> и содержание сухого остатка 60 %. Рассчитать расход реагентов на 1 операцию и на весь выпуск. Длительность операции составляет 5 часов. Смолу К-6 получают по рецепту (вес.%): фенол – 100; формальдегид – 40,5; гидроксид натрия – 1,0. Определить число аппаратов с V = 4 м<sup>3</sup> при коэффициенте заполнения отдельного аппарата 0,75.

Решение

1. Определяем эффективное время работы установки:

$$\tau_{эф} = 24 \cdot T_d = 24 \cdot 330 = 7920 \text{ ч}$$

2. Определяем число операций в год:

$$n = \frac{\tau_{эф}}{\tau} = \frac{7920}{5} = 1584$$

3. Определяем массовый расход смолы на одну операцию:

$$G = \frac{N \cdot 1000}{n} = \frac{5000 \cdot 1000}{1584} = 3156,56 \text{ кг/опер.}$$

4. Определяем объемный расход смолы на одну операцию:

$$U = \frac{G}{\rho} = \frac{3156,56}{1210} = 2,61 \text{ м}^3/\text{опер.}$$

5. Определяем рабочий объем реактора:

$$V_p = V \cdot \varphi = 4 \cdot 0,75 = 3 \text{ м}^3$$

6. Определяем необходимое число аппаратов:

$$k = \frac{U}{V_p} = \frac{2,61}{3} = 0,87 = 1 \text{ реактор}$$

7. Определяем массовый расход реагентов на одну операцию:

$$G_p = G \cdot \eta = 3156,56 \cdot 0,6 = 1893,9 \text{ кг/опер.}$$

8. Определяем расход отдельных компонентов для приготовления смолы:

фенол:

$$G_{\text{ФЕ}} = \frac{G_p \cdot m_{\text{ФЕ}}}{(m_{\text{ФЕ}} + m_{\text{ФО}} + m_{\text{NaOH}})} = \frac{1893,9 \cdot 100}{100 + 40,5 + 1} = 1338,5 \text{ кг/опер.}$$

формальдегид:

$$G_{\text{ФО}} = \frac{G_p \cdot m_{\text{ФО}}}{(m_{\text{ФЕ}} + m_{\text{ФО}} + m_{\text{NaOH}})} = \frac{1893,9 \cdot 40,5}{100 + 40,5 + 1} = 542,1 \text{ кг/опер.}$$

гидроксид натрия:

$$G_{\text{NaOH}} = \frac{G_p \cdot m_{\text{NaOH}}}{(m_{\text{ФЕ}} + m_{\text{ФО}} + m_{\text{NaOH}})} = \frac{1893,9 \cdot 1}{100 + 40,5 + 1} = 13,4 \text{ кг/опер.}$$

9. Определяем объемный расход фенола на одну операцию:

$$V_{\text{ФЕ}} = \frac{G_{\text{ФЕ}}}{\rho_{\text{ФЕ}}} = \frac{1338,5}{1057,6} = 1,27 \text{ м}^3/\text{опер.}$$

10. Формальдегид подается в виде 37 % водного раствора с плотностью 1113 кг/м<sup>3</sup>.

Определяем массовый расход формалина:

$$G_{\text{ФН}} = \frac{G_{\text{ФО}}}{x_{\text{ФО}}} = \frac{542,1}{0,37} = 1465,1 \text{ кг/опер.}$$

11. Определяем объемный расход формалина:

$$V_{\text{ФН}} = \frac{G_{\text{ФН}}}{\rho_{\text{ФН}}} = \frac{1465,1}{1113} = 1,32 \text{ м}^3/\text{опер.}$$

12. Гидроксид натрия для удобства дозировки подается в виде водного раствора с концентрацией 10 %. Плотность раствора равна 1109 кг/м<sup>3</sup>. Определяем массовый расход раствора гидроксида натрия:

$$G_{\text{Щ}} = \frac{G_{\text{NaOH}}}{x_{\text{Щ}}} = \frac{13,4}{0,1} = 134 \text{ кг/опер.}$$

13. Определяем объемный расход щелочи:

$$V_{\text{Щ}} = \frac{G_{\text{Щ}}}{\rho_{\text{Щ}}} = \frac{134}{1109} = 0,121 \text{ м}^3/\text{опер.}$$

14. Определяем суммарный объемный расход реагентов:

$$V = V_{\text{ФЕ}} + V_{\text{ФН}} + V_{\text{Щ}} = 1,27 + 1,32 + 0,121 = 2,711 \text{ м}^3/\text{опер.}$$

15. Определяем расход реагентов на весь выпуск смолы:

фенол:

$$N_{\text{ФЕ}} = G_{\text{ФЕ}} \cdot n = 1338,5 \cdot 1584 = 2120,2 \text{ т/год}$$

формалин:

$$N_{\text{ФН}} = G_{\text{ФН}} \cdot n = 1465,1 \cdot 1584 = 2120,2 \text{ т/год}$$

щелочь:

$$N_{\text{Щ}} = G_{\text{Щ}} \cdot n = 134 \cdot 1584 = 212,3 \text{ т/год}$$

- 2) Определите, какая получается смола: резольная или новолачная, если для поликонденсации израсходовано 15 кг фенола и 7,5 л формалина (содержание  $\text{CH}_2\text{O}$  в формалине около 40 г в 100 мл).
- 3) Рассчитайте теоретические расходные коэффициенты сырья при производстве 1 т новолачной смолы, если фенол берут 97 % чистоты, а формалин содержит (по массе) – 37 % формальдегида (плотность 1100 кг/м<sup>3</sup>). Формулу смолы принять  $\text{H}-(\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})-\text{CH}_2)_5-\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$ .

### **МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ**

Для успешного усвоения материала студент должен кроме аудиторной работы заниматься самостоятельно. Самостоятельная работа является активной учебной деятельностью, направленной на качественное решение задач самообучения, самовоспитания и саморазвития. Самостоятельная работа студентов выполняется без непосредственного участия преподавателя, но по его заданию и в специально отведённое для этого время. Условием эффективности самостоятельной работы студентов является ее систематическое выполнение.

Самостоятельная работа студентов включает самостоятельную проработку теоретического материала, работу с литературой, подготовку к лекциям, практическим и лабораторным занятиям, составление конспектов, оформление отчетов по лабораторным занятиям, самостоятельное исследование теоретического материала, не выносимого на лекции или практические занятия, выполнение домашних заданий, контрольных и проверочных работ, решение задач, проведение расчетов, подготовку к зачету и экзамену.

Все формы СРС, а также методы контроля способствуют многократному повторению материала, что, в свою очередь, позволяет студенту лучше запомнить термины и определения, понять изучаемый материал, разобраться в алгоритме решения задач и выполнения лабораторных работ. Таким образом, СРС как одна из активных форм обучения студентов способствует формированию у них знаний, умений и навыков, направленных на самостоятельное, творческое решение задач, возникающих в практической деятельности.

При изучении дисциплины следует обращать внимание на умение записывать формулы высокомолекулярных соединений, анализировать их состав, типы химических связей, виды функциональных групп, электронное строение. Без этих представлений невозможно устанавливать и прогнозировать химическое поведение полимеров в химических реакциях. Часть теоретического материала требует заучивания, это касается формулировок определений, расчетных формул. Однако их применение требует вдумчивого подхода. Чтобы определить последовательность действий при решении какой-либо технологической задачи, следует ставить себе вопросы, последовательные ответы на которые помогут прийти к правильному решению.

Усвоение нового материала невозможно без систематического применения знаний из области органической химии. Это касается, как номенклатуры органических соединений, так и их классификации, механизмов органических реакций, типов реагентов и др. Знание этого материала позволяет понять, как из более простых молекул углеводородов путем химических превращений можно получить сложнейшие полимерные соединения.

Изучение дисциплины представляет определенные трудности из-за большого объема

фактического материала, значительного количества новых понятий, своеобразия номенклатуры соединений. Поэтому, усвоение курса требует систематической и последовательной работы. Важно соблюдать последовательность перехода к изучению каждого следующего раздела лишь после того, как усвоен материал предыдущего. Необходимо суметь выделить главное, понять сущность тех или иных процессов, их значение, применение.

Для успешного освоения курса студенты обязаны самостоятельно выполнить ряд работ:

- изучить предлагаемые преподавателем темы теоретического материала и представить их в виде сжатого конспекта, пройти собеседование;
- выполнить в указанные сроки варианты домашних индивидуальных заданий по предложенным темам;
- подготовиться к выполнению лабораторных работ, изучив методику ее проведения, а затем к защите лабораторной работы, подготовив отчет и пройдя собеседование;
- подготовиться к выполнению тестирования на аудиторных и внеаудиторных занятиях по изученным темам, в том числе с использованием ЭИОС вуза;
- подготовиться к решению задач и выполнению технологических расчетов;
- подготовить локлады по предложенным темам.

Для успешной подготовки к текущему контролю студентам предлагаются вопросы для изучения и задания.