

КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ ТАРАСА ШЕВЧЕНКА

Навчальний посібник
до дисциплін і практикумів

**"Промислові полімери"
та "Основи технології
виробництва полімерних
матеріалів"**

для студентів хімічного факультету



Рецензенти:

канд. хім. наук, доц. Л. О. Вретік,
канд. хім. наук, доц. Н. П. Мельник

*Рекомендовано вченою радою хімічного факультету
(протокол № 1 від 8 вересня 2011 р.)*

"Промислові полімери" та "Основи технології виробництва полімерних матеріалів" : навчальний посібник до дисципліни та практикумів для студентів хімічного факультету / упорядн. І. О. Савченко, В. Г. Сиром'ятніков. – К. : Видавничо-поліграфічний центр "Київський університет", 2012. – 112 с.

ЗМІСТ

Розділ 1. Технічні умови полімеризації.	7
1.1. Полімеризація в масі	7
1.1.1. Гомофазна полімеризація у масі	7
1.1.2. Гетерофазна полімеризація у масі (полімеризація з осадженням)	9
1.1.3. Полімеризація у газовій фазі	10
1.1.4. Полімеризація у розчинниках	12
1.2. Суспензійна полімеризація	13
1.3. Емульсійна полімеризація	14
1.4. Поліконденсація в дисперсійних середовищах	16
Розділ 2. Поліетилен.	18
2.1. Одержання поліетилену	18
2.2. Будова і властивості поліетилену	21
2.3. Переробка і застосування поліетилену	22
Розділ 3. Поліпропілен.	23
3.1. Полімеризація поліпропілену в розчині	23
3.1.1. Полімеризація в рідкому полімері	24
3.1.2. Полімеризація в газовій фазі	25
3.2. Властивості поліпропілену	26
3.3. Застосування поліпропілену	26
Розділ 4. Поліізобутилен.	27
4.1. Одержання поліізобутилену	27
4.2. Властивості поліізобутилену	29
Розділ 5. Полістирол.	30
5.1. Одержання полістиролу	30
5.1.1. Блочний метод	30
5.1.2. Суспензійний метод	31
5.2. Переробка полістиролу	32
5.3. Властивості полістиролу	32
5.4. Типи полістиролу	34
5.5. Кополімери стирола	35
5.5.1. Типи кополімерів	35
5.5.2. Кополімери стирола з акрилонітрилом (САН)	35
5.5.3. Кополімери стирола з малеїновим ангідридом (СМА)	36

5.5.4. Інші кополімери стиролу.....	36
5.6. Терполімер АБС.....	37
Розділ 6. Полівінілхлорид.....	39
6.1. Одержання полівінілхлориду.....	39
6.2. Властивості ПВХ.....	40
6.3. Переробка і застосування ПВХ.....	41
6.4. Кополімери хлористого вінілу.....	42
6.4.1. Кополімери хлорвінілу з вінілацетатом.....	42
6.4.2. Кополімери хлорвінілу з багатьма основними ненасиченими кислотами та їх похідними.....	43
6.4.3. Кополімери хлорвінілу з акриловими ефірами	43
6.4.4. Кополімери хлорвінілу з акрилонітрилом.....	44
6.5. Хлорований полівінілхлорид.....	44
6.5.1. Властивості ХПВХ.....	45
6.5.2. Застосування ХПВХ.....	45
Розділ 7. Поліметилметакрилат.....	46
7.1. Одержання поліметилметакрилату.....	46
7.2. Властивості ПММА.....	47
7.3. Переробка і застосування ПММА.....	47
Розділ 8. Полівінілацетат.....	48
8.1. Промислові методи одержання полівінілацетату.....	48
8.2. Властивості ПВА.....	49
8.3. Застосування ПВА.....	50
Розділ 9. Полівініловий спирт.....	50
9.1. Методи одержання ПВС.....	50
9.2. Властивості ПВС.....	52
Розділ 10. Полівінілацеталі.....	53
10.1. Типи полівінілацеталів.....	53
10.1.1. Полівінілформаль.....	54
10.1.2. Полівінілбутираль.....	54
Розділ 11. Поліакрилонітрил.....	55
11.1. Одержання поліакрилонітрилу.....	55
11.2. Властивості ПАН.....	56
11.3. Застосування ПАН.....	57
Розділ 12. Поліакриламід.....	57
12.1. Одержання поліакриламід.....	57
12.2. Властивості і застосування поліакриламід.....	58

Розділ 13. Полідієни.....	59
13.1. Властивості полідієнів	59
13.2. Натуральний каучук.....	63
13.3. Гутаперча	64
13.4. Балата	64
13.5. Полібутадиєн	64
13.6. Бутадиєн-стирольний каучук	65
Розділ 14. Поліуретани.....	67
14.1. Одержання поліуретанів	67
14.2. Пінополіуретани	70
14.3. Каучуки	74
14.4. Властивості поліуретанових еластомерів	76
14.5. Лаки	76
14.6. Клеї	77
14.7. Волокна	78
14.8. Синтетична шкіра.....	79
Розділ 15. Конденсаційні полімери.....	80
15.1. Фенопласти	80
15.2. Амінопласти.....	81
15.3. Поліаміди	82
15.3.1. Методи одержання поліамідів	82
15.4. Поліамід 6.6	84
15.5. Поліамід 4	85
15.6. Поліамід 6	86
15.6.1. Одержання поліаміду 6	86
15.6.2. Властивості поліаміду 6	87
15.6.3. Застосування поліаміду 6	87
15.7. Поліамід 11	87
15.7.1. Застосування поліаміду 11	88
Розділ 16. Епоксидні смоли.....	88
16.1. Методи одержання епоксидних смол.....	88
16.2. Технологія виробництва діанових смол.....	91
16.2.1. Застосування діанових епоксидних смол	92
Розділ 17. Силікони	93
17.1. Номенклатура силіконів	93
17.2. Синтез полісилоксанів	95
17.3. Застосування силіконів.....	97

Розділ 18. Модифіковані натуральні полімери	97
18.1. Ацетатцелюлоза	97
18.1.1. Одержання ацетатцелюлози	97
18.1.2. Властивості ацетатцелюлози	98
18.1.3. Застосування ацетатцелюлози	99
18.2. Ацетобутират целюлози	99
18.3. Нітроцелюлоза	100
18.4. Етилцелюлоза	100
18.5. Метилцелюлоза	101
18.6. Карбоксиметилцелюлоза	102
18.7. Гідроксиетилцелюлоза	103
18.8. Модифікований казеїн	103
Розділ 19. Етроли	104
19.1. Властивості етролів	104
Розділ 20. Хітозан	105
Лабораторна робота №1.	
Суспензійна полімеризація метилметакрилату	107
Лабораторна робота №2.	
Одержання ненасиченого поліестеру з малеїнового та фталевого ангідридів і діетиленгліколю	108
Лабораторна робота №3.	
Одержання полівінілового спирту	110
Список рекомендованої літератури	111

Розділ 1.

Технічні умови полімеризації

1.1. Полімеризація в масі

Полімеризація в масі, яка ще називається блочною, є процесом синтезу полімерів із рідких мономерів, у які вводяться ініціатори й іноді невеликі кількості розчинників. Цей спосіб синтезу полімерів відрізняється тим, що з його допомогою одержуються найчистіші полімери, які не містять ніяких домішок, окрім самого мономера. Зокрема, саме таким чином одержують деякі оптичні прозорі полімери. Але, разом із тим, цьому методу притаманні значні технологічні труднощі, пов'язані з великим зростанням в'язкості в ході реакції. Відділення мономера від розплаву полімеру представляє значні технологічні труднощі, і часто відділений мономер потребує доочищення. Полімеризація в масі набула широкого розповсюдження у технологічній практиці для синтезу багатотоннажних полімерів загального призначення, таких як поліетилен низької густини, полістирол, полівінілхлорид та ін. Макрокінетичні параметри полімеризації в масі суттєво залежать від фазового стану реакційної суміші та значно розрізняються для гомофазних (полімер розчинний у своєму мономері) і гетерофазних (полімер нерозчинний у своєму мономері) процесів. Типовими прикладами гомофазних процесів є промислові процеси синтезу полістиролу і поліметилметакрилату, а гетерофазних – полівінілхлориду.

1.1.1. Гомофазна полімеризація в масі

Найбільш вивчені макрокінетичні закономірності гомофазної полімеризації стиролу при термічному ініціюванні процесу. Стирол представляє собою мономер, який легко полімеризується термічно вже при температурах 100–150 °С. Кінетична особливість цього процесу – квадратична залежність швидкості іні-

ціювання від концентрації мономера. Унаслідок цього середній ступінь полімеризації є функцією лише температури процесу. Крім того, для полістиролу характерний достатньо слабкий гелефект, вплив якого стає помітним приблизно з 60 %-го перетворення мономера. У цьому випадку він відіграє позитивну роль, частково компенсуючи зменшення середнього ступеня полімеризації як і зі зростанням ланцюга, так і зі збільшенням температури внаслідок теплового вибуху. Головна макрокінетична особливість полягає у великому зростанні в'язкості реакційної суміші в ході синтезу навіть при температурах 120–200 °С. Це повністю виключає можливість проведення цього процесу в одному реакторі будь-якого типу. Наприклад, показано, що навіть у реакторі, об'ємом 3 м³ при температурі синтезу 100–140 °С, повне відведення теплоти, яка виділяється в ході реакції, неможливе. Тому на практиці використовуються різні види послідовностей (каскадів) реакторів із перемінним температурним режимом.

При одержанні блочних виробів умови відводу теплоти реакції стають неблагочинними, але весь процес потрібно провести у замкнутому об'ємі форми й забезпечити при цьому високий ступінь перетворення мономера. Режим теплового вибуху виникає через те, що зі зростанням температури швидкість тепловідлення, пропорційна швидкості хімічної реакції, зростає за експонентою, а швидкість тепловідводу – лише лінійно. Крім того, загальна кількість виділеної теплоти, пропорційна об'єму реакційної маси, а її відведення – площі поверхні теплообміну. Звідси, полімеризацію в блоці потрібно проводити при температурах, що забезпечують технологічно необхідні швидкості реакцій і при можливо більших відношеннях поверхня теплообміну – об'єм реакційної маси. Практично у процесах використовуються обидва прийоми. Технологічно необхідний час реакції досягається за рахунок використання послідовного підвищення температури та зменшення товщини плівки виробу.

1.1.2. Гетерофазна полімеризація в масі (полімеризація з осадженням)

Ряд мономерів (етилен, вінілхлорид, тетрафторетилен, акрилонітрил, метакрилова кислота) полімеризуються з утворенням полімеру, який практично нерозчинний у своєму мономері або у використовуваному розчиннику. Наприклад, розчинність полімеру у своєму мономері для полівінілхлориду складає 0,03 % (мас.), а для поліакрилонітрилу ще меншу величину. Через це практично відразу після початку процесу в реакційній суміші утворюється дві фази: тверда полімерна й рідка мономерна. Полімеризаційні системи такого типу одержали назву гетерофазних, і явища, пов'язані з утворенням окремої твердої фази, характерні для полімеризації як у масі, так і в дисперсійних середовищах.

На першій стадії звичайної гомогенної полімеризації гомофазність зберігається лише до 0,5 % перетворення, а при $x_m = 0.01$ реакційна суміш уже є суспензією частинок полімеру, який набух у своєму мономері. У другій стадії відбувається процес гетерофазної полімеризації з чотирма характерними областями.

1. До 10 % конверсії частинки твердої фази поводять себе незалежно одна від одної й зростають у розмірах при невідмінності їхньої кількості.

2. В області 10–20 % перетворення мономера відбувається процес вторинного структуроутворення, який характеризується утворенням мікроблоків. До кінця цього періоду реакційна суміш є багатомірною системою пухкоупакованих частинок полімеру, які не здатні до самостійного переміщення.

3. На третій стадії реакції в області 20–77 % перетворення мономера утворюється пористий макроблок із набухлих частинок полімеру, зважених у мономері.

4. При $x_m > 0.77$ вільний мономер поза межами частинок полімеру вичерпується, і процес полімеризації відбувається в цих частинках. Швидкість витрати мономера знову буде описуватися кінетикою гомогенної полімеризації.

Управління процесами гетерофазної полімеризації – складне й неоднозначне завдання, унаслідок сильного взаємного зв'язку між окремими змінними, які описуються рівняннями. Найбільш важ-

лива роль у температурі, яка у процесах контролюється й регулюється. При цьому має значення як початкова температура суміші, так і швидкість її зміни. Як правило, у періодичних процесах використовується ступінчата зміна (підвищення) температури, яка чергується з ізотермічними стадіями витримки й забезпечує необхідну продуктивність реакторів-полімеризаторів.

1.1.3. Полімеризація в газовій фазі

Полімеризацію в газовій фазі проводять у разі використання газоподібних мономерів, які характеризуються низькою критичною температурою кипіння. Прикладами таких мономерів є етилен і тетрафторетилен. Полімеризація в газовій фазі з технічної точки зору є важкою, оскільки вимагає високого тиску 10^8 Па.

Полімеризацію в газовій фазі проводять в адіабатичних реакторах трубчастого або автоклавного типу, у які подають газоподібний мономер після двоступеневого стиснення до необхідного тиску. Мономер із газометра змішують із рециркуляційним і подають компресором під тиском до змішувача. Надалі газ піддають другому стисненню до робочого тиску. До реактора подають холодний газ після попереднього змішування його з ініціатором, яким може бути розпилений пероксид або кисень, що надходить із боку входу першого компресора в такій кількості, щоб його вміст у зоні реакції залежно від отриманого типу полімеру становив 0,0045–0,0185 %. Перемішування в адіабатичному реакторі відбувається пропусканням через реакційну масу гарячого повітря.

Завершивши ініціювання процесу, припиняють нагрівання і починають охолодження.

Після виходу з реактора реакційну масу, за допомогою редукційного клапана, доводять до тиску $2,5 \cdot 10^7$ Па і направляють до сепаратора, який працює при температурі 150 °С. Із сепаратора газ проходить через кількоступеневі кожухотрубні холодильники й циклони до змішувача. Частину циркуляційного газу подають у мережу паливного газу або на інші виробництва. Наприклад, для одержання етилбензолу, оксиду етилену, етилового спирту й ін. Рідкий полімер під тиском подають через клапан до збірника, у

якому проводять дегазацію, і далі полімер витискається у формі дроту, який ріжуть на гранули. Останні струменем води переносять на вібраційне сито та після висушування подають пневматично до відділень гомогенізації, забарвлення та відвантаження.

Характеристика реакторів для полімеризації

Відомі два основні типи реакторів для проведення полімеризації в газовій фазі: автоклави і трубні реактори.

До складу адіабатичного реактора автоклавного типу входить мішалка з двигуном. У середині, автоклави мають кілька зон реакцій. Температуру в зоні реакції регулюють шляхом подачі етилену, а також кількістю ініціатора, розчиненого у вуглеводнях. Практично майже вся теплота реакції відводиться реакційною сумішшю. Через стінки реактора, що охолоджується повітрям, відводиться лише 7–10 % теплоти. Мішалка, а також великі діаметри автоклава не дають змоги точно витримувати конкретну температуру в зоні реакції. Це стосується й каталізатора. Тому в процесі полімеризації можливе локальне підвищення температури, яке приводить до розкладу мономера, що може спричинити раптове підвищення тиску й утворення сажі. Тому в таких реакторах передбачені пластинки безпеки, вмонтовані в корпус. При зростанні тиску понад норму пластинки безпеки тріскаються і тоді по спеціальному трубопроводу газ виводиться в атмосферу. Щоб максимально зменшити ймовірність вибуху етиленової хмари, аварійні виходи заповнюють порошкоподібною содою. Через підвищену можливість розкладу етилену під високим тиском прийнято граничну межу тиску експлуатації автоклавних полімеризаторів $1,75 \cdot 10^8$ Па. Установки такого типу, із точки зору безпеки, потрібно встановлювати по краях заводської території за 60 м від охоронної зони.

Переваги реактора автоклавного типу такі:

- можливість одержання в ньому кількох видів полімерів;
- гнучкість при завантаженні його етиленом до 50 % проектної потужності;
- практично мала ймовірність входження кисню в структуру отримуваного полімеру.

Другим типом полімеризатора для проведення процесу в газовій фазі є трубний реактор, що має форму змійовика, реакційну

трубу якого вмонтовано всередині водного кожуха, здатного витримувати тиск $3 \cdot 10^6$ Па (з вимушеною циркуляцією води протитечією мономеру). Більшість фірм надає перевагу паралельно працюючим секціям обігу води, кожна з яких має окремий набір циркуляційних насосів, а також сепараторів для відділення пари від води. Таке технічне вирішення дає змогу одержувати невисокий перепад температур між входом і виходом води з кожної секції, а також проведення полімеризації мономеру при різних температурах у верхній і нижній зонах реактора. У реакторі цього типу 80 % теплоти реакції відводиться через стінки, а утворена водяна пара через редуктор тиску або регулятор подається до загальнозаводської нагрівальної мережі. Ступінь конверсії при одному проході через реактор становить 11–18 % і залежить від використаного ініціатора.

Температура процесу полімеризації вимірюється в кількох місцях. Кожний термометр зв'язаний із пристроєм, який дає змогу виходити газоподібним продуктам у випадку раптового зростання температури вище від встановленої межі. Завдяки цьому пластинки безпеки рідко руйнуються, а можливій реакції легше запобігти, ніж у випадку автоклавного реактора.

До недоліків трубного реактора варто віднести осадження полімеру на стінках, унаслідок чого зменшується коефіцієнт передачі теплоти, що впливає на молекулярну масу полімеру. Для цього використовують пульсацію тиску в межах $\pm 3 \cdot 10^7$ Па, яка програмується комп'ютером. Недоліками є виробництво меншої кількості (20 %) видів поліетилену, ніж в автоклавному реакторі, мала гнучкість у завантаженні полімеризатора, утворення кисневмісних сполук і їхнього входження до структури полімеру, а також необхідність використання сировини досить високої чистоти.

Перевагами реактора такого типу є велика продуктивність, висока ймовірність руху мономеру, малі потреби в заміні деталей, простота обслуговування й ремонту.

1.1.4. Полімеризація в розчинниках

Процеси полімеризації в розчинниках відбуваються тоді, коли полімеризується мономер, розчинений у відповідному розчиннику. При цьому полімер може або розчинитися, або не розчинитися

в цьому ж розчиннику (гомо- чи гетерофазні системи). Як із технологічної так і з економічної точок зору використання розчинників є небажаним. Обумовлено це не лише тим, що внаслідок зменшення концентрації реагентів зменшується питома продуктивність апаратури. Виникає також необхідність виділення полімеру з розчину й регенерації розчинника. Крім того, у радикальній полімеризації потрібно мати на увазі можливість передачі ланцюга на розчинник. Тому гомогенні гомофазні процеси з радикальним ініціюванням використовуються рідко (для одержання готових до використання розчинів полімерів у розчинниках – лаків).

Іонне ініціювання полімеризації внаслідок високих швидкостей іонних процесів обумовлює значно більше використання полімеризації в розчинниках. Пов'язано це з можливістю дуже точного регулювання температури синтезу за рахунок часткового випаровування розчинника з подальшим поверненням його в реактор.

Можливості управління процесами полімеризації в розчинниках досить значні. Найбільш сильний вплив має температура, зміна якої здатна змінити область протікання процесу. Тиск мономера, який визначає межу розчинності в розчиннику також може стати суттєвим фактором.

1.2. Суспензійна полімеризація

Суспензійна (мікроблочна, гранульна) полімеризація є найбільш розповсюдженим способом одержання полімерів. Завдяки малому характеристичному лінійному розміру реакційної зони (крапля мономеру) вона дозволяє дуже точно регулювати важливий для ланцюгової полімеризації фактор, а саме – температуру. Крім того, цей вид полімеризації відрізняється простотою відділення полімеру (фільтруванням) і одержання товарної форми (порошку, що утворюється при сушці). Невелике забруднення полімеру допоміжними речовинами – стабілізаторами.

Звичайно суспензійна полімеризація здійснюється в присутності ініціаторів, розчинних у мономері (або малорозчинних), у водних дисперсіях, створюваних інтенсивним змішуванням рідкого мономера, також звичайно нерозчинного у воді, і води у

співвідношенні 1:1–1.2). Такі дисперсії є термодинамічно нестійкими та їхня динамічна метастабільність при перемішуванні в ході процесу полімеризації забезпечується введенням стабілізаторів – речовин, ускладнюючих коалесценцію крапель мономера. Як стабілізатори використовуються розчинні у воді гідрофільні полімери типу полі вінілового спирту, солі карбоксиметилцелюлози, кополімери метакрилової кислоти та її ефірів, а також нерозчинні у воді солі типу три- і поліфосфат кальцію з поверхнею, модифікованою ПАР, різноманітні глини і т. п.

Реакція полімеризації відбувається в краплях мономера, де відбувається зародження (тобто розклад ініціатора й утворення активного центру), зростання й обрив ланцюга. Таким чином, окрема крапля є періодичним мікрореактором змішування. Однак реально ці мікрореактори не є ізольованими один від одного. На початку реакції їхній склад по всьому реактору в цілому усереднюється за рахунок динамічної рівноваги конкуруючих процесів коалесценції (злипання) і редиспергування (подрібнення, руйнування) окремих крапель. Зі зростанням ступеня перетворення мономера, який супроводжується значним збільшенням в'язкості всередині краплі починає превалювати процес коалесценції крапель. Наступає так звана "липка" стадія суспензійної полімеризації, у якій і формується розподіл за розмірами (гранулометричний склад) кінцевого продукту – полімерного бісеру.

Подальше зростання ступеня перетворення мономера в краплі приводить до її затвердіння, співудари окремих полімерно-мономерних крапель стають пружними, і їхня коалесценція одна з одною не відбувається.

Є широкі можливості регулювання ходу суспензійної полімеризації та якості одержуваного продукту. Найбільше значення мають тип і концентрація стабілізатора й інтенсивність перемішування.

1.3. Емульсійна полімеризація

Емульсійна (латексна) полімеризація також здійснюється в дисперсійному (звичайно водному) середовищі, але в присутності поверхнево-активних речовин (ПАР), що суттєво її відрізняє

від інших видів полімеризації. Оскільки в ній використовується розчинний у воді ініціатор, то процеси зародження, зростання і обриву ланцюга просторово розділені. Оскільки такі ініціатори внаслідок побічних процесів збільшують кислотність середовища, а кислоти прискорюють розклад ініціатора, то необхідно використовувати буферні розчини. Звичайно використовуються слабо лужні фосфатні й карбонатні буфери.

Зародження ланцюга відбувається внаслідок взаємодії фрагмента ініціатора з молекулою мономера в дисперсійному середовищі (воді), куди мономер повинен продифундувати з первісної і стабілізованої ПАР краплі мономера. Ця активна частка потім мігрує через водну фазу до міцели, утвореної надлишком ПАР і захвачується нею. Зростання макромолекули відбувається за звичайною реакцією молекул мономера, але які продифундували через водну фазу в цю активну міцелу, а точніше в поступово зростаючу полімерно-мономерну частку (ПМЧ), яка містить як зростаючу макромолекулу, так і мономер. Надалі весь мономер переходить у ПМЧ, де завершується процес утворення полімеру.

Характерною особливістю емульсійної полімеризації є місце обриву ланцюга й утворення неактивної молекули полімеру. Обрив ланцюга відбувається в ПМЧ за механізмом рекомбінації або диспропорціонування внаслідок реакції активного центра з абсорбуючими з водною фазою іншими активними частинками, але не макромолекулярного типу. Унаслідок цього заселеність активних ПМЧ активними частинками повинна бути близькою до одиниці. Це пояснює те, чому саме в емульсійній полімеризації утворюються найбільш високомолекулярні полімери – їхня середня молекулярна маса досягає 10^6 . Таким чином, процес емульсійної полімеризації є складним і складається з трьох стадій.

Оскільки емульсії, на відміну від суспензій є термодинамічно стійкими системами, то технологічно з'являється можливість застосування безперервних процесів.

1.4. Поліконденсація в дисперсійних середовищах

Процеси поліконденсації також можуть проводитися в дисперсійних середовищах. Серед них потрібно відмітити емульсійний і міжфазний способи проведення поліконденсації, які застосовуються в промисловості для синтезу поліамідів, полісечовин, епоксидних смол і поліуретанів. Характерною особливістю цих процесів є те, що в них мономерні перебувають у різних фазах, і тому реакція між ними може відбуватися як в одній із фаз (емульсійна поліконденсація), так і на межі їхнього розділення (поліконденсація на межі розділення фаз). В обох випадках потрібен масоперенесення одного з реагентів до місця реакції, який суттєво може впливати на її швидкість і якість утворюваного продукту. Дисперсійним середовищем виступає вода, у якій розчинний один із мономерів (наприклад діаміни в синтезі поліамідів). Другою дисперсною фазою, яка містить у розчиненому вигляді інший мономер (наприклад, дихлорангідриди карбонових кислот у синтезі поліамідів), звичайно є органічний розчинник, який не змішується з водою. Є особливості і в ММР утворюваних полімерів, оскільки діючими є не загальні концентрації реагентів у суміші в цілому, а їхні концентрації в зоні безпосередньо хімічної взаємодії. Так, наприклад, надлишок однієї з функціональних груп, які перебувають у різних фазах, дуже впливає на середній ступінь поліконденсації в процесі, який відбувається у внутрішній кінетичній області (блочна, емульсійна поліконденсація), у випадку реакції на поверхні розділення фаз (міжфазна поліконденсація) може впливати слабше. Унаслідок цього поліконденсація на межі розділення фаз має багато характерних особливостей, які властиві лише їм, серед яких особливо потрібно відмітити такі.

1. Якщо концентрації реагентів у фазах підтримуються постійними (або мало змінюються), то співвідношення об'ємів, фаз і час не впливають на середню молекулярну масу полімеру, що утворився.

2. Середній ступінь поліконденсації зі зростанням температури синтезу падає значно більше, ніж у поліконденсації в масі або в емульсії.

3. Сильний вплив на середню молекулярну масу полімеру має тип органічного розчинника. Суттєвою є здатність розчинника розчинити полімер. Експериментально знайдено, що утворенню полімера високої молекулярної маси не сприяють ні "хороший" розчинник, ні осаджувач, а оптимальними є розчинники, у яких утворена на межі розділення фаз плівка полімера лише трохи набухає.

4. У зв'язку з останньою особливістю стає зрозумілим вплив на ММР турбулізації фаз. Крім того, що збільшення турбулізації зменшує товщину межової плівки, воно також сприяє "відновленню" поверхні розділення фаз, що і призводить до експериментально спостереженої залежності середньої молекулярної маси, наприклад, від числа обертів мішалки у вигляді кривої з насиченням.

5. Із цих самих причин спостерігається суттєвий вплив наявності ПАР у реакційній суміші. Вони не лише змінюють поверхневий натяг на межі розділення фаз і сприяють її лабільності, але також у ряді випадків можуть виступати як прискорювачі міжфазного перенесення речовин (реагентів і продуктів реакції) з однієї фази в іншу (міжфазний каталіз).

Технологічне оформлення процесів міжфазної поліконденсації визначається її характерними особливостями, до яких належать: низькі температури синтезу (до 40 °С), невисокі вимоги до чистоти мономерів і співвідношення фаз, можливість використання високоефективних реакторів, у яких процес синтезу може пов'язуватися з одержанням товарної форми полімеру (нитки, плівки і т. і.).

Насамкінець потрібно зазначити, що всі процеси міжфазної поліконденсації забезпечують лише дуже низьку питому продуктивність реакторів. Навіть в емульсійній полімеризації в присутності органічного розчинника коефіцієнт використання повного об'єму реактора складає величину 0.5–0.6. У процесах міжфазної поліконденсації використовується лише поверхня розділення фаз, яка складає, у кращому випадку, десяту частину повного об'єму реактора. Тому економічно їхнє використання виправдане лише в тому випадку, якщо одержання відповідних полімерів іншими методами ускладнене.

Розділ 2. Поліетилен

2.1. Одержання поліетилену

Поліетилен одержують унаслідок полімеризації етилену. Завдяки доступності сировини, поєднанню цінних властивостей із порівняно низькими затратами на його отримання, поліетилен за обсягом виробництва займає серед пластмас перше місце. Процес полімеризації етилену є екзотермічним і теплота реакції становить $9,3 \cdot 10^3$ Дж/моль. Етилен можна полімеризувати як за радикальним, так і за іонним механізмом. Реакція за радикальним механізмом відбувається в газовій фазі при досить високому тиску. За іонним механізмом процес проводять у розчині.

Відомі три варіанти методу полімеризації етилену:

- при високому тиску (10^7 – 10^8 Па) і температурі 200–300 °С у конденсованій газовій фазі в присутності ініціаторів;
- при середньому тиску (10^6 Па) і температурі 90–105 °С у розчиннику у присутності каталізаторів – оксидів металів змінної валентності;
- при низькому тиску ($(1-5) \cdot 10^5$ Па) і температурі близько 80 °С у суспензії (в середовищі органічного розчинника) у присутності металоорганічних каталізаторів.

1. Промисловий спосіб одержання поліетилену при високому тиску був реалізований у 1933–1943 рр. Процес проводять у адіабатичних реакторах трубчастого або автоклавного типу у присутності вільнорадикальних ініціаторів – пероксиду водню, кисню, повітря.

Згідно з англійським методом (фірма ISI) очищенням етилен стискують компресором до $(1,2-3,0) \cdot 10^8$ Па і подають до автоклава, у якому підтримують температуру 190–200 °С. Каталізатором реакції служить кисень, який подають у кількості 0,05–0,1 %. Теплоту виділеної реакції відводять за допомогою спеціального пристрою. Поліетилен, а також непрореагований етилен повертають у процес, а розтоплений поліетилен витискують у формі стрічки, охолоджують і ріжуть на спеціальній машині на гранули. Ступінь перетворення етилену за прохід становить 25 %, загальний вихід полімеру – 92–96 %.

Згідно з німецьким методом полімеризацію етилену проводять у трубчастому реакторі під тиском $(1-2) \cdot 10^8$ Па. Етилен після змішування з 0,05–1 % кисню піддають двоступневому стисненню до необхідного тиску і подають у реактор. У першій зоні реактора етилен нагрівається, а в другій відбувається його полімеризація.

Поліетилен разом із непрореагованим етиленом із реактора подають через редуційний вентиль у ресивер, у якому тиск знижують до $2 \cdot 10^6$ Па, після чого направляють у сепаратор, де тиск далі знижується до атмосферного, причому етилен повністю відділяється від полімеру. Непрореагований етилен очищують і повертають у процес. Розтоплений поліетилен витискують через завантажувальний штуцер і подають на грануляцію. Вихід поліетилену за один прохід становить 8–15 %, кінцевий вихід – 93–98 %.

В Україні поліетилен високого тиску виробляють на ВО "Азот" м. Сіверськонецьк.

2. Полімеризацію етилену при середньому тиску проводять у присутності іонних каталізаторів.

Процес одержання поліетилену за методом фірми "Standart Dil Company Sudicena" відбувається під тиском $7 \cdot 10^6$ Па, у присутності Ni, нанесеного на деревне вугілля і Mo–Al каталізатора, що містить 8 % Mo. Перед використанням каталізатор активують H_2 при 700–740 К (427–467 °С). Полімеризацію етилену проводять у розчині ксилолу при 420–470 К (147–197 °С) у присутності 0,025 % O_2 . Тиск, який використовують при цьому, необхідний лише для збільшення розчинності етилену в розчині. Полімер після виходу з реактора відділяють у центрифугі і висушують.

До інших способів одержання поліетилену при середньому тиску належить метод Філіпса, який використовують у промисловості з 1957 р. Каталізатор реакції – CrO_3 (суміш SiO_2 і Al_2O_3). За цим методом готують 5–7 % розчин етилену у вуглеводнях, який нагрівають до 420 К (257 °С) під тиском $3,5-10^6$ Па. У вказаних умовах етилен полімеризується практично за один прохід. Використані розчинники служать не лише для розчинення етилену, а й виконують роль регулятора молекулярної маси полімеру та швидкості полімеризації полімеру.

Отриманий таким способом поліетилен називається Marleks і проявляє властивості поліетилену низького тиску. Молекулярна маса Marleks від 5000–30000.

3. Метод полімеризації поліетилену при низькому тиску полягає у використанні стереоспецифічних, металоорганічних катализаторів Циглера–Натта, які утворюються завдяки реакції хлоридів металів (TiO₂, V, Ti, Mo) з органічними похідними Al, Li, Mg, Zn, Sn (трихлорид титану з Al(C₂H₅)₃). Катализатори Циглера–Натта є нестійкими сполуками відносно до дії O₂ і вологи. Тому при їхньому використанні необхідно дотримуватись високої чистоти вихідних речовин і проводити полімеризацію в атмосфері інертного газу, у розчині вуглеводню при 343–353 К (70–90 С).

Процес одержання поліетилену складається з таких стадій: приготування катализаторів; полімеризація поліетилену; промивка поліетилену; відділення поліетилену; сушка поліетилену.

Катализаторний комплекс готують шляхом змішування розчину хлориду діетилалюмінію з розчином TiCl₄ у бензині при 298–328 К (25–55 С).

Отриманий комплекс при перемішуванні витримують 15 хв, а потім розводять його в бензині до концентрації 1 г/см³. Утворену суспензію катализатора безперервно дозують у реактор полімеризації.

Полімеризацію проводять у реакторах із нержавіючої сталі об'ємом 20–25 м³, які охолоджуються водою, або в колонах із мішалкою.

Після закінчення полімеризації продукт реакції подають до збірника суспензії, до якого надалі додають метанол або суміш ізопропілового спирту з бензином із метою розкладу катализаторного комплексу. Поліетилен відділяють від бензину та спирту в центрифугах, промивають сумішшю бензину і спирту або водою; висушують на сушарці до вмісту вологи 0,2 % в атмосфері підігрітого азоту.

У 1975 р. у промисловості реалізований процес отримання поліетилену низького тиску шляхом полімеризації етилену в "киплячому" шарі. За цим методом полімеризацію проводять у вертикальному циліндричному реакторі, у який через перфоровану плиту подають етилен. Швидкість подачі газу має бути такою, щоб підтримувати частинки у завислому стані. Рухомі частинки утворюють зерна поліетилену, розміри якого зростають у міру проходження реакції. Для відведення теплоти реакції використовують велику подачу етилену, із якого лише невелика кількість піддається полімеризації. Непрореагований етилен на виході з колони подають до теплообмінника й надалі поверта-

ють у процес. Спеціально приготовлений каталізатор регулярно подають у колону за допомогою рухомого пристрою, каталізатор осідає на полімер і це запобігає його винесенню з колони, сприяє збільшенню розмірів частинок поліетилену. Через певні проміжки часу поліетилен, що міститься в нижній частині колони, вивантажують із реактора та подають на дегазацію.

У 1976 р. Г. Волтером Камінські та Г. Вінські був відкритий третій вид каталітичної системи, заснований на металоценах. Каталізатори Циглера й металоценові з того часу були покращені для більшої еластичності при кополімеризації з іншими олефінами і стали основою для широкого кола поліетиленових смол, доступних сьогодні, включаючи поліетилен дуже низької густини й лінійний поліетилен низької густини. Такі смоли у формі нитки (з 2005 р.) почали замінювати арамідів в багатьох сферах, які потребують високу міцність. На сьогодні одержано постметалоценові каталізатори – саліцилальдімінові комплекси металів чотири групи, вони проявляють більш високу активність, ніж металоцени. На постметалоценових каталізаторах одержують високомолекулярний поліетилен із молекулярною масою більше 1 млн і з високою міцністю й жорсткістю та надвисокомолекулярний поліетилен для газових труб.

2.2. Будова та властивості поліетилену

Будова поліетилену значно залежить від методу його одержання. Поліетилен, отриманий при високому тиску, має розгалужену будову й низьку густину.

Ступінь розгалуження макромолекули та її структура разом із молекулярною масою та полідисперсністю є важливими параметрами, що визначають властивості матеріалу. Одним із найкращих на сьогодні методів визначення ступеня розгалуження макромолекул є дослідження їх ІЧ спектрів і спектрів ЯМР.

Припускаючи, що CH_3 -група розміщується на кінцях ланцюга і на кінцях кожного розгалуження, яке припадає на 1000 атомів вуглецю, можна обчислити за рівнянням:

число розгалужень	14	(% CH ₃ – 3000)
100 атомів С	=15	Mr

Число розгалужень / 100 атомів = 14 / 15 (%CH₃–300/ M_n), де M_n – середньочислова молекулярна маса поліетилену. Середнє число розгалужень, залежно від умов синтезу, коливається в досить широких межах. У нефракціонованих зразках промислового поліетилену високого тиску міститься 0,2–0,6 CH₃-груп на 1000 атомів С. Розгалуження найчастіше спостерігається в молекулах із меншим ступенем полімеризації. Полімери, одержані при нормальному тиску або за методом Філіпса, практично не мають розгалужень.

Поліетилен аналогічно більшості інших полімерів має частково – аморфну структуру, ступінь кристалічності поліетилену змінюється в межах 55 %–90 %, що, у свою чергу, призводить до зміни його густини від 0,92 до 0,96 г/см³ і t⁰С плавлення. Поліетилен низького тиску характеризується високим ступенем кристалічності та високою густиною.

Поліетилен стійкий до дії кислот, основ, водних розчинів солей, але не є стійким до дії сильних окислювачів і концентрованих H₂SO₄, HNO₃ і хромової кислоти. Поліетилен не розчиняється за кімнатної температури в органічних розчинниках, тоді як при t⁰ 343 К (70 °С) розчинний в ароматичних та аліфатичних галогенпохідних вуглеводнів.

2.3. Переробка й застосування поліетилену

Поліетилен переробляють усіма методами, що використовуються для переробки термопластів: литтям під тиском, вальцюванням, каландруванням, пресуванням, а також механічною обробкою.

Поліетилен широко застосовується в електронній, електро-механічній промисловості, а також у виробництві волокон, плівок, пакувального матеріалу. Крім того, він служить матеріалом для покриття, який можна наносити шляхом напилення. Більше половини всього етилену високого тиску витрачається на виро-

бництво плівки, яка використовується в сільському господарстві та для пакування продуктів. Поліетилен усіх марок є фізіологічно нешкідливим, тому він широко застосовується в медицині, а також для виготовлення різних побутових виробів.

Кополімери етилену з пропіленом найчастіше одержують за методом Циглера–Натта. На практиці застосовують кополімери, що містять 40–65 % пропілену. Такі полімери проявляють властивості еластомерів і їх називають етилен-пропіленовим каучуком. Каучуки цього типу не мають подвійних зв'язків і тому не можуть бути вулканізовані сіркою. Для їхньої вулканізації використовують пероксид дикумілу. Діелектричні характеристики та стійкість до дії озону дають змогу рекомендувати етилен-пропіленові каучуки для використання в електротехніці.

Кополімери етилену з вінілацетатом одержують методом радикальної кополімеризації під високим тиском ($1,2 \cdot 10^8$) Па. Кополімери етилену з вінілацетатом є прозорими й застосовуються для виробництва плівки, а також для одержання виробів шляхом лиття під тиском, пресуванням, а також як добавки до ПВХ, восків, виготовлення покриттів і клеїв.

Розділ 3. Поліпропілен

3.1. Полімеризація поліпропілену в розчині

Поліпропілен належить до полімерів, виробу з яких у розвинених країнах набувають усе більшого поширення. Це пов'язано з освоєнням виробництва поліпропілену шляхом піролізу і необхідність задоволення потреб у цьому полімері.

Полімеризація пропілену може відбуватися за катіонним, аніонним, радикальним механізмом, причому за радикальним проходить із недостатнім перетворенням.

Унаслідок катіонної полімеризації при високих $t^{\circ}\text{C}$ утворюються димери та тримери, які використовуються для виробницт-

ва детергентів (миючих засобів). При низьких t^0 (223–238 К) у присутності каталізаторів Фріделя–Крафтса утворюється аморфний поліпропілен із молекулярною масою 1000–10000, який нагадує поліізобутилен. Такі полімери застосовуються для покращення в'язкості мастил.

Найкращі результати полімеризації пропілену досягнуті при використанні кат Циглера–Натта. Унаслідок координаційної полімеризації одержують кристалічний поліпропілен, який має ізотактичну будову та хороші властивості. Цей метод реалізується в промисловому масштабі. Уперше ізотактичний поліпропілен був одержаний у промисловості в 1957 р. в Італії на фірмі "Montekatini".

Полімеризацію пропілену найчастіше проводять у розчині при 323–373 К (50–100 °С). Процес полімеризації пропілену в присутності кат Циглера–Натта триває 0,5–10 год. Як розчинник у процесі полімеризації застосовують насичені аліфатичні вуглеводні (н-гексан, н-гептан). У таких системах по мірі протікання полімеризації з розчину виділяється ізотактичний поліпропілен, у той час як атактичний продукт залишається в розчині. Недавно запропоновані нові типи досить активних каталізаторів, що містять TiCl_3 , модифікованих простими ефірами, тіоефірами, амідом фосфорної кислоти (кат другої генерації).

Розроблено також досить активні каталізатори третьої генерації, які отримують шляхом нанесення TiCl_4 на MgCl_2 , що модифіковані сполуками типу донорів електронів: ефіри бензойної кислоти та силосанами. Це дало змогу розробити нові способи полімеризації пропілену в розчині, у масі, у газовій фазі.

Використання більш ефективних каталізаторів для проведення полімеризації в розчині дало змогу відмовитися від стадії промивки полімеру у зв'язку з невисоким вмістом його в реакційній масі. Крім того, у цьому процесі відсутні промивні води, що є важливим при створенні нових екологічно чистих процесів.

3.1.1. Полімеризація в рідкому полімері

Зараз багато фірм орієнтується на полімеризацію пропілену в масі. Цей метод характеризується великим ступенем полімеризації, можливістю достатнього обміну теплотою, однаковою

концентрацією каталізатора, у цілому реакторі та незначними енерговитратами.

Недоліком способу є необхідність відділення та повернення у процес непрореагованого мономеру, кількість якого становить 60 %.

Полімеризацію пропілену в масі проводять при 343–353 К (58–80 °С) під тиском 2,7–3,0 МПа. У цьому процесі концентрація мономеру в кілька разів більша, ніж під час полімеризації в розчині, що дає змогу зменшити кількість каталізатора. Використання kat другого покоління (процес SUMIMOTO–Японія) не виключає необхідності на конкретній стадії відмивання залишків kat із полімеру та відділення атактичного поліпропілену.

Більш перспективним є kat третього покоління (фірма El Pasa Polyolefins). При проведенні полімеризації пропілену за цим методом відсутні стадії відмивки kat, а також екстракції атактичного поліпропілену. Це пов'язано з високою стереоспецифічністю реакції. Ступінь кристалічного полімеру, одержаного цим методом, становить більше, ніж 95 %, а вихід 5–7 кг на 1 г kat.

3.1.2. Полімеризація в газовій фазі

Полімеризація пропілену в газовій фазі є більш простим методом і містить значно менше число стадій, ніж полімеризація в рідкій фазі.

При використанні більш активних, стереоспецифічних kat вміст атактичного поліпропілену в полімері є настільки малим, що немає потреби в його відділенні, втрати полімеру є незначними, а завдяки відсутності стадії регенерації розчинника цей метод можна віднести до екологічно чистих процесів.

Метод дає змогу отримувати поліпропілен кількох видів. Для різних методів проведення полімеризації в газовій фазі використовують різні конструкції апаратів. На сьогодні відомі три основних типи реакторів: із "киплячим" шаром, вертикальні й горизонтальні з механічними мішалками. Прикладом полімеризації в газовій фазі є метод, розроблений фірмою BASF (Німеччина). Процес проводять у вертикальному реакторі з механічним перемішуванням при 70–75 °С і тиску 2,5 МПа. Вихід поліпропілену при цьому становить 4–5 кг на 1 г kat. Температуру реакції регулюють шляхом по-

дачі пропілену до нижньої частини реактора і подають на дегазацію. Непрореагований пропілен, що становить 85 % від усього мономеру, направляють на випарну колону, у якій і відділяють від нього пропан. Після очистки пропілен повертають у процес. Полімер подають у сушарку, яка працює за принципом киплячого шару, і висушують у атмосфері азоту при 373 К (100 °С).

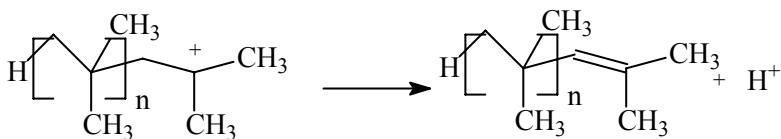
3.2. Властивості поліпропілену

Фізико-механічні й інші характеристики виробів із поліпропілену значно залежать від його молекулярної маси, ступеня полідисперсності, ступеня кристалічності. Ізотактичний поліпропілен – твердий термопластичний матеріал із температурою топл. 165–175 °С. Вироби з поліпропілену мають високу термічну стійкість. На поліпропілен не діють: вода, розчини сильних неорганічних кислот, основ і солей. Він нестійкий до дії сильних окисників і неполярних органічних розчинників. Одним із суттєвих недоліків поліпропілену є його невисока морозостійкість порівняно з поліетиленом.

3.3. Застосування поліпропілену

Поліпропілен належить до термопластів, вироби з них можна формувати як шляхом лиття під тиском, так і шприцюванням, крім того, його використовують для виробництва плівки та волокон. Оскільки поліпропілен порівняно з поліетиленом більш дорогий, його використовують тоді, коли потрібний більший глянець і твердість виробу. Його використовують як конструкційну пластмасу для виробництва труб, а також як плівка, яка може за своїми властивостями конкурувати з целофаном.

При одержанні прозорого матеріалу шляхом шприцювання виріб необхідно швидко охолоджувати.



Інгібіторами полімеризації ізобутилену є S, меркаптани, H_2S . Ця реакція є сильно екзотермічною (тепловий ефект становить 54,4 кДж/моль) і належить до найбільш швидких у хімії високомолекулярних сполук. Це значно ускладнює проведення процесу, оскільки вимагає швидкого відведення теплоти, що виділяється. Тому таку реакцію найчастіше проводять у розчині. На перебіг полімеризації великий вплив має не спосіб перемішування мономеру з *kat*, а температура проведення процесу. Полімери з високою молекулярною масою одержують унаслідок полімеризації ізобутилену при низькій температурі, нижче від 200 К, тоді як підвищення температури призводить до одержання поліізобутилену з низькою молекулярною масою.

У промислових масштабах полімеризацію проводять у розчині етилену.

Рідкий етилен, охолоджений до $-40\text{ }^\circ\text{C}$ подають під тиском до теплообмінника, у якому його додатково охолоджують газоподібним етиленом, що надходить у випарник. Охолоджений газоподібний етилен у випарнику розріджують до тиску $2 \cdot 10^5$ Па. При цьому відбувається часткова відгонка етилену й охолодження другої її частини до температури кипіння 169 К. Рідкий етилен із випарника подають у дозатор, у якому додатково його охолоджують рідким ізобутиленом, що є всередині змішувача. При виході з дозатора рідкий ізобутилен перемішують у трубопроводі з рідким етиленом і у вигляді розчину подають до полімеризатора. Полімеризатор – це рухома сталева стрічка, натягнута на два барабани та закрита в металічну ємність (ящик). Стрічка товщиною 0,6 мм, шириною 450 мм із довжиною горизонтальної поверхні 9 м рухається зі швидкістю 60 м/хв. Швидкість стрічки розрахована таким чином, щоб закінчити процес полімеризації при досягненні продуктом реакції кінця стрічки, із якої полімер знімають за допомогою скребка. Ізобутилен з етиленом подають на стрічку полімеризатора у відношенні 1:1.

З іншої технологічної лінії на стрічку подають розчин BF_3 в етилені. Після перемішування обидва потоки на стрічці утворюють шар поліізобутилену товщиною 2–3 см. Полімеризація закінчується через кілька секунд. На стрічку додатково як стабілізатор деполімеризації подають 25 % розчин сульфату третбутилфенолу в низькомолекулярному поліізобутилені.

Поліізобутилен із полімеризатора надходить до змішувача, який нагрівають водяною парою. У ньому полімер подрібнюють, дегазують і після охолодження отримують готовий товарний продукт.

4.2. Властивості поліізобутилену

Властивості поліізобутилену змінюються залежно від його молекулярної маси. Низькомолекулярні продукти (5000) є в'язкими рідинами, тоді як продукти із середньою м.м. 100 тис. – типові еластomers з низькою температурою склування (194 К) і низькою здатністю до кристалізації. Поліізобутилен значно перевищує поліетилен і поліпропілен за еластичністю, моростійкістю. Це один із найлегших полімерів.

Поліізобутилен легко розчиняється в ароматичних вуглеводнях, дисульфідах С і галогенпохідних аліфатичних вуглеводнів. Однак він нерозчинний у спиртах, кетонах, ефірах та інших полярних розчинниках. Поліізобутилен проявляє високу хімічну стійкість і стабільність до дії води. Він стійкий до дії основ і галогеноводнів. У присутності кисню під впливом УФ-опромінення поліізобутилен окислюється з утворенням маслянистих продуктів, що здатні розкладатися.

Уведення в полімер активних наповнювачів підвищує його стійкість до дії O_2 і УФ.

Низькомолекулярний поліізобутилен використовується як мастило. Високоемолекулярний – для одержання еластичних шлангів, для захисту хімічної апаратури від корозії, як гідроізолятор у будівництві.

Розділ 5. Полістирол

5.1. Одержання полістиролу

Полістирол є одним із найвідоміших синтетичних, термопластичних полімерів. Виробництво полістиролу, не зважаючи на конкуренцію з боку нових матеріалів, продовжує зростати завдяки легкості формування виробів, прекрасним діелектричним властивостям, хімічній стійкості, легкості забарвлення, а також прозорості й хорошим оптичним властивостям.

Полістирол отримують унаслідок вільнорадикальної полімеризації стирола. Полімеризацію можна проводити як блочним, суспензійним і емульсійним методами, так і в розчині.

В Україні полістирол одержують блочним і суспензійним методами (м. Горлівка).

5.1.1. Блочний метод

Полімеризація полістиролу в масі на сьогодні одержала найбільше поширення. Вона може відбуватися в присутності ініціаторів і без них. Ініціаторами радикальної полімеризації є пероксид бензоїлу, динітрил азо-біс-ізомасяної кислоти й ін. Продукти розпаду ініціаторів входять до складу макромолекули полістиролу, унаслідок чого не вдається одержати полімер із високими діелектричними показниками.

У промисловості, для одержання полістиролу високого ступеня чистоти, полімеризацію здійснюють без ініціатора (термічна полімеризація). Найбільше поширення одержала технологічна схема виробництва блочного полістиролу в каскаді з двох реакторів із перемішуванням. Процес включає стадії підготовки вихідного полістиролу, полімеризації стирола в реакторах, виділення полістиролу, грануляції й розфасовки гранул.

Із ємності стирол безперервно подається дозуючим насосом із реактора I ступеня (вертикальний циліндричний апарат із коніч-

ним днищем ємністю 16 м². Реактор має листову мішалку з частотою обертів 30–90 об/хв. Полімеризація в реакторі відбувається при температурі 110–130 °С до конверсії 32–45 % залежно від марки полімеру. Реактор II ступеня за конструкцією й розмірами аналогічний реактору I, але має стрічкову мішалку з частотою обертів 2–8 об/хв. При цьому забезпечується ефективно перемішування високов'язких реакційних середовищ. Полімеризація в реакторі II відбувається до ступеня конверсії 75–88 % при температурі 135–160 °С. Розчин полістиролу в стиролі з реактора II насосом подається у вакуум-камеру через трубу, яка обігривається парою тиском менше 2,25 МПа. При цьому відбувається дополімеризація стиролу до 90 %-го ступеня конверсії. Розплав полістиролу надходить у вакуум-камеру з температурою 180–200 °С, далі розплав полістиролу нагрівається до 240 °С і надходить у порожнисту камеру із залишковим тиском, при цьому відбувається випаровування стиролу з розплаву та вміст залишкового мономеру знижується до 0,1–0,3 %. Розплав полістиролу з вакуум-камери поступає в екструдер і на грануляцію.

5.1.2. Суспензійний метод

У реактор, об'ємом 15 м³, вводять водний конденсат, стабілізатор суспензії, стирол, очищений від інгібітора, або блочний полімер із вмістом полімеру 10 %, а також розчин ініціаторів.

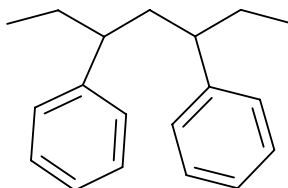
Температура розкладу ініціаторів відрізняється, що дає змогу проводити процес полімеризації в двох інтервалах температур. Завдяки цьому одержують полімери з мінімальним вмістом непрореагованого стиролу та скорочують час полімеризації. На першій стадії реакцію проводять при 353 К (80 °С), а на другій – при 403 К (130 °С). Після закінчення полімеризації реакційну масу реактора охолоджують водою до 60–70 °С і направляють в апарат, куди подають водний конденсат і HCl для розкладу неорганічного стабілізатора суспензій. Очищені перлини полістиролу центрифугують, промивають водою і висушують у барабанній сушарці або в "киплячому" шарі і за допомогою пневматичного носія подають у бункер секцій переробки.

5.2. Переробка полістиролу

Сухі перлинки полістиролу пневматично подають у циклон, далі в бункер. Із бункера певними дозами полімер надходить у змішувач, у який вносять барвники або пігменти, після чого суміш подають у шприц-машину, після якої полістирол у формі дроту охолоджують і ріжуть на агрегати. Гранулянт, після просіювання, пакують у мішки. Продуктивність одного реактора об'ємом 15 м³ становить 2500 т полістиролу.

5.3. Властивості полістиролу

Полістирол – полімер лінійної будови з високою молекулярною масою. Молекули полістиролу мають 1,3-будову.



Полістирол розчинний в ароматичних і хлорованих вуглеводнях, складних ефірах, кетонах, піридині, нерозчинний в аліфатичних вуглеводнях, нижчих спиртах, простих спиртах, ефірах, фенолі, оцтовій кислоті, воді.

Полістирол належить до твердих, крихких, прозорих пластмас. Це один із найкращих синтетичних полімерних матеріалів.

Вивчення механічних властивостей полістиролу, аналогічно іншим термопластичним пластмасам, є ускладненим, оскільки результати досліджень значною мірою залежать від способу одержання зразків і методу вимірювань. Тому не можна порівнювати між собою результати досліджень, отриманих різними методами.

Полістирол – термостійкий продукт і тому виробити на його основі можна кілька разів переробляти без погіршення фізико-механічних властивостей. Термічна деполімеризація полімеру

відбувається лише при t^0 понад 573 К (300 °С). Температура плавлення полістиролу залежить від молекулярної маси, полідисперсності продукту, а також від природи пластифікатора і перебуває в межах 353–493 К (80–120 °С). Ізотактичні полімери, одержані внаслідок координаційної полімеризації на катализаторах Циглера–Натта, мають температуру плавлення в межах 503–513 К (230–240 °С). Теплове розширення стирулу у 8 разів більше від сталі, що вимагає особливої обережності при формуванні виробів із нього, які містять впресовані часточки металу. Нагрівання металевих деталей перед внесенням у полімер зменшує небезпеку розтріскування виробів.

Світлопроникність видимого світла для полістиролу становить 90 %, завдяки чому його можна використовувати з оптичною метою. Повне внутрішнє відбиття світла приводить до дуже цікавого ефекту. Світло без втрати може проходити вздовж вигнутого полімерного прута, освітленого лише з одного кінця. Цю властивість полімеру використовують із декоративною метою.

Однак серйозним недоліком полістиролу, який використовують для оптичних елементів, є його невисока твердість і можливість механічного пошкодження поверхні елемента. Крім того, присутність у ньому слідів забруднень іншими речовинами призводить до помутніння та пожовтіння полімеру.

Полістирол належить до полімерів із високими ізоляційними характеристиками, завдяки чому широко використовується в електротехніці. Хороші діелектричні властивості пов'язані зі структурою полімеру, який не містить полярних груп. Тому у виробках на його основі провідність і діелектричні втрати мінімальні.

Полістирол стійкий до дії електричного струму й електричної дуги. Електрична напруга не приводить до утворення електропровідної смуги, оскільки при високій t^0 не настає обуглення або деполіаризація полімеру. Поверхня полістиролу легко накопичує статичну електрику, утворюючи при цьому як позитивний так і негативний заряди. Полістирол здатний сильніше, ніж інші полімери заряджатися до високих різниць потенціалів, незважаючи на його великий поверхневий опір. Це явище є небажаним із точки зору техніки безпеки й можливості осідання на виробі з полістиролу дрібних частинок пилу.

Хімічна стійкість полістиролу загалом досить висока. Він інертний при кімнатній t^0 до основ, розчинів солей і кислот, за винят-

ком концентрованої азотної та льодяної оцтової кислот. Під впливом світла полістирол жовтіє і стає крихким. Такі зміни спричинені УФ-опроміненням, від впливу якого можуть захищати стабілізатори 2-гідроксibenзофенон, піперазин, барвники (чорний) збільшують стійкість полістиролу до дії УФ-опромінення.

5.4. Типи полістиролу

Полістирол досить крихкий матеріал, який при ударі легко тріскається. У зв'язку з цим розроблено різні модифікації полістиролу з покращеними властивостями. В Україні реалізоване виробництво удароміцного блочного полістиролу марки УПМ і суспензійного марок УПС і ПСС. Кополімери стирулу випускають на ВО "Азот" м. Дніпродзержинськ. У промисловості удароміцний полістирол одержують трьома методами: щепленою кополімеризацією стирулу до каучуку, латексним і механічним способами.

Гранулят полістиролу найчастіше переробляють методом лиття під тиском. Крім того, можна отримувати полістирольні плівки, а також пресовані вироби. Модифікацією полістиролу цієї марки є пінопласт (пінополістирол).

Для надання полімеру певної структури використовують речовини під назвою "порофори". Це тверді, рідкі, газоподібні сполуки, які при нагріванні розкладаються або випаровуються з виділенням газу, який приводить до спінення литої маси полімеру з утворенням пористої структури. Перемішування полістиролу з порофорами можна проводити як безпосередньо в процесі полімеризації так і в процесі переробки.

Стирол полімеризується суспензійним або блочним методом у присутності перексиду бензоїлу, 8 % петролейного ефіру з температурою кипіння 308–333 К (35–60 °С). Полімеризацію проводять в атмосфері азоту під тиском $2,5 \cdot 10^6$ Па. Одержані таким способом гранули полімеру при нагріванні піддають спіненню, унаслідок чого вони збільшують свій об'єм. Температура та час спінення мають великий вплив на густину готового продукту. Спінення проводять у формах, які нагрівають гарячою водою, водяною парою або нагрітим повітрям.

Полістирол характеризується дуже малою густиною й малим коефіцієнтом передачі теплоти. Його використовують як термо- та звукоізоляційний матеріал у холодильній промисловості, будівництві й ін.

5.5. Кополімери стиролу

5.5.1. Типи кополімерів

Стирол – реакційноздатний комономер, здатний утворювати з іншими мономерами цілий ряд кополімерів, властивості яких є набагато кращими, ніж у полістиролу. Мономери, які використовують у реакціях кополімеризації зі стиролом, поділяють на три основні групи. До першої групи належать мономери, у яких добуток $\text{const кополімеризації стиролу} = 0$. Такі мономери легко кополімеризуються зі стиролом з утворенням регулярного кополімеру. Вони характеризуються присутністю електронегативних груп у молекулі. Це – малеїновий ангідрид, метилфумарат, фумаронітрил, акрилонітрил, метакрилонітрил, метилвінілкетон, п-ціаностирол.

До другої групи належить метилметакрилат, похідні стиролу, бутадієн-1,3, які легко кополімеризуються зі стиролом, але не здатні до перемінного входження в структуру полімеру.

До третьої групи належать сполуки, які не здатні кополімеризуватись зі стиролом, і тому переважаючою є реакція гомополімеризації стиролу. Це вініліденхлорид, трихлоретилен, вінілхлорид, вінілацетат.

5.5.2. Кополімери стиролу з акрилонітрилом (САН)

Кополімери САН одержують емульсійним, суспензійним методом і найбільш сучасним безперервним методом полімеризації в масі.

Вміст АН у товарних марках САН становить 15–35 %. Найбільшого значення набувають кополімери, у яких відношення стиролу до АН у полімері призводить до підвищення хімічної

стійкості САН при одночасному зростанні тенденції до пожовтіння при підвищенні t^0 . Домішка ефірів малеїнової або дипропіонової кислот як стабілізаторів запобігає вказаному негативному явищу. Кополімери САН характеризуються кращою теплостійкістю, ніж полістирол.

Кополімери СН-20 застосовуються для виготовлення магнітофонних касет, запальничок, упаковок та ін.

5.5.3. Кополімери стиролу з малеїновим ангідридом (СМА)

Кополімери СМА отримують методом безперервної полімеризації в масі у присутності розчинника або блочно-суспензійним методом.

Одержані кополімери характеризуються молекулярною масою 1600–50 тис., хорошою плинністю під час переробки, а також підвищеною теплостійкістю СМА розчинів у полярних розчинниках: ацетон, метанол, етилацетат і нерозчинні в неполярних.

Кополімери СМА не шкідливі для харчових продуктів і тому з них виготовляють упаковку для гарячої їжі, печива, олії, молочних продуктів, оцту. Крім того їх використовують для виготовлення деталей для автомобілів, покриттів для електричних апаратів, вони також служать для модифікацій полівінілхлориду, причому домішка 30 % СМА збільшує теплостійкість ПВХ до t^0 110 0 C.

Кополімери СМА виробляють під назвами "Dylark" і "Dytherm" (США), а також "Denka Polymer HX" (Японія).

5.5.4. Інші кополімери стиролу

Кополімери стиролу із вмістом 60 % метилметакрилату характеризуються хорошою прозорістю, а також стійкістю до пожовтіння. До важливих кополімерів стиролу належить блочний кополімер стиролу з бутадієном-1,3 (СБС) (в Україні відомий під маркою СКС). Його одержують методом аніонної кополімеризації стиролу й бутадієну у співвідношенні 3:1. Блочні кополімери СБС відрізняються від інших не лише будовою ланцюга,

що складається з блоків полістиролу і полібутадієну, а й морфологічними властивостями. На відміну від щепленого кополімеру стирола з бутадієном, що містить сферичні молекули еластомеру (полібутадієну), СБС є полімером ламінарної структури.

Завдяки прозорості, відмінного блиску, еластичності та пружності кополімери СБС використовують для виробництва плівок, призначених для щільного прилягання упаковки до продовольчих товарів і ліків, а також як модифікаційні домішки для суперударних типів полістиролу і термополімерів АБС.

Прикладом реакційноздатного полістиролу з кінцевими метакриловими групами є полімер, що виробляється фірмою "Агео". За рахунок кінцевих груп до полістиролу за радикальним або іонним механізмом можна щеплювати молекули інших полімерів. Це дає змогу одержувати термопластичні блок-кополімери зі щепленими фрагментами, здатними до структурування полімеру. Такі продукти використовуються для створення адгезійних засобів.

Під назвою "Arcel" виробляють спінений кополімер стирола з етиленом, який має хорошу механічну міцність, малу здатність до поглинання та пропускання води.

У Японії виробляють кополімери стирола й ефірів фенолу, які називаються "Prevex" і характеризуються теплостійкістю до 148 °С, значною ударною міцністю, газопоглинанням. "Prevex" використовують для виробництва телекомунікаційних пристроїв, виробів домашнього вжитку, канцелярських машинок і деталей до автомобілів.

5.6. Термополімер АБС

АБС-пластик – термополімер акрилонітрилу (АН) із бутадієном-1,3 і стирола. Його одержують унаслідок щеплення кополімеру АН зі стиролом на полібутадієн емульсійним методом у дві стадії. На першій стадії готують емульсію полібутадієну, на другій – проводять кополімеризацію АН зі стиролом з одночасним щепленням утвореного кополімеру на полібутадієн. Процеси полімеризації й кополімеризації проводять за радикальним

механізмом у присутності персульфатів або з використанням окисно-відновної системи при 40–50 °С. У реакційну суміш вводять буферний розчин для регулювання рН середовища, поверхневого натягу (спирти), а також молекулярної маси (меркаптані). Кількість регуляторів залежить від властивостей, які повинні виявляти полімери, у межах 0,1–0,5 %.

Полімеризацію бутадієну-1,3 проводять в автоклаві, туди подають демінералізовану воду, розчини емульгаторів та ініціаторів і бутадієн. Реакцію проводять при 50 °С протягом 5–6 год до ступеня конверсії 75 %. Кополімеризацію АН зі стиролом і щепленням цього полімеру на полібутадієновий латекс проводять у реакторі, додають воду, емульгатори, водний розчин ініціатора й мономер. Заповнений реактор нагрівають до 40 °С і до нього подають полібутадієнову емульсію. Після повного завантаження реактора процес проводять при 50 °С протягом шести год.

Одержану суспензію терполімеру подають у коагуляційний збірник, у якому виділяють полімер шляхом додавання розчину Al-K галунів при одночасному нагріванні водяною парою, яку безпосередньо подають у реактор (так звана "гостра" пара) до температури 95 °С. Осад, який при цьому виділяється, промивають у центрифугі. Сирий терполімер висушують при 120 °С у флювальному сушарці в атмосфері N₂. Недавно реалізований новий процес виробництва АБС. Безперервний метод виробництва АБС складається з чотирьох основних стадій: попередня полімеризація (преполімеризація), а також грануляція готового продукту і подальше його шприцювання.

Аналогічно терполімеру АБС одержують терполімери МБС (ММА, СТ, БУТ) і АЦС (хлорований поліетилен, АН і СТ). АЦС більш стійкий до дії атмосферних факторів, характеризується негорючістю, стійкістю до дії електричних зарядів.

Терполімери АБС мають високу твердість і густину, а також високу термічну й хімічну стійкість. Їх використовують для виробництва електричних і приймальних пристроїв, магнітофонів. У Польщі АБС-пластики виробляють під назвою "Owisan KM", "Owisan KB" (підвищеного блиску) і "Owisan KA" для отримання профілів і плит для вакуумного формування. В Україні – відомі під марками СНП-2, СНК, АБС-1.

Розділ 6. Полівінілхлорид

6.1. Одержання полівінілхлориду

Полівінілхлорид за обсягом виробництва посідає друге місце після олефінів.

Швидкість полімеризації вінілхлориду в присутності пероксиду збільшується до 30–40 % перетворення мономеру, а потім настає рівновага. Під кінець реакції (конверсія мономеру 75–85 %) швидкість процесу значно зменшується, що пояснюється нерозчинністю ПВХ у власному мономері. Дисперсний осад частинок полімеру, що утворюється, адсорбує частину мономеру і подальша полімеризація відбувається вже в набряклій твердій фазі.

Полімеризацію вінілхлориду в промислових масштабах проводять блочним, суспензійним або емульсійним методом. Блочну полімеризацію виконують у дві стадії в автоклавах у присутності персульфату калію або пероксиду бензоїлу. Утворений таким способом ПВХ нерозчинний у мономері і виділяється у вигляді порошку.

Перевагою блочного методу є те, що для успішного проведення процесу не потрібно вводити додаткові речовини і тому такий полімер є найчистішим. ПВХ, одержаний блочним методом, використовують для одержання пластин із високими діелектричними властивостями.

Полімеризацію проводять в емальованому автоклаві об'ємом 10м^3 , що містить мішалку й кожух. Як стабілізатор суспензій використовують метилцелюлозу або полівініловий спирт у кількостях 0,6 % відносно до водної фази. Крім водної фази, уводять модифікатори властивостей ПВХ, регулятори рН середовища й ініціатори. Модифікаторами є ефіри етиленгліколю й жирних кислот, а також вуглеводні 0,95 % на 1 т ПВХ.

Із метою досягнення рН середовища 8–9 в автоклав подають фосфати, карбонати й гідроксиди лужних металів, ініціатори реакцій – пероксид лаурилу, пероксиди-карбонат трет-бутилциклогексану і ДИНІЗ, які вносять у кількості 0,1–0,2 % від маси мономеру.

Температура реакції – 52–83 °С залежно від типу отриманого полімеру. Час реакції – 8–12 год.

Після закінчення полімеризації ПВХ відділяють на вакуумному фільтрі й надалі центрифугують. Отриманий продукт містить ще 20 % води, тому його висушують у дві стадії гарячим повітрям у пневматичних сушарках, а потім – у циклонах.

Емульсійну полімеризацію хлористого вінілу проводять із метою отримання так званого пастоподібного ПВХ, призначеного для створення разом із пом'якшувачами дисперсій, що мають при підвищеній t^0 консистенцію паст. Цей процес найчастіше ведуть безперервним способом у присутності ініціаторів, розчинених у воді (H_2O_2 , персульфат К).

Емульгування хлорвінілу у водній фазі відбувається за допомогою аніонних емульгаторів: солі жирних кислот і алкілсульфонів. Як стабілізатор рН середовища використовують дифосфат Na.

Полімеризація відбувається при 30–60 °С під тиском 5–7 10^5 Па у вертикальному автоклаві. Емульсію полімеру у воді безперервно подають униз автоклаву. Під час руху емульсії до верху по автоклаву відбувається полімеризація вінілхлориду до ступеня конверсії 92–95%. Латекс, що містить приблизно 42 % ПВХ, через фільтр подають на дегазацію.

Недоліком емульсійного ПВХ є високий вміст домішок. В Україні ПВХ виробляють на концерні "Хлорвініл" (м. Калуш, Івано-Франківська обл.).

6.2. Властивості ПВХ

ПВХ – термопластичний полімер, виробляється у вигляді білого порошку. Він стійкий до дії H_2O , концентрованих і розведених розчинів солей і лугів, мінеральних олій, аліфатичних вуглеводнів, O_2 і O_3 . ПВХ розчиняється в складних ефірах, кетонах, ТГФ, піридині.

Одним із найкращих розчинників ПВХ є циклогексанон, який використовують для визначення його молекулярної маси віскозиметрією.

У техніці для характеристики ПВХ запроваджено так зване число K , відоме ще як число Fikenschera. Ця const залежить від форми і розмірів макромолекул і є пропорційною молекулярній масі.

Залежність між відносною в'язкістю і $\text{const } K$ така:

$$\lg \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{75K^2}{1 + 1,5C} + K, \text{ де } \eta\text{-в'язкість циклогексанону при}$$

25°C , η_0 – в'язкість розчину ПВХ у циклогексаноні при концентрації 1 гр полімеру в 100 cm^3 розчинника; C – концентрація розчину; K – const Фікентчера.

Завдяки високому вмісту хлору (близько 56 %) ПВХ не займається і практично не горить.

6.3. Переробка й застосування ПВХ

ПВХ переробляють у зміненій формі під назвою "Winidur", а також у вигляді пластифікованого продукту під назвою "Viniplast".

Із "Winidur" виробляють перш за все пластини і труби, що широко використовуються у виробництві в хімічній промисловості. Оскільки при підвищеній $t^\circ\text{C}$ відбувається деструкція ПВХ, то у процесі переробки до нього додають стабілізатори (стеарати Ba , Cd , Zn , Ca , похідні сечовини).

Вініпласт є твердим, конструкційним матеріалом на основі частково пластифікованого ПВХ. Він випускається у вигляді труб, листів, плівок. Його одержують термічною пластикацією суміші ПВХ із стабілізаторами й мастильними речовинами. Вініпласт має високу хімічну стійкість до дії кислот, лугів, бензину, олив, спиртів. Це антикорозійний матеріал в інтервалі температур $0\text{--}60^\circ\text{C}$. Його недоліки – низька термостабільність і морозостійкість. Плівковий вініпласт застосовують для пакування ліків і харчових продуктів, для виготовлення обкладинок книг і папок, в електротехніці.

ПВХ із пластифікаторами (складними ефірами фталевих, адипінової та фосфорної кислот) утворює пасти, які при 170°C піддають желатинізації. Пасти (пластизолі) використовують для покриття тканин, паперу, дроту, а також для виробництва плівки.

Пластикат при звичайних температурах є м'якою пластмасою, яку одержують на основі пластифікованого ПВХ. У промисловості пластикат випускається у вигляді плівки та стрічки або трубок (кабельний пластикат). Він має високі показники електроізоляційних властивостей, атмосферостійкий, вологонепроникний, негорючий, еластичний. Його застосовують як пакувальний матеріал, для виготовлення взуття, плащів, клейонки, для ізоляції проводу, як антикорозійне покриття металевих, бетонних виробів, для гідроізоляції будівельних споруд.

Текстовініт (штучна шкіра) – бавовняна тканина з полівінілхлоридним покриттям. Паста, що наноситься на тканину, складається з ПВХ, пластифікатора (дибутилфталат, диоктилфталат) і пігменту. Він стійкий до температурної дії в межах від -35 до $+70$ °С, а також до дії води, гасу, бензину й мастила. Текстовініт використовується як матеріал для оббивки, для виготовлення тари, взуття, галантерейних та інших виробів.

6.4. Кополімери хлористого вінілу

6.4.1. Кополімери хлорвінілу з вінілацетатом

Із метою покращення деяких характеристик ПВХ необхідно модифікувати іншими мономерами. Домішка комономерів у процесі полімеризації хлористого вінілу дає змогу одержувати полімери із заданими властивостями, а також створює умови для їхньої подальшої модифікації. Широкого застосування набули кополімери хлористого вінілу з вінілацетатом.

Вміст вінілацетату в товарних марках кополімеру в межах 2–40 %, тоді як більшість сортів такого полімеру містить 10–16 % вінілацетату.

Кополімеризацію вінілхлориду з вінілацетатом проводять суспензійним методом періодичним способом у присутності органічних пероксидів (пероксид бензоїлу найчастіше). Як диспергатори застосовують метил- або етилцелюлозу в кількості 0,1 %. Процес

проводять в автоклаві, у який подають розчин диспергатора з домішками інших компонентів, відкачують повітря й дозують мономери. Температура процесу – 50–60 °С протягом шести годин.

Кополімери використовують у виробництві плит для підлоги, плитівок, плівки, покриття.

6.4.2. Кополімери хлорвінілу з багатоосновними ненасиченими кислотами та їхніми похідними

Найважливішими представниками цієї групи є кополімери хлорвінілу з малеїною та фумаровою кислотами, а також із їхніми ефірами. Характерною особливістю кополімерів хлорвінілу з такими кислотами є їхня розчинність у спиртах і воді, а також висока реакційна здатність. Кополімери хлорвінілу з моноефірами цих кислот є також реакційноздатними, але нерозчинними у воді.

Дуже часто використовують терполімери хлорвінілу з вінілацетатом і малеїновим ангідридом (0,5–1,5 %). Такі полімери мають хорошу адгезію до металів, і тому їх застосовують для ламінування алюмінієвої плівки з папером при одержанні упаковки, а також для приклеювання плівки ПВХ до сталі.

6.4.3. Кополімери хлорвінілу з акриловими ефірами

У цій групі практичне застосування мають кополімери хлорвінілу з акрилатами метилу, етилу, бутилу і 2-етилгексилу, а також із ММА.

Залежно від кількості введеної в макромолекулу акрилової складової, а також довжини ланцюга акрилового фрагмента в ефірі, одержують кополімери з різною температурою розм'якшення. Особливе значення мають терполімери хлорвінілу з вінілацетатом і бутилакрилатом, відомі у вигляді розчинів або емульсій під назвою "Акронал". Вказані полімери застосовуються як реакційноздатні ґрунтовки для підвищення адгезії підкладки. Кополімери хлорвіні-

лу з ММА у співвідношенні 67:33 мають температурою розм'якшення 85°C , тобто на 7 К вище, ніж ПВХ, високу твердість і хорошу прозорість, завдяки чому вони використовуються в оптиці.

6.4.4. Кополімери хлорвінілу з акрилонітрилом

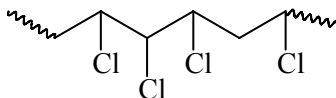
Характерною особливістю таких кополімерів є значне зменшення показника плинності в розплавленому стані зі збільшенням вмісту АН. Кополімери з вмістом АН 40 % застосовуються для виробництва синтетичних волокон "Vinylon" і "Dynel" методом прядіння з ацетонових розчинів.

Такі волокна відзначаються тепловою маневреністю та стійкістю до згинання. Вони застосовуються для одержання захисних і фільтраційних тканин, а також як поверхневі покриття в поліефірно-скляних ламінатах.

6.5. Хлорований полівінілхлорид

Хлорований ПВХ (ХПВХ) одержують унаслідок хлорування ПВХ у розчині, суспензії або в "киплячому" шарі при $80\text{--}120^{\circ}\text{C}$ в умовах УФ-опромінення або в присутності вільнорадикальних ініціаторів.

У процесі гомогенного хлорування, коли досягнуто максимальне значення хлору 65 %, настає заміщення Cl одного атома водню у групі $-\text{CH}_2-$ у середньому при кожному третьому атомі С. При цьому одержують полімер із такою елементарною будовою:



Більш сучасним є метод хлорування ПВХ у гетерогенній системі в 15–30 % водній суспензії або в "киплячому" шарі.

6.5.1. Властивості ХПВХ

Уведення атомів Cl у ланцюг макромолекули ПВХ знижує упорядкування кристалічної будови отриманого гомополімеру. При цьому зростає його температура склування і в'язкість у розплавленому стані. Одночасно погіршуються ударна міцність і відносне видовження при розриві, а також зростає його крихкість.

Недоліком ХПВХ є більша порівняно зі стандартним ПВХ схильність до відщеплення HCl під впливом УФ-опромінення, оксидів металів, солей Fe, Ni, Cu і Zn.

6.5.2. Застосування ХПВХ

Із хлорованого ПВХ, одержаного внаслідок хлорування полімеру в розчині, виробляють лаки, емалі, клеї. Лаки на основі ХПВХ або суміші ХПВХ зі складними смолами використовують як антикорозійні покриття. Вони характеризуються зниженою горючістю та хорошою адгезією до пластин із пінополіуретану, полістиролу, ПВХ і поліамідів, а також стійкі при кімнатній t^0 до дії води, жирів, бензину. Із волокон ХПВХ виготовляють вогнестійкі та фільтрувальні тканини для хімічної промисловості.

ХПВХ, що одержують у гетерогенних умовах, нерозчинні й тому його переробляють методами шприцювання, каландрування і литтям під тиском. Такий полімер використовують для виробництва пакувальної плівки, електроізоляційних матеріалів, труб.

ХПВХ служить також для виробництва плит із зниженою горючістю, із яких виготовляють спеціальні інструменти, транспортери, промислові конструкції.

Крім того, його використовують як модифікуючу домішку композицій на основі ПВХ, поліетилену, синтетичних каучуків, терполімерів АБС і акрилових полімерів. Домішка 10–20 мас. частин ХПВХ значною мірою змінює горючість і виділення диму в композиціях при температурі горіння.

Розділ 7. Поліметилметакрилат

7.1. Одержання поліметилметакрилату

Серед численних груп полімерів похідних акрилової кислоти найбільше значення має поліметилметакрилат. Його одержують унаслідок радикальної полімеризації метилметакрилату блочним, суспензійним, емульсійним методом або в розчині. Найчастіше використовують блочний або суспензійний метод. Реакція полімеризації є екзотермічною.

Полімеризацію проводять блочним методом за періодичною схемою.

Унаслідок попередньої полімеризації метилметакрилату у присутності пероксиду бензоїлу на першій стадії одержують преполімер. Преполімер може бути також одержаний завдяки розчиненню відходів ПММА в мономері. Вміст полімеру в преполімері становить 5–10 %.

Преполімер заливають у форми із силікатного скла, яке перед полімеризацією промивають і висушують у спеціальному пристрої й обкладають папером. Форму заповнюють до об'єму 98–99 %, заклеюють вхідний отвір і проводять полімеризацію, підвищуючи поступово температуру від 25 до 90 °С. Після закінчення полімеризації форми обробляють гарячою водою для того, щоб відклеїти папір і полегшити відділення силікатних плит від листів паперу. Листи ПММА направляють на контроль із метою відділення бракованих, які можуть містити повітря. Пластини полімеру, що пройшли контроль, обклеюють із двох боків тонким папером і направляють на склад.

Другим промисловим методом одержання ПММА є суспензійна полімеризація. Реакцію проводять в емальованих реакторах автоклавного типу, що містять мішалку і кожух. Як емульгатор використовують натрієву сіль кополімеру метилметакрилату з метакриловою кислотою, а ініціатором – пероксид бензоїлу або лаурилу. Регуляторами молекулярної маси є бутилмеркаптани, диспергаторами – крохмаль. Полімеризацію проводять

при співвідношенні мономер-водна фаза 1:3. Реакційну суміш нагрівають до 72–78 °С. На наступній стадії температура процесу зростає і реакцію проводять при 93–116 °С і тиску $3 \cdot 10^5$ Па.

Після закінчення полімеризації одержані перлинки відцентрифугують, промивають, висушують у вакуумній сушарці. Готовий продукт гомогенізують у машинах для шприцювання та формують у вигляді листів органічного скла.

7.2. Властивості ПММА

ПММА відрізняється від інших пластмас стійкістю до дії атмосферних агентів, низьких температур і високою пропускнуою здатністю видимого світла (92 %) й ультрафіолетового випромінювання (50–70 %).

ПММА стійкий до дії кислот, лугів, озону, аліфатичних вуглеводнів, нестійкий відносно до ароматичних вуглеводнів, складних ефірів і галогенопохідних вуглеводнів. При 300 °С і вище ПММА деполімеризується з виділенням метилметакрилату.

7.3. Переробка й застосування ПММА

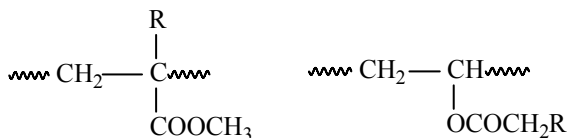
Листи та бруски з ПММА переробляють механічним способом шляхом їхнього фрезерування, кручення, полірування та вигинання гарячим методом. Оскільки ПММА здатний легко поглинати вологу з довкілля, його перед литтям під тиском необхідно висушувати.

ПММА використовують у літако- й автомобілебудуванні, при виготовленні лінз і призм, скла для годинників і вікон, люстр та ін.

Розділ 8. Полівінілацетат

8.1. Промислові методи одержання полівінілацетату

ПВА одержують завдяки вільнорадикальній полімеризації вінілацетату. Присутність у молекулі вінілацетату третинного атома С сприяє утворенню при підвищеній температурі та високому ступеню конверсії розгалужених продуктів. Розгалуження може відбуватись також при атомі С як вінільної, так і ацетальної групи:



Полімеризацію вінілацетату (ВА) проводять блочним, суспензійним і емульсійним способами або в розчині.

Блочна полімеризація не знайшла широкого застосування. Таким методом одержують полімери з низькою молекулярною масою (3500–7500).

Суспензійну полімеризацію ВА проводять у водному середовищі. Як ініціатори використовують сполуки, розчинні в мономері (пероксид бензоїлу, пероксид ацетилу, ДИНІЗ і їхні суміші).

Стабілізаторами суспензії служать ПВС, що містить 10–25 % ацетатних груп, метилцелюлоза. Реакцію проводять у реакторі з мішалкою при 65–95 °С. Утворений полімер відділяють у центрифугу, промивають водою і висушують у сушарці з циркуляцією повітря, нагрітою до 60–70 °С. Полімер має вигляд кульки діаметром 0,1–2 мм.

Емульсійна полімеризація вінілацетату широко застосовується в промисловості. У реактор подають 5 % розчин ПВС, H₂O₂ і додають вінілацетат зі швидкістю 500 л/год. Час полімеризації – 6–7 год. Якщо в пробі на йодне число вміст ВА < 0,5 %, подачею

соди регулюють рН-середовища до значення 3–5 і пластифікують дибутилфталатом. Отриману емульсію можна застосувати як самостійно, так і для виділення з неї твердого полімеру.

Промислове значення має також полімеризація в розчині. Метод застосовується у випадку, коли ПВА йде на виробництво лаків, клеїв або з нього одержують ПВС. Як розчинники використовують метанол, ацетон, етилацетат, бензол і толуол. Полімеризацію ВА в розчині можна проводити безперервним або періодичним методами. Полімеризацію періодичним методом проводять у реакторі. При появі конденсату розчинника припиняють нагрівання і починають охолодження з метою відведення теплоти з реакційного середовища. Полімеризацію закінчують у випадку досягнення конверсії мономеру 60–70 %.

Безперервну полімеризацію проводять у паралельно розміщених реакторах або в апараті колонного типу в атмосфері азоту і у присутності ініціатора. Реакцію проводять при 60–70 °С до ступеня конверсії 50–60 %. Із розчину відділяють непрореагований ВА шляхом подачі метанолу.

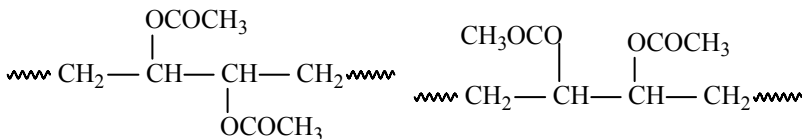
Із метою одержання твердого полімеру домішки відганяють із водяною парою.

8.2. Властивості ПВА

Полімери ВА невисокої молекулярної маси – м'які та смолоподібні продукти, які при низьких температурах стають крихкими. ПВА з високою молекулярною масою є твердою речовиною, здатною повільно текти на холоді (після зняття напруження не повертаються до початкової форми).

Промислові марки ПВА без кольору та смаку, а також прозорі й нетоксичні.

Рентгенографічні дослідження ПВА вказують на те, що він не має кристалічної будови. Стандігер і Швальбах вважають, що причиною цього є присутність у молекулі асиметричних атомів С, які обумовлюють існування просторової ізомерії:



ПВА розчинний у метанолі, кетонах, складних ефірах і ароматичних вуглеводнях.

8.3. Застосування ПВА

Твердий ПВА обмежено застосовується для виготовлення виробів через повзучість, невисоку твердість, низьку теплостійкість і морозостійкість. ПВА широко використовують як компонент клеїв, лаків, фарб, покривних матеріалів та ін. Велика кількість ПВА, що виробляється в розчині метанолу, іде на виробництво ПВС.

Найбільше застосування має полівінілацетатна емульсія. В Україні виробництво ПВА-емульсії та її модифікацій реалізовано на ВО "АЗОТ" (м. Сіверськ/Донецьк).

У Польщі її виробляють на хімічних заводах "Освенціум" під назвою "Winacet".

"Winacet" ДРС 38/20 – це водна дисперсія ПВА, у якій як захисний колоїд використовується ПВС. Продукт пластифікують дибутилфталатом (20 %). Дисперсію застосовують як клей у шкіряній промисловості при виробництві штучної шкіри.

Розділ 9. Полівініловий спирт

9.1. Методи одержання ПВС

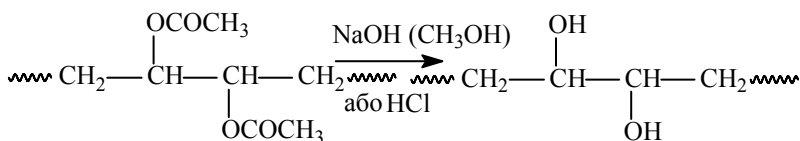
ПВС належить до полімерів, які отримують не завдяки полімеризації, а шляхом полімераналогічних перетворень – гідролізу ПВА. При гідролізі не всі ацетатні групи у вихідному полімері

можуть бути заміщені на гідроксильні. Тому під назвою "ПВС" розуміють продукт, який містить, крім вторинних ОН-груп, залишкові ацетатні групи.

ПВС також можна отримати завдяки іонній полімеризації оцтового альдегіду при низьких температурах. Але цей метод не знайшов практичного застосування.

Гідроліз ПВА проводять у розчині метанолу в лужному або в кислому середовищі при 50–70 °С. Якщо 60 % і більше ацетатних груп гідролізують, полімер виділяється у вигляді осаду з розчину.

Реакцію гідролізу можна записати рівнянням:



та продукти

Гідроліз у кислому середовищі відбувається досить повільно і тому в утвореному продукті міститься значна кількість залишкових ацетатних груп.

Тому найвигідніше проводити гідроліз у лужному середовищі, причому ступінь перетворення ацетатних груп залежить від концентрації катіону.

Процес омилення ПВА можна проводити як періодичним, так і безперервним методами. Періодичний метод використовують тоді, коли необхідно отримувати ПВС із різним ступенем заміщення ацетатних груп, а також у малих кількостях.

Склад реакційної суміші (у масових частках) такий:

ПВА – 60

Метанол – 222

NaOH – 0,15–0,20

Час реакції омилення при 40–50% становить 3–5 год. У таких умовах одержують продукт із вмістом 2–3% ацетатних груп, який потім фільтрують або центрифугують, промивають метанолом із метою усунення катіону та висушують у вакуумній сушарці.

Безперервним методом одержують волокнистоподібний ПВС. За цим методом розчин ПВА в метанолі нагрівають до 50–55 °С

і подають насосом до апарата омилення. Одночасно в реактор вносять розчин лугу, що містить 91 % метанолу, 6.5 % води, 2.5 % NaOH. Співвідношення розчину лугу й розчину ПВА становить 1.0:3.5.

Гідроліз ПВА відбувається за 1–2 хв до вмісту ацетатних груп не більше 0,5–1 %. Суспензію ПВС подають на вакуумний фільтр, твердий продукт відмивають від катіону та повторно осаджують.

Прядіння волокон із ПВС проводять із водного розчину, що містить 12–18 % полімеру, пропускаючи його крізь фільтри до коагуляційної ванни. Як коагулятори використовують органічні сполуки (ацетон, циклогексан і етанол) або концентровані розчини солей (сульфат натрію).

ПВС-волокна, що містять до 80 % солі, промивають додатково 2 % розчином цієї солі при 3–5 °С. Після чого волокна розтягують і висушують.

Витягування волокна з ПВС є дуже важливим процесом, оскільки при цьому зростає ступінь кристалічності, і волокно стає нерозчинним у воді. Для одержання повністю нерозчинних волокон їх піддають хімічній обробці, найчастіше шляхом ацетилювання мурашиним, хлороцтовим і бензойним альдегідами.

9.2. Властивості ПВС

ПВС у твердому стані являє собою, залежно від умов омилення і вмісту ацетатних груп, порошкоподібну або пластівцеву речовину від білого до кремового кольору. Чистий ПВС не має смаку, запаху та фізіологічно нешкідливий. Завдяки тому, що молекули ПВС містять велику кількість ОН-груп, він добре розчинний у воді й не розчиняється в більшості органічних розчинників. Розчинність ПВС, а також властивості його водних розчинів залежать від відсоткової кількості залишкових ацетатних груп. Серед атактичних полімерів найкраще розчиняється у воді ПВС, що містить 11–15 % ацетатних груп. Чим вищий ступінь гідролізу, тим вища здатність полімеру до утворення водневих зв'язків, які в свою чергу приводять до утворення кристалічних зон і тим самим

зменшують розчинність продукту. Найкраще розчиняється ізотактичний ПВС, що містить 100 % кількість ОН-груп.

ПВС є кристалічним полімером, в аморфному стані одержати його неможливо.

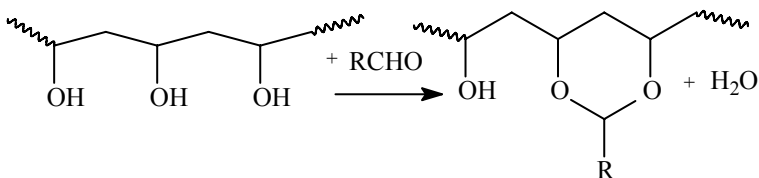
Температура склування ПВС 80 °С. Подальше його нагрівання приводить до змін у будові полімеру (внутрішньо- і міжмолекулярні реакції). Унаслідок цього утворюються лактонні структури, подвійні зв'язки та прості ефіри.

ПВС застосовується, як правило, у пластифікованому вигляді. Із нього виробляють шкіряні вироби, бензостійкі шланги, прокладки, плівки, волокна, клеї, як стабілізатор у процесах суспензійної полімеризації, а також виробляють синтетичне волокно – вінол. Він широко використовується для виготовлення рибальських сіток, шнурів, текстильних виробів. ПВС у великих кількостях застосовується для виробництва полівінілацеталів.

Розділ 10. Полівінілацеталі

10.1. Типи полівінілацеталів

Серед похідних ПВС відомими технічними продуктами є полівінілацеталі. Їх одержують унаслідок реакції ПВС з альдегідами, каталізованою H^+ .



Полівінілацеталі можна отримувати двома методами:

- гомогенним, виходячи з р-ну ПВА, шляхом його гідролізу з подальшим ацетилюванням;

- гетерогенним, унаслідок ацетилювання у водному розчині ПВС.

Перший метод дає змогу одночасно проводити реакцію гідролізу полівінілацетату й ацетилювання утвореного продукту в одному апараті.

Другий метод одержання полівінілацетатів відомий у двох варіантах. Згідно з першим реакцію проводять у спиртовому середовищі, у якому полівініловий спирт нерозчинний. Утворений завдяки реакції полівінілацетат переходить у розчин. У другому варіанті ацетилювання проводять у водному середовищі, із якого випадає в осад продукт реакції.

10.1.1. Полівінілформаль

Полівінілформаль (ПВФ) одержують шляхом взаємодії мурашиного альдегіду (у вигляді 40 % формаліну) з водним розчином ПВС у присутності кислого kat. Ступінь ацетилювання технічного ПВФ становить 75–80 % мол. Присутність у ньому ацетильних груп із найкоротшими бічними ланцюгами приводить порівняно з іншими ацеталами до одержання продукту з найвищою температурою розм'якшення. Із цієї самої причини ПВФ характеризується найбільшою механічною міцністю з усіх полівінілацетатів.

ПВФ нерозчинний у легкодоступних розчинниках, залежно від ступеня ацетилювання розчиняється в оцтовій і мурашиній кислотах, діоксані, фенолах і т. д. ПВФ особливо придатний до покриття й лакування пристроїв електричних машин.

10.1.2. Полівінілбутираль

Полівінілбутираль (ПВБ) одержують шляхом взаємодії масляного альдегіду і ПВС. Технічний продукт містить 55–75 % мол. бутильних груп. Завдяки відносно довшим бічним групам він являє собою м'який полімер із низькою температурою склування.

ПВБ розчинний у спиртах, піридині, оцтовій кислоті і в суміші спирт-толуол (40:60). Фотоплівка з ПВБ характеризується хорошою прозорістю, безбарвністю, міцністю й еластичністю.

Технічне застосування має переважно розм'якшений ПВБ, що містить, як правило 15–35 % пластифікатора. Для пом'якшення використовують бутилсебацінат, октилсебацінат, октилфталат та ін. Уведення пластифікатора знижує температурою склування ПВБ і надає плівці високої стійкості до дії низьких температур (213 К).

ПВБ використовують для одержання прозорих і безбарвних плівок. Плівки із ПВБ є стійкими до дії світла та виявляють високу адгезію до звичайного силікатного скла й металів.

Велике промислове застосування мають також ПВБ – клеї. Завдяки прекрасним діелектричним властивостям такого полімеру його використовують також для покращення властивостей фенолоформальдегідних смол. Клеї на їхній основі служать для склеювання металів, пластмас, дерева, скляних виробів.

Розділ 11.

Поліакрилонітрил

11.1. Одержання поліакрилонітрилу

ПАН одержують унаслідок полімеризації АН у присутності пероксидів, азосполук і металоорганічних сполук. Реакція полімеризації не відбувається під дією катіонних каталізаторів.

Полімеризацію АН проводять блочним методом або в розчині.

Полімеризація в масі відбувається дуже енергійно й часто з вибухом. Ініціатором служить діазоамінобензол, який на відміну від пероксиду бензоїлу сповільнює процес проходження цієї реакції.

Емульсійну полімеризацію АН проводять у водному розчині, у якому є емульгатор і розчинний у воді ініціатор. Реакція відбувається в інертному середовищі. Після закінчення полімеризації продукт відділяють шляхом коагуляції розчином алюмо-амонієвих галунів і промивають. ПАН містить домішки й тому є неоднорідним.

Полімеризацію АН методом розчинення-осадження проводять у водному або у водно-метанольному середовищі. Мономер частково розчиняють у воді (7 % розчин), а утворений при цьому полімер, виділяється у вигляді суспензії. Реакцію проводять у кис-

лому середовищі при рН 2–4 у присутності окисно-відновної системи, що складається з персульфату калію та тіосульфату натрію або діоксиду сірки, *n*-толуолсульфо кислоти та ін. Концентрація ініціатора відносно до АН становить 0,2–2 %, тоді як кількість відновника коливається від 1,5–2 моль на 1 моль персульфату.

Широко застосовується полімеризація АН у розчині. Утворений при цьому розчин полімеру використовують для прядіння волокна. Розчинники: ДМФА, диметилацетамід, ДМСО, етилкарбонат, а також концентровані розчини роданіду Na або ZnCl₂. При використанні органічних розчинників отримують однорідні розчини, які не містять нерозчинних продуктів. При полімеризації в ДМФА одержують б/б полімер із високою молекулярною масою 70–120 тисяч. Полімеризацію проводять безперервним способом у трубному полімеризаторі.

У ДМСО час реакції є значно меншим ніж у ДМФА. Експлуатаційні властивості волокон із ПАН, отриманого в розчині, подібні до характеристик із полімеру, одержаного іншими методами.

11.2. Властивості ПАН

ПАН на відміну від інших акрилових мономерів нерозчинний в органічних розчинниках. Це зумовлено присутністю в його молекулах полярних CN-груп. Такі сполуки здатні розчинятися тільки в сильнополярних розчинниках і водних розчинах солей.

Унаслідок гідролізу ПАН, який проводять у середовищі 40 %-го водного розчину NaOH, одержують поліакрилат натрію. Реакція відбувається через стадію утворення поліакриламину і при цьому спостерігається зміна забарвлення. Орієнтовані поліакрилонітрильні волокна є дуже стійкими до гідролізу. Внесення в розчин ПАН у ДМФА лугів призводить до деструкції полімеру. Наприклад, домішка 10⁻³ моль NaOH до розчину полімеру призводить до зменшення молекулярної маси від 110 тисяч до 19 тисяч.

ПАН після нагрівання до 250–350 °С набуває оранжевого або яскраво-червоного забарвлення, при нагріванні до 350 °С перетворюється в темний і крихкий продукт. При термічному розкладі ПАН при 400 °С утворюються лише сліди HCN.

11.3. Застосування ПАН

ПАН використовують для одержання синтетичних волокон мокрим або сухим способом.

ПАН погано розчинний в органічних розчинниках і тому застосовують кополімери та терполімери АН. При одержанні волокон як комомери АН дуже часто використовують 2-вінілпіридин і 2-метил-5-вінілпіридин (до 10 %).

Розроблені і впроваджені у виробництво кополімери, у яких як комомери використовують АК, МАК, хлоракрилову, ітаконову й інші кислоти. Здатність до забарвлення підвищується у випадку введення до структури полімеру третього комомеру ММА, МА, вінілацетат у кількості 5–8 %.

Для одержання кополімерів АН використовують також мономер, що містить групи, здатні до хімічної взаємодії з активними барвниками, до них належать *p*-аміностирол і акролеїн.

Синтетичні волокна з ПАН виробляють під такими назвами: Акрилан (СНД), Akryl (Швейцарія), Anilana (Польща), Cashmilon (Японія), Courtella (Англія), Creslan (США), Crylon (Франція), Dolan, Orlon (Німеччина), Lanceril (Італія), Nitlon (Голландія), Orlon, Zefran (США). Кополімери АН із БУТ-1,3 використовують як синтетичні каучуки.

Розділ 12. Поліакриламід

12.1. Одержання поліакриламіду

ПАА одержують вільнорадикальною полімеризацією акриламіду у водному розчині. Унаслідок реакції виділяється 87,1 кДж/моль теплоти. Реакцію необхідно проводити при температурі, не вищій ніж 60 °С. При підвищенні температури відбувається гідроліз NH₂-груп до COOH і при цьому як продукти реакції одержують кополімери АА з акрилат амонієм.

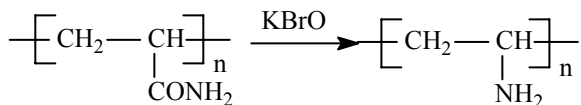
У промисловості поліакриламід синтезують у реакторі з мішалкою і пристроєм для нагрівання й охолодження у водному та ізопропіл-водному середовищі. Ініціатор реакції – окисно-відновна система, що складається з персульфату калію і NaHSO_4 , яка дає змогу проводити реакцію при рН 7–8,5 і 20–35 °С протягом 5–7 год. Тривалість реакції обмежується теплою реакції, що виділяється. Припинення підвищення температури вказує на закінчення процесу полімеризації.

12.2. Властивості й застосування поліакриламідів

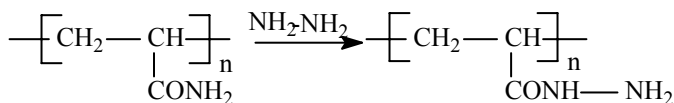
Поліакриламід – білий порошок, легкорозчинний у воді, але нерозчинний в ацетоні, спиртах і вуглеводнях. Він сумісний із поверхнево-активними речовинами, а також із більшістю полімерів, розчинних у воді. Нагрівання поліакриламідів вище 100 °С призводить до зміни його структури, яка супроводжується виділенням азоту.

Поліакриламід є реакційноздатною сполукою і тому його можна хімічно модифікувати. При обробці формальдегідом або глюксалем полімер стає нерозчинним у воді. Одержують твердий продукт із високою температурою плавлення, який використовується як в'язуча речовина для гальмівних дисків.

Унаслідок деструкції Гофмана під впливом KBrO 94 % усіх амідних груп перетворюються на аміні з утворенням полівініламіну:



При взаємодії з 80 % гідрaziном утворюється гідразид поліакриламідів, ступінь конверсії якого, визначений йодометричним методом, становить 85 %:



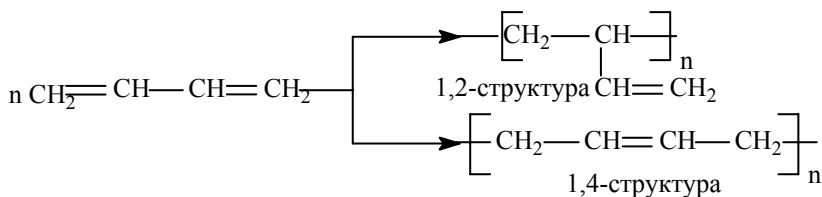
В Україні поліакриламід у вигляді водного розчину випускають на концерні "Хлорвініл" (м. Калуш Івано-Франківської обл.).

Поліакриламід широко застосовується в паперовій промисловості. При обробці паперу розчином поліакриламідом значно підвищується його міцність. Він також використовується як стабілізатор латексу натурального каучуку та полівінілацетату, як флокуляційне середовище, що служить для осадження суспензій у процесі очищення стоків і питної води.

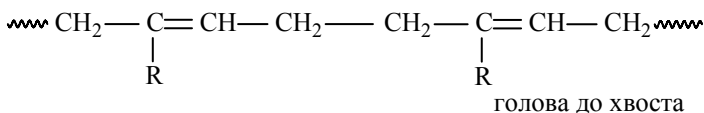
Розділ 13. Полідієни

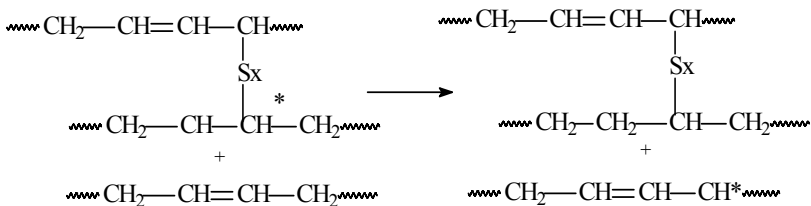
13.1. Властивості полідієнів

Полідієни – лінійні полімери, що містять подвійні зв'язки. Ці сполуки утворюються внаслідок полімеризації бутадієну та його похідних. Полімеризація може відбуватися за двома основними напрямками, утворюючи при цьому 1,2- і 1,4-структури:



Існує кілька ізомерних відмінностей полідієнів. Полімери 1,2-структури можуть бути атактичними, ізотактичними, синдіотактичними, а полімери 1,4-типу – у цис- і трансформі. Крім того, похідні бутадієну можуть полімеризуватися за механізмом "голова до хвоста" або "голова до голови":

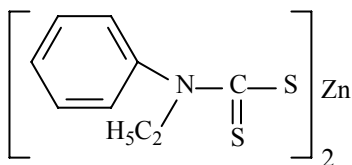




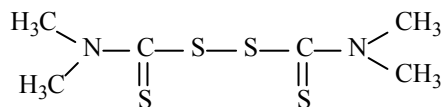
Структурування полідієнів за допомогою сірки відбувається дуже повільно і тому використовують прискорювачі.

Із погляду на будову відомі на сьогодні прискорювачі можна поділити на такі групи:

- 1) похідні дитіокарбамінової кислоти, наприклад, N-феніл-N-етилдитіокарбамат цинку (прискорювач Rextra)

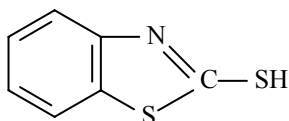


- 2) похідні тіураму



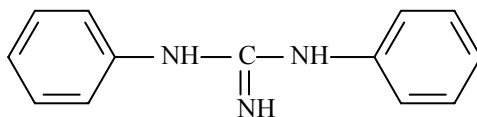
Дисульфід тетраметилтіурам

- 3) похідні тіазолів



2-меркаптобензотіазол

4) похідні гуанідину



5) інші, наприклад, аміни та ксантогенати.

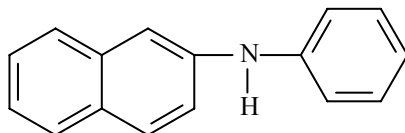
Із метою досягнення певного ефекту прискорення процесу вулканізації до органічних прискорювачів додають активатори, якими є оксиди металів (переважно оксид цинку).

Каучук, вулканізований сіркою в кількості 1,5–3,5 %, називають гумою. Він еластичний подібно до вихідного полімеру.

При зростанні вмісту сірки у вулканізаті гума стає щораз твердішою і менш еластичною, а зшивання сіркою всіх активних місць полімеру дає повністю твердий продукт із вищим ступенем структурування, відомий під назвою "ебоніт".

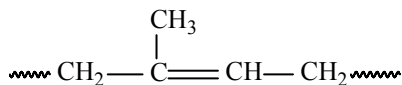
Унаслідок присутності в гумі вільних подвійних зв'язків гума стає малостійкою до дії кисню, із яким може реагувати. При цьому зменшується її еластичність, здатність до скручування. Це негативне явище називається старінням гуми. Із метою запобігання цьому шкідливому явищу використовують антиоксиданти, дія яких полягає в гальмуванні процесу окислення каучуку. Одночасно покращуються експлуатаційні властивості гумових виробів.

Як оксидант використовують феноли, аміни, а також продукти їхньої конденсації з аліфатичними альдегідами й кетонами, найчастіше – стабілізатор AR /N-феніл-2-нафтиламін/:



13.2. Натуральний каучук

Натуральний каучук із точки зору хімічної речовини є цис-поліізопреном структури



Джерелом комерційного каучуку є дерево *Hevea brasiliensis*, а також рослини *Kok-saghur*, *Kрым-saghur*, *Тап-saghur*. Після надрізу каучукового дерева назовні витікає молочно-в'язка рідина, відома як латекс. Це емульсія, що складається із суспензії колоїдних молекул каучуку у воді. Коагуляція латексу під впливом розведеної мурашиної або оцтової кислоти приводить до осадження каучуку у вигляді сирієї маси. Осаджений полімер промивають водою та пропускають через вальці, отримуючи таким чином світлі крупинки каучуку.

Характерною рисою каучуку, який не має транс-ізомеру, є його пластичність. Каучук, охолоджений до $-30\text{ }^\circ\text{C}$, стає кристалічним і втрачає еластичність.

Натуральний каучук у суміші з наповнювачами, стабілізаторами, активаторами піддають вулканізації сіркою з метою одержання гумових виробів. Розчини невулканізованого каучуку в ароматичних вуглеводнях використовуються як клеї.

Гумові вироби можна отримувати також безпосередньо з латексу шляхом занурення (рукавиці, купальні шапочки й ін.). Із цією метою форми вносять у суміш латексу з сіркою, прискорювачем і антиоксидантом; коагулюють, висушують і надалі вулканізують. Інколи тонкі шари каучуку вулканізують парами хлористої сірки. Гумові нитки одержують шприцюванням латексу через сопла в коагуляційну ванну, яка містить оцтову кислоту й ацетат амонію. Після промивання нитки висушують і вулканізують. Латексом просочують також вироби з волокон і одержують при цьому еластичні та стійкі апрети. Гума, отримана з латексу, має більшу механічну стійкість, а також є більш еластичною, ніж гума з вальцьованого каучуку. Крім того, вона виявляє більшу стійкість до процесу старіння, що обумовлюється присутністю в латексі натуральних антиоксидантів.

13.3. Гутаперча

Гутаперчу отримують із рослин, що належать до родини Sapotacea, а також з листя дерева *Zukomma*. При кімнатній температурі це тверда маса з температурою розм'якшення 50...70 °С, яка при охолодженні зберігає надану їй форму.

Гутаперча – ізомер натурального каучуку у вигляді транс-поліізопрену. Середня молекулярна маса її менша, ніж молекулярна маса натурального каучуку, і становить 30000. Гутаперча має хороші діелектричні властивості, негігроскопічна, проявляє більшу хімічну стійкість, ніж натуральний каучук. Завдяки хорошій адгезії до металів, дерева, шкіри її використовують як компонент клеїв. Крім того, вона застосовується для виробництва кабелів, що експлуатуються під водою, хірургічних предметів, прокладок, м'ячів для гри в гольф та ін.

13.4. Балата

Цей продукт виготовляється виключно у Венесуелі та Панамі з деревини *Mimusops Globosa*. Основною складовою частиною балати аналогічно гутаперчі є транс-поліізопрен, фізичні властивості та використання балати подібні до гутаперчі.

13.5. Полібутадієн

Перші полібутадієнові каучуки отримували завдяки аніонній полімеризації бутадієну в присутності металічного натрію з додаванням калію. У СНД їх виробляють під назвою "каучуки СКБ" різних модифікацій, які відрізняються пластичністю. Полібутадієни належать до каучуків загального призначення, які використовуються у виробництві автомобільних шин, гуми, кабелів і в шкіряно-взуттєвій промисловості.

Процеси полімеризації бутадієну, у яких беруть участь лужні метали як ініціатори полімеризації, нині втрачають значення в зв'язку з розвитком нових методів емульсійної полімеризації, що дозволяють отримувати каучуки стереорегулярної будови.

Стереорегулярні каучуки (полі-цис-бутадієни) одержують унаслідок полімеризації бутадієну в присутності комплексних каталізаторів, компонентами яких є алкіл- або арилметалічні сполуки (сполуки літію, берилію, цинку, алюмінію) з галогенідами металів змінної валентності (титану, вольфраму, ванадію, молібдену, цирконію й ін.). Детальний склад каталітичної системи є таємницею фірм, що виробляють каучуки. Полімеризацію проводять безперервним способом у послідовно з'єднаних батареях реакторів, у які подають під невеликим тиском бутадієн і розчинник (гексан або бензол).

Реакцію полімеризації проводять при 5...25 °С протягом 2...6 год. Розчин, що виходить із реактора й містить до 20 % (мас.) полібутадієну, подають до збірника, у якому під зниженим тиском відділяють непрореагований бутадієн. На другій стадії до розчину додають стабілізатори каучуку та піддають дистиляції з водяною парою. Каталізатор у цих умовах розкладається, а розчинник відганяють. Виділений у такий спосіб каучук у вигляді пластівців відділяється від водної фази, висушується та пресується у формі брусків.

Аналогічно одержують синтетичний поліізопрен.

13.6. Бутадієн-стирольний каучук

Бутадієн-стирольний каучук належить до найбільш широко вживаних синтетичних каучуків, його одержують унаслідок емульсійної кополімеризації бутадієну зі стиролом, причому масове співвідношення бутадієну та стиролу становить 7:3.

На першій стадії процесу мономер очищають від інгібітора шляхом промивання його 5 %-м розчином гідроксиду натрію.

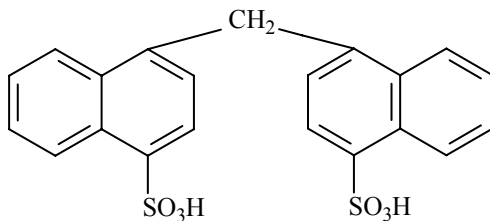
Бутадієн промивають у циліндричних колонах висотою 20 м, заповнених кільцями Рашига під тиском $5 \cdot 10^5$ Па.

Реакцію полімеризації проводять в автоклавах об'ємом 12...16 м³, причому відношення вуглеводневої фази до водної становить 1:2.

У водній фазі міститься розчинений емульгатор, стабілізатори дисперсії, ініціатори, а також регулятори рН і молекулярної маси.

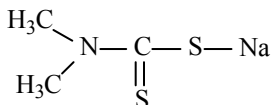
Як емульгатор використовують солі натрію (каніфольні мила) кількістю 5–7 % у розрахунку на каучук, як допоміжний емульгатор – стеарат калію кількістю 1/6 від основного емульгатора.

Стабілізатором дисперсії є лейканол формули



Ініціаторами служать відновні системи, що містять гідрокси-ди та солі заліза /II/. Найчастіше використовують гідропероксид кумолу або гідропероксид п-ментану/гексагідроцимолу/ кількістю 0,08 % відносно до мономерів, а також комплекс етилендіамінтетраоцтової кислоти з іонами заліза /III/. Регулятором переносу ланцюга служить меркаптан третинного додецилу (0,2–0,3 %), тоді як додавання фосфату натрію дає змогу підтримувати рН середовища 10,5.

Реакцію полімеризації проводять протягом 5...7 год до ступеня конверсії 70 %. Процес закінчують шляхом додавання до реакційної суміші інгібітора, яким є диметилдитіокарбамат натрію (піран натрію) формули



Утворений латекс дегазують у колонах шляхом подачі пари до вмісту стиролу в латексі 0,2 %. Надалі до латексу додають стабілізатори: N-феніл-2-нафтиламін, похідні п-фенілдіаміну, а також похідні фенолу. Амінні стабілізатори є кращими, ніж фе-

нольні, але темніші, і тому непридатні для стабілізації продуктів, які йдуть на виробництво світлих виробів. Кількість стабілізатора становить 1–2 %.

Коагуляцію латексу проводять каскадним методом, який передбачає використання трьох збірників, що містять механічні мішалки. Коагуляція латексу відбувається в збірнику. У чані суміш підкислюють сірчаною кислотою до pH 2...3. Скоагульований каучук із чану подають на вібраційну сітку, на якій він зневоднюється до вмісту вологи 5–10 %.

Подрібнений на молоткових млинках каучук висушують нагрітим до 120 °С повітрям у тунельній сушарці протягом 10 хв. Висушений каучук знову подрібнюють, розмелюють і транспортують до автоматичної ваги. Порції каучуку масою 32 кг пресують у брикети й автоматично упаковують поліетиленовою плівкою.

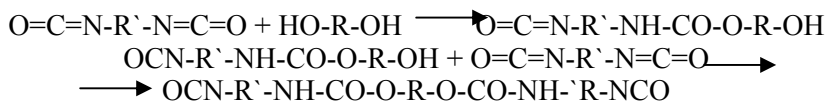
Існує інший спосіб висушування каучуку, згідно з яким його подають у черв'ячний пристрій. У ньому каучук за рахунок тертя нагрівається до 200 °С, при цьому вода швидко випаровується, а утворені нитки каучуку ріжуть спеціальним ножом. Отриманий каучук досушують у віброелеваторі при 70 °С і пресують у брикети.

Бутадієн-стирольні каучуки в Польщі виробляють під назвою KER у США – GRS, у СНД – каучуки БСК.

Розділ 14. Поліуретани

14.1. Одержання поліуретанів

Поліуретани утворюються завдяки реакції поліприєднання багатофункціональних органічних ізоціанатів до сполук, що містять гідроксильні групи, з'єднані з аліфатичними атомами вуглецю (поліолами):



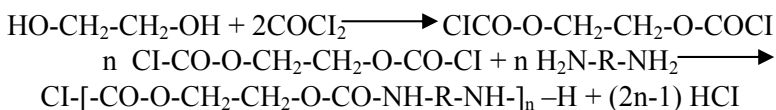
Реакція відбувається внаслідок переходу рухомого атома водню гідроксильної групи спирту до атома азоту ізоціанатної групи з утворенням зв'язку $-\text{NH}-\text{CO}-\text{O}-$, характерного для уретанів, тобто для складних ефірів N-алкілкарбамінових кислот. Каталізаторами реакції служать третинні аміни, триалкілфосфіни, солі металів Bi, Fe, Sn, Pb, Ti, Sb, Co, Cd, Zn, а також олово-органічні сполуки. Найкращими каталізаторами є 2-етилкапронат олова (I) і дилаурат дибутилолова.

Із ізоціанатів використовують 2,3-діізоціанат толуолу (2,4-толуїлендіізоціанат), діізоціанат 1,5-нафталіну (1,5-нафтілендіізоціанат), 1,6-діізоціанат гексаметилену (гексаметилендіізоціанат), 4,4'-діізоціанат дифенілметану (4,4'-дифенілметандіізоціанат), 4,4',4''-триізоціанат трифенілметану (4,4',4''-трифенілметантриізоціанат). Як спиртові компоненти застосовують гліколи, олігомерні прості ефіри (поліоли) або складні ефіри з молекулярною масою 400...600, що містять із двох кінців молекул гідроксильні групи (поліефіри), а також кополімери з кінцевими гідроксильними групами на основі бутадієну й акрилонітрилу з молекулярною масою 2400...3800.

Із метою одержання поліуретанів із великою молекулярною масою процес проводять при чітко стехіометричних співвідношеннях вихідних компонентів. Надлишок одного з них призводить до зменшення як молекулярної маси, так і кількості фракції полімеру, здатної розчинятись у хлорбензолі.

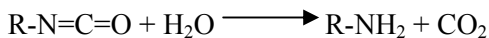
Реакцію одержання поліуретанів проводять у розчиннику або безпосередньо в масі при енергійному перемішуванні.

Порівняно недавно розроблено метод одержання поліуретанів, який базується на поліконденсації на межі поділу фаз. Він ґрунтується на реакції дихлормурашиного алкану з діамінами:



Поліуретани застосовують як еластичні або жорсткі пінополімери, лаки, клеї, синтетичні волокна. Найбільше технологічне значення мають пінополіуретани.

Спінення поліуретанової маси проводять хімічним або фізичним методами. Найчастіше до реакційного середовища додають воду, яка реагує з ізоціанатною групою з утворенням діоксиду вуглецю:



Для спінення використовують теплоту екзотермічної реакції синтезу поліуретанів, це приводить до випаровування присутнього в реакційному середовищі легколеткого розчинника (трихлорфторметану).

Із метою обчислення кількості ізоціанату, необхідного для реакції, потрібно знати кількість гідроксильних і карбоксильних груп, а також кількості води у вихідному полієфірі та поліолі. Вміст гідроксильних і карбоксильних груп виражають числом міліграмів КОН на 1 г речовини. Кількість ізоціанату, необхідна для реакції зі 100 г поліолу, визначається за формулою

$$X_1 = \frac{ГЧ + КЧ}{10} \cdot \frac{E_a}{56,1}$$

де ГЧ – гідроксильне число, КЧ – кислотне число, E_a – амінний еквівалент; 56,1 – молярна маса КОН.

Амінний еквівалент визначають із реакції ізоціанату з ди-*n*-бутиламіном:

$$E_a = \frac{m}{(V_0 - V) \cdot n}$$

де m – маса ізоціанату, мг; V_0 , V – об'єм розчину соляної кислоти, необхідної для титрування відповідно холостої й робочої проби; n – нормальність розчину соляної кислоти.

Для обчислення кількості ізоціанату, необхідного для реакції з водою, яка міститься в реакційному середовищі, припускають, що молекула води здатна реагувати з двома ізоціанатними групами.

Кількість ізоціанату на 10 гр поліолу шукають із формули

$$x_2 = \frac{2E_a}{18} + n$$

де n – відсотковий вміст води в поліолі.

Здобуті за цими формулами результати служать для розрахунку рецептури. На практиці беруть 6 %-й надлишок ізоціанату відносно до стехіометричної кількості.

Марки ізоціанатів, які використовуються у виробництві, подано в табл. 1.

Таблиця 1

Марки ізоціанатів

Ізоціанат	Desmodur (Bayer, Німеччина)	Haylen (Du Pont, США)	Modur (Mobay, США)	Izocym (Польща)
Толуїлендіізоціанат (65 % 2,4-ізомеру)	T-65	TM-65	TD	T-65
Толуїлендіізоціанат (80 % 2,4-ізомеру)	T-80	TM	TD80	T-80
Толуїлендіізоціанат (100 % 2,4-ізомеру)	T-100	T	TDS	T-100
4,4'-дифенілметан- діізоціанат	–	M	M	PP-90
димер 2,4-толуїлен- діізоціанату	TT	TD	–	–
гексаметилен- діізоціанат	H	–	–	–

14.2. Пінополіуретани

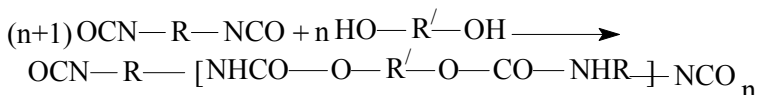
Вихідною сировиною для виробництва пінополіуретанів служать полііоли або поліефіри, що містять у молекулі дві або більше гідроксильних груп. Часто використовують також рицинову олію та її похідні, а найчастіше – поліефіри, що одержують із адипінової кислоти й етиленгліколю, діетиленгліколю та пропіленгліколю, а також багатоатомні спирти. Із групи поліолів застосовують сполуки, одержані з оксиду пропілену з багатоатомними спиртами.

Для виробництва еластичних пінополіуретанів використовують суміш поліолів, що містять дві функціональні групи, тоді як для одержання твердих – полііоли, які мають три і більше функціональних груп. Від природи і функціональності полііолу залежать, перш за все, властивості пінополіуретану (міцність і хімічна стійкість).

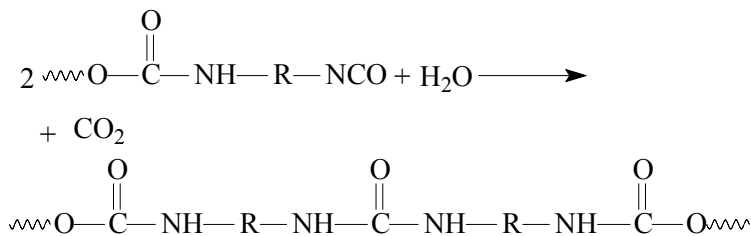
Пінополіуретани одержують дво- і одностадійними методами. Двостадійний метод проводять через стадію одержання преполімеру. Для цього на першій стадії поліол реагує з великим надлишком діізоціанату. Останній приєднується до кінцевих груп поліолу з утворенням продукту, що містить вільні ізоціанатні групи. Утворений преполімер на другій стадії піддають спіненню, перемішуючи його з водою, і, звичайно, з активаторами. Вода реагує з ізоціанатною групою з виділенням діоксиду вуглецю, який служить агентом спінення, а також з утворенням амініної групи, здатної до подальшої реакції з ізоціанатною групою наступної молекули. При цьому утворюється карбамідне угруповання.

Реакція відбувається за такою схемою:

Стадія I - утворення преполімеру



Стадія II - спінення преполімеру



Двостадійний метод використовують, якщо необхідно отримати продукт із високою в'язкістю. Його застосовують для одержання жорстких і напівжорстких пінополіуретанів.

Одностадійний метод полягає в одночасному змішуванні поліолу, діізоціанату, води й активуючих агентів.

Раніше такий спосіб застосовували для виробництва пінополієфірів із відповідною початковою в'язкістю, яка давала змогу затримуватись у спіненій суміші діоксиду виділеного вуглецю. При використанні дуже активних каталізаторів (2-етил-капронату олова) вдається так швидко прискорювати процес полімеризації, що спінена суміш досягає відповідної в'язкості ще до виділення діоксиду вуглецю.

Одностадійний метод реалізують як періодичним, так і безперервним способом.

Інтенсивне перемішування компонентів впливає на якість утвореного пінополімеру. Перемішування необхідне для створення великої швидкості реакції й має починатися зразу при зіткненні компонентів реакційної суміші.

Запропонований метод перемішування полягає в подачі під тиском окремими потоками основних компонентів до змішувача. Перемішувачий пристрій, відомий як головка, складається з комори з вхідними вентилями, через які подають компоненти реакції. Спінена маса з головки машини надходить у форми, у яких вона застигає у вигляді пінополімеру. Продуктивність такої головки машини становить 50...100 кг/хв.

Еластичний пінополіуретан використовується в легкій промисловості, в автомобіле- та літакобудуванні, а також у виробництві фільтрів повітря, футеровок, ущільнень, іграшок і упаковки.

Жорсткі пінополіуретани одержують аналогічно еластичним. Поліефіри і поліоли, які при цьому використовують, повинні містити більше число гідроксильних груп, ніж у разі еластичних пінополіуретанів. Чим більше три- і тетрагідроксильних груп містять вихідні поліоли, тим структура пінополіуретанів буде жорсткішою, то відзначатиметься більшою міцністю.

Мольний склад поліефіру, із якого одержують жорсткі пінополімери, такий:

гліцерин	3,8
адипінова кислота	2,5
фталевий ангідрид	0,5

Кислотне число одержаного з наведених вище компонентів поліефіру становить 40 мг КОН/г, а вміст води – 1,3–1,8 %.

Поліольний компонент дуже впливає на властивості пінополіуретанів, причому вони залежать не лише від числа гідроксильних груп у молекулі, а й від будови поліолу. Молекули поліолу, що містять гетероцикли, а також ароматичні кільця дають змогу одержувати пінополімери з високою міцністю.

Поліефіри, які використовуються для виробництва жорстких пінополіуретанів – це сполуки оксиду пропілену з багатоосновними спиртами, такими як гліцерин, триметилпропан і пентаеритрит.

Для виробництва жорстких пінополіуретанів використовують, крім цього, рицинову олію.

Як каталізатори виробництва жорстких пінополімерів застосовують етилморфолін, 1,4-діазобіцикло[2,2,2]октан і 1,2,4-триметилпіперазин, а як спінюючий агент – трихлорфторметан. Іноді до реакційної суміші додають речовини, що зменшують горючість: сульфати, фосфати, карбонати металів, оксиди цинку, сурми, алюмінію, сполуки, що містять бор, титан, молібден, фосфор, сірку, азот, галогени, в основному хлоровані вуглеводні, ефіри фосфорної кислоти, органічні сполуки фосфору та хлоровані полімери, до складу яких входить фосфор.

Деякі властивості пінополіуретанів подано в табл. 2.

Таблиця 2

Порівняння властивостей деяких пінополіуретанів

Параметр	Пінополіуретан			
	Жорсткий		Еластичний	
	Поліефірний	Поліольний	Поліефірний	Поліольний
Густина, кг/м ³	33	32	32	30
Міцність на розтяг, Па	$(3...4) \cdot 10^5$	$2 \cdot 10^5$	$2 \cdot 10^5$	$1,7 \cdot 10^5$
Навантаження при 10 % стисненні, Па	$2,5 \cdot 10^5$	$2,2 \cdot 10^5$	$4 \cdot 10^5$	$3 \cdot 10^5$

Жорсткі пінополіуретани характеризуються більшою густиною й міцністю, тоді як еластичні мають відносно видовження 300–500 %, а також зворотність явища стиснення вище 20–90 %.

Жорсткі пінополіуретани застосовуються, перш за все, у будівництві для виготовлення стін, підлоги, деталей віконних рам і дверей, підсилення конструкцій підлоги та стелі, а також для акустичної та теплової ізоляції. Непогана теплоізоляція пінополіуретанів дає змогу використовувати їх у морозильних установках. Тверді пінополіуретани широко застосовують як заливні компаунди для ущільнення.

Пінополіуретани застосовують як діелектрики, які одержують безпосередньо в місці збереження деталей від вібрації, про-

никнення вологи, утворення плісняви, а також від корозії. Завдяки хорошим механічним властивостям пінополіуретани придатні для зміцнення конструкційних деталей літаків.

14.3. Каучуки

Поліуретанові еластomersи використовують, перш за все, у гумовій промисловості, замінюючи в багатьох випадках дієнові каучуки.

Поліуретанові еластomersи одержують подібно до інших поліуретанів шляхом адитивної реакції діізоціанатів із високомолекулярними спиртами або іншими сполуками, що містять активні атоми водню. Одержання поліуретанових еластomersів проводять таким чином, щоб отримати каучук певної довжини ланцюга, здатний до зшивання. Вихідною сировиною служать олігоєфіри або полііоли, що містять кінцеві гідроксильні групи, а також діізоціанати. Присутність ароматичних кілець, а також збільшення числа уретанових зв'язків у поліуретанових молекулах впливає на гнучкість ланцюга та призводить до збільшення міцності при одночасному зменшенні еластичності, тоді як наявність ефірних зв'язків, а також розгалужень ланцюга збільшує еластичність поліуретану та зменшує його міцність.

Еластичність і пружність поліуретану залежить від сили міжмолекулярних зв'язків, ступеня упорядкування ланцюгів, а також від присутності в молекулі кристалітів.

Поліуретанові еластomersи добувають, як правило, у три стадії:

1. утворення преполімеру;
2. продовження ланцюга;
3. зшивання.

Преполімер одержують завдяки реакції діізоціанату з полієфіром або поліолом. Кількість діізоціанату має бути такою, щоб отримати продукт із кінцевими ізоціанатними групами. На подальших стадіях відбувається зростання ланцюга завдяки реакції преполімеру зі сполуками, що містять хоча б дві реакційноздатні групи з активними атомами водню: гліколі, діаміни, аміноспирти, сірководень і двоосновні органічні кислоти.

На третій стадії одержання поліуретанових еластомерів відбувається зшивання. Довгі молекули полімеру зв'язуються в сітку, утворюючи тривимірні макромолекули.

Утворений еластомер виявляє відповідні механічні властивості. Структурування уретанових полімерів проводять такими способами:

- додаванням трифункціонального спирту або ізоціанату;
- унаслідок реакції сірки або пероксидів із подвійними зв'язками ненасичених полієфірів;
- завдяки реакції тримеризації ізоціанатних груп, які містяться на кінцях ланцюга полімеру.

Залежно від способу одержання поліуретану каучуки поділяються на литі, вальцьовані та термопластичні еластомери.

Литі еластомери одержують перемішуванням компонентів у рідкому стані й заливанням їх у відповідні форми, де відбуваються процеси зшивання, що призводить до затвердіння полімерів і отримання каучукоподібного твердого тіла. Після виходу з форми еластомери піддають додатковим процесам затвердіння.

Вальцьовані еластомери одержують аналогічно методам, які використовують у гумовій промисловості при виробництві інших каучуків. Вони відрізняються лише стадіями одержання каучуку та його вулканізації на вальцях. Еластомер можна отримати одностадійним або двостадійним методами через стадію одержання преполімеру.

Найчастіше використовують невеликий надлишок гідроксильних груп, а агентом вулканізації є триізоціанат. Якщо поліуретан містить ненасичені групи або метиленову групу, його зшивання виконують за допомогою пероксидів або сірки.

Термопластичні еластомери отримують аналогічно вальцьованим одностадійним методом або через стадію одержання преполімеру. Після продовження ланцюга на другій стадії отримують еластомери, розчинні в органічних розчинниках, тоді як термопластичний характер виявляють лише лінійні продукти, що містять вільні ізоціанатні групи. До другої групи термопластичних поліуретанів належать еластомери, які мають кінцеві ізоціанатні групи, що при температурі не вище від 100 °С поведуть себе як вулканізовані каучуки. Їхня пластичність настає лише при температурі, яка викликає дисоціацію аліфатичних або біуретанових зв'язків, що сприяють зшиванню еластомеру.

Термопластичні каучуки переробляють методом формування, лиття під тиском, або шприцювання. Литтям під тиском виробляють подошви для взуття, а також зубчасті колеса.

14.4. Властивості поліуретанових еластомерів

Поліуретанові еластомери характеризуються хорошою міцністю, еластичністю, достатньою твердістю, добрими ізоляційними властивостями, а також стійкістю до дії різних хімічних агентів. Однак вони не є термостійкими, що обмежує їхнє використання у виробках, які працюють на тертя, наприклад, автомобільні гуми.

Непогані фізико-механічні властивості поліуретанових еластомерів сприяють щораз більшому їхньому використанню у виробництві деталей, для виготовлення яких раніше використовували натуральний і синтетичний каучуки й інші полімерні матеріали.

14.5. Лаки

Поліуретани також знайшли широке застосування як прекрасні антикорозійні покриття для захисту металів, дерева, як водостійкі плівки по бетону, еластичні покриття для шкіри, гуми й інших матеріалів, а також тканин і паперу.

Залежно від способу структурування розрізняють два основних методи нанесення покриттів: двокомпонентний і однокомпонентний.

За двокомпонентним методом основні речовини, здатні реагувати між собою, змішують безпосередньо перед використанням. В однокомпонентному методі використовують композицію, яка утворює покриття шляхом полімеризації під впливом водяної пари або повітря.

Двокомпонентні покриття структуруються внаслідок реакції, ди- або тризоціанатів із відповідними поліолами. Цей метод

уперше був розроблений фірмою "Bayer" (Німеччина) і називався "Desmorphen-Desmodur".

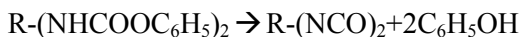
Із погляду на необхідність розробки структурованих покриттів потрібно, щоб хоча б один із компонентів був трифункціональним. При кімнатній температурі реакція відбувається досить повільно і тому дуже часто використовують прискорювачі: третинні аміни, нафтенати.

Однокомпонентні покриття можна поділити на три види:

1. висихаючі олії, модифіковані ізоціанатами;
2. покриття, структуровані водою;
3. покриття, які структуруються при нагріванні.

Модифікацію ізоціанатами олій, що висихають проводять для збільшення молекули гідроефіру, а також підвищення їхньої реакційної здатності. При нанесенні такого покриття структурування настає під впливом кисню повітря.

Термопокриття отримують із блокованих ізоціанатів, які при 150 °С розкладаються з утворенням ізоціанату. Прикладом блокованого ізоціанату є сполука діізоціанату з фенолом:



Недоліком відомих поліуретанових покриттів на основі ароматичних ізоціанатів є їхнє пожовтіння в процесі експлуатації. Цей недолік усунуто шляхом використання для цього аліфатичних ди- або триізоціанатів, наприклад гексаметилендіізоціанат.

14.6. Клеї

Поліуретанові клеї поділяються на три основні групи:

- поліізоціанатні;
- однокомпонентні преполімери;
- двокомпонентні преполімери.

Основою поліізоціанатних клеїв є триізоціанати, які у процесі структурування реагують із водою повітря або активними групами (ОН-групи целюлозних волокон).

Однокомпонентні клеї готують шляхом взаємодії надлишку ізоціанатів із сполуками, що містять активний атом Н. Як вихідні ре-

човини в цьому випадку використовують полііоли, складні поліефіри, рицинову олію, гліколі, діаміни, а також діізоціанати, які здатні з ними реагувати. Молекули утвореного преполімеру мають вільні кінцеві ізоціанатні групи, які при контакті з водяною парою, що міститься в повітрі, структуруються з утворенням клейового шару.

Двокомпонентний клей складається з двох основних компонентів: полііолу й діізоціанату, здатних реагувати між собою з утворенням структури, яка аналогічна структурі двокомпонентних покриттів.

Склейки, отримані з двокомпонентних клеїв, характеризуються найкращою з усіх типів поліуретанових клеїв міцністю.

Поліуретанові клеї застосовуються для приклеювання металу до металу, пластмас, для склеювання гуми з волокнами, тканинами й металами, дерева, фарфору, шкіри.

14.7. Волокна

Нині виробляють дві групи поліуретанових волокон, які відрізняються між собою структурною будовою та фізико-хімічними властивостями. До них належать волокна, що мають кристалічну лінійну будову та високоеластичні сегментні волокна типу Spandex.

Волокноподібні поліуретанові полімери одержують унаслідок реакції низькомолекулярних гліколів з аліфатичними діізоціанатами. Найчастіше використовують продукт реакції гексаметилендіізоціанату (Desmodur) із 1,4-бутандіолом, завдяки якій одержують поліуретан, що виробляється в Німеччині під назвою "Perlon U".

Вони мають хорошу хімічну стійкість до дії кислот, кисню, видимого випромінювання.

Волокна, виготовлені з лінійних кристалічних поліуретанів, характеризуються високою жорсткістю та використовуються у вигляді жилки для виробництва щіток, а також у вигляді пряжі як ізоляційний матеріал.

Друга група поліуретанових продуктів – це високоеластичні волокна типу Spandex. Волокна розроблені в США. До волокон типу Spandex належать волокна, що складаються з 85 % уретано-

вого полімеру сегментної будови. Вони відзначаються дуже великим видовженням при розриві, який становить 500–1000 %, а порівняно з гумовими нитками мають у 2–3 рази більшу міцність на розрив. Крім того, вони мають такі переваги, як стабільність забарвлення, здатність до забарвлення, мале стирання, швидке та фактично повне повернення еластичності після усунення навантаження, а також висока стійкість до дії проміння, старіння.

Процес виготовлення волокон полягає в одержанні преполімеру з дифенілметандіізоціанату з подальшою поступовою подачею полімеру у ванну з водним розчином аліфатичного діаміну. У ванні відбувається реакція продовження ланцюга та зшивання. Волокна типу Spandex використовуються в текстильній промисловості для виробництва тканин і трикотажу, а також як замітники гумових волокон для виготовлення шарпеток, купальних костюмів, ременів.

14.8. Синтетична шкіра

Поліуретани широко застосовуються у виробництві мікропористої синтетичної шкіри. Уперше технологію одержання шкіри такого типу було розроблено у 60-х рр. фірмою Du Pont (США). Запропоновані матеріали під торговельною назвою Corfam мають гарний зовнішній вигляд, дуже добре пропускають повітря та водяну пару й аналогічно натуральній шкірі мають волокнисто-пористу структуру, еластичність, не промокають і характеризуються стійкістю до багаторазового згинання.

Процес одержання мікропористої синтетичної шкіри полягає в просочуванні розчином поліуретанового еластомеру тканини з тонких поліефірних, поліамідних та інших волокон. Отриманий таким чином продукт занурюють у ванну з водним коагуляційним розчином, у якому відбувається вимивання розчинника з одночасним осадженням поліуретану на волокна. Одержану таким чином підкладку покривають 4 мм шаром розчину поліуретану і надалі вводять її до коагуляційно-миючої ванни, у якій вимивається ДМФА й утворюється мікропористе поліуретанове покриття.

Також було розроблене нове покоління м'яких синтетичних шкір під назвою "Clarino" з супертонких, легко розщеплених волокон. За англійською технологією одержують товсту мікропористу плівку, мікропори якої отримують вимиванням, попередньо змішаного з поліуретаном.

Розділ 15. Конденсаційні полімери

15.1. Фенопласти

Фенол-формальдегідні пресувальні матеріали – це композиції на основі новолачних і резольних смол з органічними порошкоподібними (деревна мука, молотий кокс, графіт) і неорганічними (кварцева мука, каолін, молота слюда) волокнистими (бавовняний лінт, азбест, скловолокно) наповнювачами й іншими додатками (отверджувачі – уротропін, вапно, барвники, мастильні речовини – стеарин, стеарати).

Прес-порошки, на основі фенол-формальдегідних смол, широко застосовують для виготовлення виробів загального технічного та побутового призначення; деталей, що працюють під високою напругою, із високими показниками електроізоляційних властивостей і підвищеною водостійкістю, технічних виробів для високочастотної ізоляції.

Текстоліт – шаруватий пластик на основі бавовняної тканини, просоченої резольною фенол-формальдегідною смолою. Для просочування тканини застосовують спиртові розчини фенол- і крезол-формальдегідних смол концентрацією 50–60 %. Текстоліт застосовують у машинобудуванні для виготовлення прокладних шайб, вкладок і підшипників, шківів, в електротехніці – для виготовлення ізоляційних деталей, колодок тощо.

Гетинакс – шаруватий пластик на основі паперу, просоченого розчинами фенол-, крезол-, феноламіно-формальдегідної смоли у спирті.

Склотекстоліт – шаруватий листовий матеріал на основі модифікованих фенол-формальдегідних смол і скляної тканини.

Волокніт – матеріал на основі емульсійної смоли й бавовняної целюлози. Волокніт випускається незабарвленим у вигляді пучків світло-коричневого волокна й забарвленим у чорний колір. Застосовують його для виготовлення конструкційних деталей у машинобудуванні (деталі ткацьких станків, панелі, втулки, ролики), підшипників, колекторів, контактних панелей та ін.

15.2. Амінопласти

Амінопласти – прес-матеріали на основі термореактивних сечовин-формальдегідних, меламіно- і сечовино-меламіноформальдегідних полімерів. До них також належать: пористий матеріал міпору й декоративний шаруватий пластик.

Для карбамідних прес-порошків як наповнювач застосовують сульфітну целюлозу, яка завдяки своїй волокнистій структурі надає виробам міцність. Вони знаходять широке застосування у вигляді прес-матеріалів, клеїв гарячого й холодного тверднення, шаруватих пластиків, для виготовлення електротехнічних деталей, арматури ванних кімнат, абажурів, рефлекторів, посуду, панелей, дитячих іграшок тощо.

Декоративний шаруватий пластик – це листовий матеріал, який одержується методом гарячого пресування спеціального паперу, просоченого карбамідними та фенол-формальдегідними термореактивними смолами. Його застосовують для виготовлення й оздоблення меблів, стін, у вагонах, у каютах суден і літаків, у торговельному обладнанні.

Міпора – пористий матеріал, який є стверділою піною на основі сечовино-формальдегідної смоли з мікрокомірковою структурою, комірки якої не сполучені між собою й заповнені газом. Міпора випускається у вигляді пластин або блоків. Вона має малу об'ємну масу, невелику теплопровідність і високі звукоізоляційні показники. Завдяки легкості, низькій теплопровідності та стійкості до горіння міпора є дуже цінним матеріалом для ізоляції холо-

дильних установок, сховищ і посудин для рідких газів, ізотермічних вагонів і автобусів, холодильників і для заповнення стін, металоконструкцій тощо. Міпора є також дуже хорошим звукопоглинаючим матеріалом, тому вона використовується при будівництві театрів, радіостудій, житлових будинків.

У разі використання смол у виробництві лаків їх модифікують шляхом взаємодії вільних ОН груп із бутиловим спиртом.

Модифіковану меламіноформальдегідну смолу використовують як лак для автомобілів, човнів, здатний термічно структуруватись, а також лак для дерева, що твердне в присутності хімічних ініціаторів при кімнатній температурі.

15.3. Поліаміди

15.3.1. Методи одержання поліамідів

Поліаміди – це високомолекулярні сполуки, що містять в основному ланцюзі амідні фрагменти $-CO-NH-$.

Поліаміди одержують такими методами:

- 1) поліконденсацією дикарбонових кислот із діамінами;
- 2) поліконденсацією дихлорангідридів дикарбонових кислот із діамінами;
- 3) поліконденсацією амінокислот;
- 4) із лактамів шляхом їхньої полімеризації, або гідролізу до амінокислот із подальшою поліконденсацією.

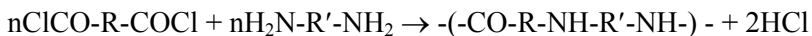
Найчастіше використовують метод синтезу поліамідів шляхом конденсаційної полімеризації двохосновних карбонових кислот із діамінами. Процес проводять в одну або в дві стадії з утворенням солі аміну й кислоти. Одержану сіль можна легко очистити, оскільки виділяється кристалічний продукт. Реакцію поліконденсації проводять у блоці або в розчині. Блочний метод відбувається з утворенням солі аміну й кислоти, яку легко очистити, оскільки утворюється кристалічний продукт. Цей метод полягає в нагріванні речовин у розплавленому стані при температурі, вищій за температуру топлення високомолекулярної сполуки, що при цьо-

му утворюється. Температура процесу, як правило, становить 180–300 °С. До поліконденсації в блоці здатні тільки такі мономери, які при температурі процесу не зазнають розкладу.

Поліконденсацію в розчиннику приводять у висококиплячому розчиннику, який не здатний реагувати з поліамідом і одночасно розчиняє як і полімер, так і вихідні сполуки. До таких розчинників належить фенол і його гомологи. Утворений унаслідок реакції поліамід виділяють шляхом осадження в етиловому спирті або етилацетаті.

Значно швидшим є процес осадження поліамідів, у якому за вихідні сполуки використовують дихлорангідриди кислот і діаміни. Процес відбувається на межі поділу фаз двох не розчинних між собою розчинників, наприклад води, у якій розчинні діаміни та вуглеводнів, які здатні розчиняти дихлорангідриди дикарбонових кислот. Реакція є необоротною, а відсутність стану рівноваги дає змогу віднести її до нерівноважної поліконденсації.

Реакція відбувається за таким рівнянням:



При цьому на межі поділу фаз утворюється плівка поліаміду, а в разі інтенсивного перемішування – полімер у вигляді порошку. Молекулярна маса поліаміду залежить від концентрації вихідних речовин, але не залежить від їхнього співвідношення. Полімери з найбільшою молекулярною масою отримують при концентрації вихідних речовин 0,2 моль/л. Непогані результати були одержані при гомополікоденсації амінокислот:



Якщо аміногрупа відділена від карбоксильної групи менш ніж шістьма метиленовими групами, утворюються не лінійні, а циклічні продукти, або ненасичені кислоти при використанні β-амінокислот. Реакцію поліконденсації амінокислот проводять у розплаві при температурі понад 200 °С і мінімальній кількості води.

Прикладом використання лактамів для одержання вказаних полімерів є синтез поліамідів шляхом поліконденсації ε-капролактаму в присутності води при температурі 240–270 °С.

Із метою одержання стабільного продукту з визначеним ступенем полімеризації, до реакційної суміші додають органічну кислоту (оцтову, адипінову) в кількості 0,1–0,25 %. Процес проводять у масі.

Відомі також методи одержання поліамідів унаслідок полімеризації кислот під впливом лужних і лужно-земельних металів, гідридів, карбонатів, гідроксидів і алкоголятів лужних металів, а також гідроксидів титану, цирконію, церію, торію.

15.4. Поліамід 6.6

Поліамід 6.6 під назвою "Nylon" виробляють завдяки поліконденсації адипінової кислоти з гексаметилендіаміном.

Синтез проводять у дві стадії. На першій стадії отримують адипінат гексаметилендіаміну, відомий під назвою "Heksasola" (у КНД – сіль С1). Нейтралізацію проводять у спиртовому розчині в атмосфері азоту. Використання вказаних мономерів як вихідних сполук для синтезу поліаміду пов'язане з тим, що тільки утворена на їхній основі сіль є повністю нерозчинна в метанолі. Тому вона висаджується з розчину у формі кристалічного осаду. Нагріванням адипінату гексаметилендіаміну до 260–280 °С одержується поліамід за рівнянням:

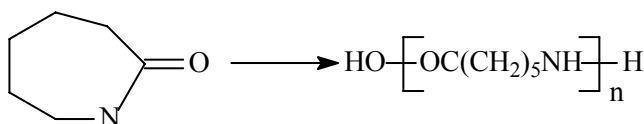


Ступінь полімеризації n залежить від кількості води, що міститься в реакційній суміші. Технологічне використання процесу поліконденсації солі СГ має певні труднощі, до яких варто віднести відносно високу температуру плавлення солі СГ і поліаміду 6.6 (184 і 264 °С відповідно). Згідно з розробленим методом поліконденсації процес потрібно проводити таким чином, щоб реакційна маса при температурі реакції завжди залишалась рідкою. Це досягається при використанні значної кількості води для розчинення солі СГ, підтримуванні певної кількості води на основній стадії конденсації і температури не нижче, ніж 264 °С на кінцевій

стадії процесу. Поліамід 6.6 характеризується хорошими експлуатаційними властивостями й застосовується для виробництва волокна, риболовецької жилки, ізоляції електричних дротів тощо.

15.5. Поліамід 4

Поліамід 4 одержують унаслідок аніонної полімеризації 2-піролідону:



Каталізатором цієї реакції служить четвертинна сіль тетраметиламоній-2-піролідону, яку отримують із значним виходом шляхом взаємодії гідроксиду тетраметиламонію з піролідоном в ефірному розчині.

Каталізатор у кількості 2 % розчиняють у мономері, що містить не більше 0,0011 % води. Полімеризація відбувається при кімнатній температурі, ступінь полімеризації після 48 год становить 80 %.

Подрібнений продукт екстрагують метанолом для відокремлення каталізатора й мономера, що не прореагував. Одержаний полімер відповідає вимогам для промислового отримання з нього синтетичних волокон. Волокна з цього аміду характеризуються високою стійкістю до окиснення, стирання, хорошою еластичністю, стабільністю розмірів, абсорбцією вологи, наближеною до бавовняних волокон. Поліамід 4 можна використовувати для виробництва шкарпеток, рушників, спортивного одягу тощо. Крім того його можна використовувати для виготовлення пакувальної плівки та зміцнення паперу.

15.6. Поліамід 6

Поліамід 6 одержують унаслідок поліконденсації або аніонної полімеризації ϵ -капролактаму. Вихідний капролактаму добувають із циклогексанону, який переробляють на оксим за допомогою реакції з гідроксиламінсульфатом при 85 °С у присутності триоксиду сірки.

Одержаний оксим циклогексанону без очистки в середовищі 25 % олеуму при 110–120 °С піддають перегрупуванню до ϵ -капролактаму.

Продукт реакції нейтралізують аміаком і надалі очищують екстракцією трихлорметилом, а потім водою. Водний розчин капролактаму подають у випарник і кристалізатор. Отримані кристали ϵ -капролактаму відцентрифугуюють, і при зменшеному тиску нагрівають, відганяючи леткі продукти. Лужний розчин лактаму окислюють перманганатом калію та повертають у процес.

15.6.1. Одержання поліаміду 6

Поліамід 6 одержують унаслідок поліконденсації, яка полягає в нагріванні ϵ -капролактаму з водою при 240–270 °С. Унаслідок відносно великої кількості води на початковій фазі утворюються молекули з низьким ступенем полімеризації, які надалі реагують між собою, утворюючи при цьому молекули з більшою молекулярною масою з одночасним виділенням води. По мірі усунення води з реакційного середовища молекули можуть зростати без обмеження. Унаслідок взаємодії з кінцевими групами поліамінокислоти гальмується ріст ланцюга.

Реакція поліконденсації ϵ -капролактаму є рівноважною і в продукті залишається до 8–12 % непрореагованого мономеру.

Одержаний таким чином полімер при 240–250 °С є густою рідиною, здатною легко окиснюватись під впливом атмосферного кисню з утворенням темнозабарвлених смол. Ураховуючи це, поліконденсацію проводять в атмосфері азоту.

15.6.2. Властивості поліаміду 6

Поліамід 6 – еластична рогоподібна маса. Продукт, що не містить барвників, має біле забарвлення. Жовтувате забарвлення пов'язане з його окисненням або забрудненням сполуками заліза. У тонких плівках (0,1 мм), раптово охолоджений поліамід 6 є прозорим. Важливим показником, що характеризує поліамід 6, є його молекулярна маса. Оптимальні значення молекулярної маси поліаміду, який використовується для виробництва синтетичних волокон, лежать у межах 24000–32000.

15.6.3. Застосування поліаміду 6

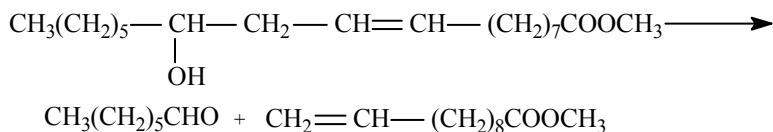
Поліамід 6 застосовують у європейських країнах для виробництва синтетичних волокон під назвами: Dederon, Derlon (Німеччина), Steclon (Польща), Капрон (СНД).

15.7. Поліамід 11

Поліундециламід одержують поліконденсацією ω -аміноундецилової кислоти:



Основною сировиною для добування ω -аміноундецилової кислоти є рицинова олія. Унаслідок алкоголізу рицинової олії метанолом одержують метилрицинати, які піддають піролізу при 500–600 °С з утворенням альдегіду й метилундецилового ефіру.



Потім цей ефір гідролізують до ундецилової кислоти. При приєднанні бромоводню по подвійному зв'язку ундецилової кислоти при використанні пероксидного каталізатора, утворюються два ізомери. При фракційній кристалізації продуктів реакції виділяється 11-бромундецилова кислота, яку піддають амонілізу рідким аміаком при підвищеному тиску з утворенням ω-аміноундецилової кислоти:



Конденсацію цієї кислоти проводять періодичним і безперервним методами.

15.7.1. Застосування поліаміду 11

Поліамід 11 використовують для виробництва волокна, яке виробляють у Франції під назвою "Rilsan", а також для виробництва зубчастих коліс, самозмащувальних шарикопідшипників (для роботи у водному середовищі) і порошку для напилення на поверхню металів.

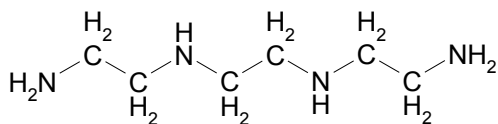
Розділ 16. Епоксидні смоли

16.1. Методи одержання епоксидних смол

Епоксидні смоли – це полімери або олігомери, які містять у своїй структурі активні епоксидні групи.

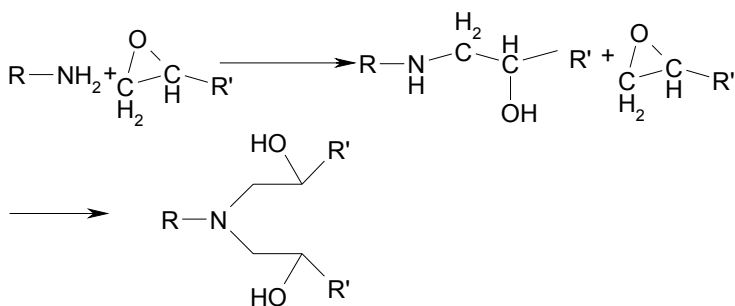
Серед різних методів добування епоксидних сполук лише два мають практичне застосування. Перший із них – окиснення ненасичених зв'язків. Як агенти окиснення найчастіше використовують надцтову кислоту або інші органічні надкислоти. Реакція окиснення відбувається за схемою

Як зазначалось, епоксидні групи є дуже активними і можуть полімеризуватись, а також приєднуватись до сполук, що містять аміни, карбоксильні й гідроксильні групи. Останню властивість використовують для зшивання епоксидних смол. Затвердіння смол відбувається при кімнатній або підвищеній температурі під впливом сполук, здатних до поліреакцій із кінцевими епоксидними групами смоли. Реакція відбувається без виділення низькомолекулярних побічних продуктів і тому не потребує підвищеного тиску. При зшиванні відбувається невелика усадка, завдяки чому затверджена смола практично відповідає конфігурації та вимірам форми, а також не має зовнішніх напружень. Затверділий епоксидний матеріал є хорошим діелектриком, відзначається непоганою механічною міцністю та стійкістю до дії хімічних агентів. Специфічною рисою епоксидних смол є їхня висока адгезія до металів, скла, кераміки. Затвердження епоксидних смол при кімнатній температурі проводять за допомогою багатofункціональних аліфатичних первинних і вторинних амінів. Найчастіше використовують триетилтетраамін



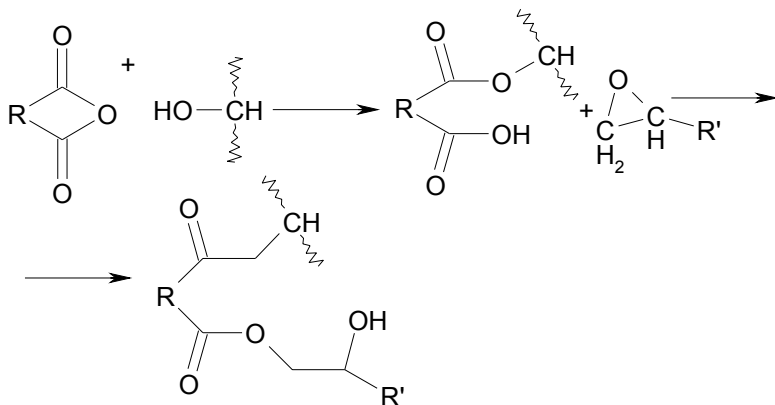
відомий в Україні під назвою – політетраетилполіамін (ПЕПА).

Використання ароматичних амінів або диціанодіамідів вимагає підвищеної температури затвердіння. Реакція аміну з епоксидними сполуками відбувається шляхом приєднання аміну до епоксидної групи з утворенням іміноспирту, який далі реагує з такою епоксидною групою:



Епоксидні смоли можна стверджувати такими ангідридами органічних сполук при 100–140 °С.

На першій стадії реакції ангідрид реагує з ОН-групою епоксидної смоли з утворенням кислого ефіру:



На другій стадії COOH-група реагує з епоксидною групою смоли.

Для тверднення епоксидних смол найчастіше використовують фталевий і тетрагідрофталевий ангідрид.

16.2. Технологія виробництва діанових смол

Діанові епоксидні смоли в промисловості виробляють переважно при безпосередній поліконденсації діану з епіхлоргідринором у лужному середовищі (NaOH).

До групи низькомолекулярних смол належать рідкі смоли з $M_c = 450$ і епоксидним числом $E_r = 0,3505\gamma$, причому воно виражає число епоксидних груп у 100 г смоли. Це смоли **ЕД-24**, **ЕД-22**, **ЕД-20**, **ЕД-15**. Для їхнього синтезу використовують 2,5–10 кратний надлишок епіхлоргідрину. У процесі конденсації не використовують розчинників, оскільки в цьому випадку роль розчинника виконує епіхлоргідрин.

Щоб запобігти протіканню побічних реакцій, у тому числі гідролітичного розкладу епіхлоргідрину, у реакційну масу двома порціями вводять 30–35 %-й водний розчин NaOH, першу порцію подають на початку конденсації, а другу – після відгонки надлишку епіхлоргідрину з метою закінчення процесу дегідрохлорування.

Після відділення смоли з реакційної маси надлишок NaOH нейтралізують оцтовою кислотою, CO₂ або кислим фосфатом Na.

Низькомолекулярна смола такого типу містить 50 % дигліцидилового ефіру діану.

Середньомолекулярні смоли виробляють у твердому стані. Вони характеризуються низькою t° розм'якшення (100 °C) та епоксидним числом 0,15–1,30. М. м. ÷500–1000, до них належать смоли *Epidian 2*, *Epidian 1*.

Із метою розрідження реакційної маси при конденсації вводять нейтральний розчинник (бензол, толуол, ксилол, бутанол або їхні суміші), які, крім того, полегшують виділення смоли.

Тверді смоли з високою молекулярною масою застосовуються все більше. До цієї групи належать тверді смоли з високою температурою розм'якшення (100–150 °C), малим епоксидним числом 0,02–0,1 і М. м. 1000–4000. Такі смоли одержують під тиском або суспензійним методом. Останній вимагає проведення реакцій у водному середовищі в присутності захисного колоїду, завдяки чому смола не утворює тягучої, в'язкої маси, а формується у формі суспензії (дрібних перлинок діаметром 0,1–1 мм). Як захисний колоїд використовують ПВС, Na-сіль карбоксилцелюлози. Після закінчення конденсації суспензію нейтралізують, а продукти відділяють і промивають.

16.2.1. Застосування діанових епоксидних смол

Епоксидні смоли широко застосовуються як смоли для заливання, для одержання епоксидно-скляних ламінатів, клеїв для металів, скла, керамічних матеріалів. Вони характеризуються високою адгезією лаків до металів, а також до покриття бетонних фундаментів.

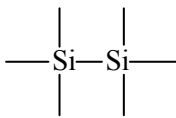
Епоксидні смоли виробляють під назвами: Araldit (Швейцарія), Epidian (Польща), Vacelit epoksi resin (Англія), Вескорх (Німеччина), DER (США), Dinox (США), Epikot (США), Epilox (Німеччина), Leverox (Німеччина), ED (СНД).

Розділ 17. Силікони

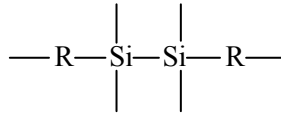
17.1. Номенклатура силіконів

Силікони – високомолекулярні кремнійорганічні сполуки, які завдяки своїм непоганим властивостям із кожним роком набувають усе ширшого застосування.

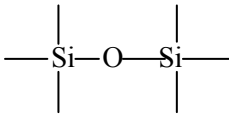
Атоми Si, що містяться в структурі полімеру, можуть сполучатися з атомами Si, C, O, N і S.



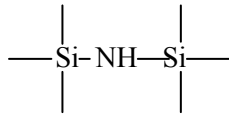
силікони



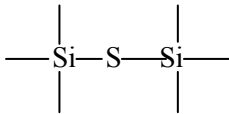
алкіл- або арилсилікони



силоксани



силозани



силотіани

Із них найбільше значення мають полісилоксани. Синтез високомолекулярних кремнійорганічних сполук проводять згідно з двома основними стадіями: одержання мономерів на першій стадії з подальшою їхньою поліконденсацією або полімеризацією на другій.

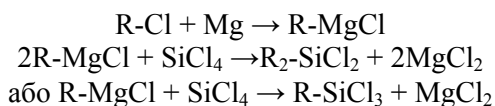
Сировина для синтезу полісилоксанів

Основною сировиною для одержання кремнійорганічних сполук є галогенсилікони, алкіл- та арилгалогенсилікони.

Першим етапом виробництва силіконів є синтез мономерів, серед яких основними можна вважати метилхлорсилан, метилфеніл- і фенолхлорсилани, а як допоміжні вінілхлорсилан, ціанетилсилани й ін. Такі мономери одержують у промисловості трьома методами:

- 1) методи Гриньяра;
- 2) безпосередньо;
- 3) приєднанням.

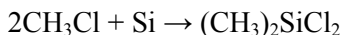
Синтез Гриньяра є простим методом, що дає змогу одержувати у промисловості найважливіші силіконові мономери: хлорметилсилани та хлорфенілсилани:



Основною перевагою метода Гриньяра є універсальність.

У подібних умовах можна отримувати з високими виходами як алкіл-, так і арильні мономери. До недоліків описаного методу слід відносити нестабільність і самозаймистість сполук Гриньяра, необхідність використання дуже великої кількості осаду солі Mg, від якої важко відокремити утворені мономери.

Безпосередній метод найчастіше використовують у виробництві метилхлорсиланів. У цьому методі CH_3Cl або інші органічні фторпохідні безпосередньо реагують із Si або високовідсотковим залізокремнієм у присутності Cu як каталізатора (10–20 %)



Як бачимо з наведеного рівняння, процес буде економічно вигідним лише у випадку утворення діалкілпохідних, утворення у великій кількості інших сполук: трихлорметилсилан, тетрахлорсилан, хлорметилсилан та етан, що отримують унаслідок побічних реакцій, зменшує ступінь використання CH_3Cl .

Проведення процесу ускладнюється великою кількістю теплоти, що виділяється завдяки екзотермічній реакції. Теплота утворення диметилдихлорсилану при 300°C становить $334,4 \text{ кДж/моль}$.

Для розділення метилхлорсиланів використовують тарілчасті ректифікаційні колони, які мають працювати періодично або безперервно й містять 40–80 теоретичних тарілок.

Адиційний метод (метод приєднання) складається з двох стадій: на першій стадії внаслідок реакцій HCl_3Si у присутності Cu при $200\text{ }^\circ\text{C}$ одержують хлорсилани, причому, крім SiCl_4 і дихлорсилану, отримують трихлорсилани.

На другій стадії проводять реакцію відповідного хлорсилану з бензолом при $200\text{--}350\text{ }^\circ\text{C}$ під тиском 10^7 Па у присутності BCl_3 як кат.

Вихід фенілхлорсиланів коливається від 30 до 50 %. Використовуючи замість хлорсиланів метилтрихлорсилани, одержують метилфенілдихлорсилани.

Фенілхлорсилани та метилфенілхлорсилани застосовують для виробництва силіконових смол і метилфенілсиліконових олій.

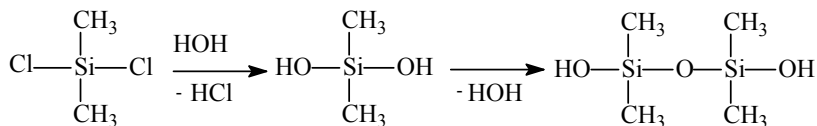
17.2. Синтез полісилоксанів

Полісилоксани одержують найчастіше гідролізом і поліконденсацією, а інколи навіть полімеризацією відповідних мономерів.

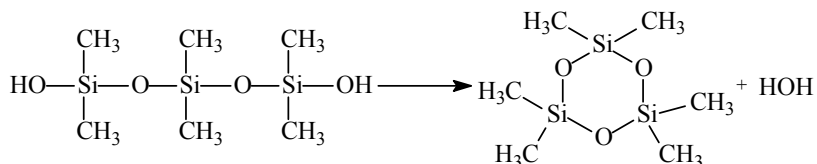
Для синтезу полісилоксанів використовують алкіл- або арилгалогенсилани і навіть алкіл- та арилалкілсилани. У вказаних мономерях атоми Cl алкоксильної групи, які сполучені з атомами Si , підлягають гідролізу, тоді як алкільні або арильні групи завдяки стійкості зв'язку $\text{Si}\text{--}\text{C}$ взагалі не розриваються. Унаслідок гідролізу утворюються нестабільні силаноли, які в процесі гідролізу частково вступають у реакцію поліконденсації з утворенням полісилоксанолів.

Гідроліз силіконових мономерів можна проводити в нейтральному, кислому або лужному середовищі. Від значення pH середовища залежить середня молекулярна маса полімеру. Гідроліз проводять при кімнатній $t\text{ }^\circ\text{C}$ або при нагріванні.

Одержані, завдяки гідролізу, силани, особливо силантріоли та силандіоли, є нестабільними продуктами в умовах реакції та підлягають конденсації з утворенням низькомолекулярних силікоксанолів і виділенням H_2O :

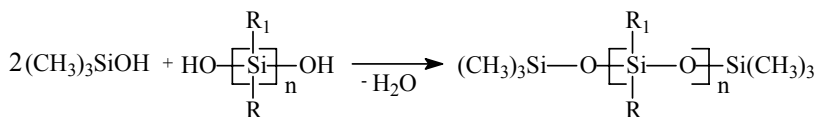


Лінійні силасоноли можуть далі внутрішньомолекулярно конденсуватися, причому утворюються циклічні полісилоксани:



У випадку гідролізу суміші різних дво- і три функціональних мономерів утворюються силосани з частково зшитою будовою.

Низькомолекулярні силосани, що утворилися внаслідок гідролізу, мають кілька атомів Si. Надалі проводять поліконденсацію сполук із метою одержання високомолекулярних полісилоксанів. Поліконденсацію проводять у присутності H_2SO_4 , KOH , (NH_4OH) як кат. Механізм поліконденсації полягає в утворенні силосанових зв'язків за рахунок кінцевих OH -груп. Одночасно може відбуватися процес розкриття силосанових кілець і їхня полімеризація з частковою деполімеризацією досить довгих силосанових ланцюгів. Якщо процес проводити з використанням монофункціональних мономерів, то можна отримати поліксилосани, що не містять функціональних груп і тому не здатні до подальшої поліконденсації.



При поліконденсації біфункціональних мономерів або їхні суміші з трифункціональними одержують поліксилосани, що містять від 2-х, 3-х до кількох десятків атомів Si, а завдяки полімеризації з розкриттям циклу – навіть до кількох тисяч атомів

Si. Залежно від умов проведення гідролізу та поліконденсації можна одержати полісилоксани з різними властивостями. Найчастіше одержують силоксанові олії, мастила, каучуки, смоли.

17.3. Застосування силіконів

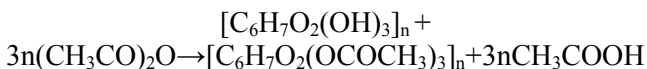
Полісилоксани завдяки своїм хорошій ізоляційним і гідрофобним властивостям, а також хімічній стійкості та вогнестійкості використовуються в електротехніці, радіотехніці, електроніці, енергетиці, у хімічній, фармацевтичній і гумовій промисловості, при виробництві пластмас, фарб, лаків, а також у медицині. Розчин або емульсія метилполісилосанів призначені для гідрофобізації й імпрегнації тканин і паперу.

Розділ 18. Модифіковані натуральні полімери

18.1. Ацетатцелюлоза

18.1.1. Одержання ацетатцелюлози

Ацетатцелюлозу одержують унаслідок реакції ацилювання целюлози готовим ангідридом або кетоном у середовищі оцтової кислоти або CH_2Cl_2 у присутності H_2SO_4 як каталізатора. При використанні надлишку ацилюючого агента одержують триацетат целюлози, відомий як первинна ацетатцелюлоза:



Ацилювання целюлози можна проводити як гомогенним, так і гетерогенним методом. При використанні гомогенного методу

утворювана ацетатцелюлоза розчиняється в реакційному середовищі. Як розчинник використовують оцтову кислоту або CH_2Cl_2 . Після відокремлення розчинника ацетатцелюлоза являє собою білий термопластичний порошок.

Гетерогенний метод відрізняється від гомогенного тим, що утворена ацетатцелюлоза зберігає структуру целюлозного волокна. Згідно з цим методом, крім компонентів ацетилюючої суміші, вводять речовини, які запобігають розчиненню ацетатцелюлози в реакційній масі. До таких речовин належить бензол, толуол, CCl_4 .

Утворений триацетат целюлози розчиняється у CH_2Cl_2 , але нерозчинний у типових органічних розчинниках (ацетоні). Зменшення гідрофобності триацетату целюлози при частковому гідролізі покращує його розчинність і деякі властивості. Для цього проводять частковий гідроліз первинної ацетатцелюлози. Із цією метою до реактора, у якому проводять ацетилювання, додають воду в кількості 10 %, а також H_2SO_4 , щоб її концентрація становила 15 % відносно до сухої целюлози.

Під впливом води непрореагований оцтовий ангідрид не перетворюється на кислоту. Реакційна суміш залишається в реакторі при 40 °С декілька годин. Протікання реакції гідролізу контролюється шляхом визначення гідроксильного числа. Після закінчення гідролізу суміш нейтралізують подачею NaCH_3COO і відганяють розчинник. Потім додають розведenu оцтову кислоту, яка сприяє осадженню ацетатцелюлози у вигляді білих пластівців. Одержану ацетатцелюлозу промивають і стабілізують шляхом подальшого гідролізу невеликої кількості сірчаного ефіру целюлози, що утворюється в процесі реакції.

18.1.2. Властивості ацетатцелюлози

Ацетатцелюлоза – це волокна або білий аморфний порошок. Середня м.м. ацетатцелюлози становить 50–150 тис. Продукти, отримані гетерогенним методом, мають більшу молекулярну масу, ніж продукти, одержані гомогенним методом.

Ацетатцелюлоза стійка до дії розведених кислот, бензолу, олій, етилового спирту. Термічна стійкість ацетатцелюлози ко-

ливається в межах 210–270 °С і залежить від молекулярної маси та ступеня ацетилювання.

Ацетатцелюлоза проявляє самозатухаючі властивості після виймання з полум'я.

По мірі зменшення ступеня заміщення ОН-групи на ацетатні покращується її розчинність в органічних розчинниках і сумісність із пластифікаторами, але одночасно збільшується гігроскопічність, а також погіршуються механічні властивості.

18.1.3. Застосування ацетатцелюлози

Триацетилцелюлозу використовують для одержання негорючих фотоплівок, а також електроізоляційних покриттів.

Велике значення має частково гідролізована ацетатцелюлоза, так звана вторинна ацетилцелюлоза із вмістом ацетатних груп 50–60 %. Такі продукти розчиняються в ацетоні і служать для отримання ацетатного шовку методом сухого прядіння, а також конструкційних пластмас. Пластмаса з ацетилцелюлози утворюється після змішування її з пластифікаторами та пігментами. З ацетатцелюлози виробляють деталі для автомобілів.

18.2. Ацетобутират целюлози

Ацетобутират целюлози утворюється завдяки ацетилюванню целюлози сумішшю масляного й оцтового ангідридів.



Реакцію ацетилювання проводять гомогенним методом в середовищі CH_2Cl_2 при 30 °С протягом 10–11 год. Оскільки ацетилювання оцтовим ангідридом відбувається легше, ніж масляним, у реакційну суміш спочатку додають масляний ангідрид, а потім оцтовий.

Одержаний густий розчин полімеру охолоджують до 20 °С і осаджують полімер уведенням у суміш 50 % оцтової кислоти. Осаджений продукт направляють у центрифугу, у якій промивають осад водою, а потім висушують.

Ацетобутират целюлози порівняно з ацетатцелюлозою характеризується кращою стійкістю до води та сумісністю з пластифікатором.

18.3. Нітроцелюлоза

Нітроцелюлозу одержують унаслідок естерифікації целюлози нітратною кислотою в присутності сульфатної:



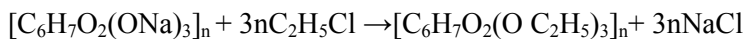
Залежно від умов проведення процесу можна одержати нітроцелюлозу з різним ступенем заміщення гідроксильних груп на нітрогрупи. Цей полімер із точки зору хімії є сумішшю нітроцелюлози з різним ступенем заміщення гідроксильних груп і тому назва його тривіальна. Найкращою сировиною для виробництва нітроцелюлози є бавовна. Для нітрування найкраще використовувати сорт "Лінтерс", тобто бавовну з короткими волокнами, непридатними для прядіння.

Нітроцелюлоза із вмістом 13–13,5 % азоту є практично тринітратом целюлози і під назвою "піроксилін" використовується для виробництва бездимного пороху.

Нітроцелюлоза із вмістом 10–12 % азоту називається колоксиліном і застосовується для виробництва пластмас і лаків (нітролаків) і клеїв. При змішуванні колоксиліну з камforoю утворюється термопластична пластмаса, відома під назвою целулоїд. Целулоїд застосовується для виробництва креслярського приладдя, галантерейних виробів, іграшок, тенісних м'ячів та ін.

18.4. Етилцелюлоза

Етилцелюлозу одержують завдяки реакції хлористого етилу з лужною целюлозою:



У процесі одержання етилцелюлози найчастіше гідроксильні групи повністю замінюються на етоксильні групи. Технологічний процес одержання етилцелюлози складається з таких стадій: приготування сировини, мерсеризація целюлози, алкілування лужної целюлози, осадження етилцелюлози, промивання, підкислення, відділення, висушування. Мерсеризація целюлози полягає в дії на подрібнену целюлозу трикратним надлишком 50 % розчину гідроксиду натрію при 24–40 °С протягом 3–3,5 год. Змінюючи температуру процесу мерсеризації, можна отримувати різну сорти продукту.

Утворену лужну целюлозу алкілюють в автоклаві з мішалкою. Етилцелюлозу осаджують водою, а потім нагрівають до 100 °С із метою відгонки бензолу, хлористого етилу, ефіру та спирту протягом 1 год.

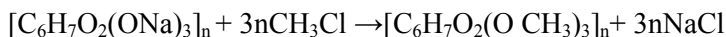
Осаджену етилцелюлозу фільтрують на нутч-фільтрі та промивають гарячою водою, а потім змішують протягом 2 год із 0,5 %-м розчином соляної кислоти при 60...65 °С. Промиту етилцелюлозу центрифугують і висушують у горизонтальних вакуумних сушарках із мішалкою при 378 К /105 °С/ до вмісту вологи 3 %.

Найбільше значення має етилцелюлоза з високим ступенем заміщення, що становить 2.3...2.6 / E = 45–49 %/. Така етилцелюлоза добре розчинна в ацетоні, ароматичних вуглеводнях, галогенопохідних і в суміші вказаних розчинників. Продукт характеризується непоганою адгезією до різних поверхонь, а також є більш еластичний, ніж ацетат-целюлоза.

Етилцелюлоза використовується для ізоляції кабелів і проводів, виробництва штучної шкіри, деталей методом лиття під тиском або пресуванням, а також як клей і пластмаса для покриттів, які наносять на метали з розплав.

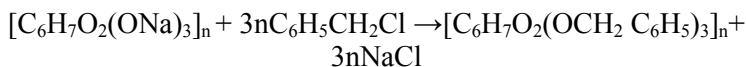
18.5. Метилцелюлоза

Метилцелюлозу одержують аналогічно етилцелюлозі внаслідок реакції хлористого метилу з лужною целюлозою (алкаліцелюлозою):



Для добування метилцелюлози можна також використовувати диметилсульфат. Метилцелюлоза, на відміну від етилцелюлози, розчинна у воді й застосовується як захисний колоїд у процесі суспензійної полімеризації, а також як субстанція для одержання клеїв та апретивів, які здатні замінити крохмаль, декстрини й арабську гуму.

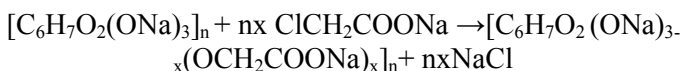
Бензилцелюлоза – це бензиловий ефір целюлози. Її добувають із хлористого бензилу й алкаліцелюлози:



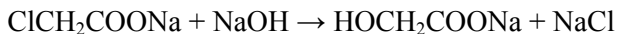
Бензилцелюлоза характеризується високою стійкістю до дії води та хімічних реагентів, а також хорошими діелектричними властивостями й адгезією. Бензилцелюлозу використовують у виробництві фарб і лаків.

18.6. Карбоксиметилцелюлоза

Карбоксиметилцелюлозу одержують унаслідок реакції монохлорацетату натрію а-алкаліцелюлозою:



У реакційному середовищі утворюється також гліколят натрію завдяки гідролізу хлорацетату натрію;



На отриману завдяки мерсеризації розчином гідроксиду натрію алкаліцелюлозу діють хлорацетатом натрію або хлороцтовою кислотою при кімнатній температурі або при 323...358 К (50...85 °С) протягом 1...4 год. Продукт реакції осаджують спиртом і висушують теплим повітрям.

Найбільше значення має натрієва сіль карбоксиметилцелюлози із вмістом гідроксильних груп 0,4...1,2 і ступенем полімеризації 200...1500.

Натрієва сіль карбоксиметилцелюлози – це біла, тверда й розчинна у воді субстанція з густиною $1,59 \text{ г/см}^3$ і температурою розм'якшення 443 К ($170 \text{ }^\circ\text{C}$). Вона застосовується як емульгуюча речовина в нафтовій і цементній промисловості, як домішка до детергентів, як допоміжне середовище у виробництві волокон і паперу, а також після спеціального очищення в харчовій промисловості (емульгатор, домішка до морозива, інгібуюче середовище для кристалів цукру), фармацевтичній і косметичній промисловості для виготовлення таблеток, кремів, шампунів, зубних паст.

18.7. Гідроксиетилцелюлоза

Гідроксиетилцелюлозу одержують унаслідок реакції оксиду етилену з алкаліцелюлозою. Продукт реакції після осадження з розчину промивають водою та висушують.

Найбільше значення має гідроксиетилцелюлоза зі ступенем заміщення $1,5 \dots 2,5$. Це біло-жовта речовина, розчинна у воді.

Гідроксиетилцелюлоза використовується як загусник емульсійних фарб, емульгатор у процесі полімеризації вінілацетату, загусник пігменту в друкарських фарбах, а також як допоміжне середовище при виробництві волокон.

18.8. Модифікований казеїн

Казеїн – це білок, одержаний із молока. Білок є полімером, молекули якого містять залишки α -амінокислот, зв'язані між собою пептидними зв'язками – CO-NH .

Фрагмент молекули побудований із чотирьох різних амінокислот $1,2,3,4$ -послідовного приєднання. Ця послідовність може змінюватися, унаслідок чого ланцюг, складений із більшого числа молекул, може мати велике число ізомерів. Ступінь полімеризації білка є дуже високим, а молекулярна маса казеїну коливається в межах $75000 \dots 375000$.

У промисловості казеїн одержують із знежиреного молока. Білок виділяється при його скисанні до ізоелектричної точки. Скисле молоко нагрівають до 338 К (65 °С), унаслідок чого осад білка осідає. Виділену сироватку масу висушують і мелють. Отриманий таким способом продукт представляє собою технічний казеїн.

Казеїн використовують для виробництва пластмас і штучних волокон. Пластмасу з казеїну виробляють під назвою "Galalit".

Другим важливим застосуванням казеїну є виробництво штучних волокон. Казеїнове волокно, що виробляють під назвою "Lanital" має меншу густину й міцність, ніж вовна, але більш стійке до дії лугів.

Розділ 19.

Етроли

Етроли являють собою формувальні термопластичні маси, що складаються з ефірів целюлози, пластифікаторів, наповнювачів, стабілізаторів і барвників. Вони випускаються у вигляді порошків, зерен, гранул. Як пластифікатори для одержання етролів застосовуються ефіри фталевої, фосфорної, адипінової й інших кислот (бутилфталат, диметилфталат, трифенілфосфат).

На склад етролів суттєво впливає природа ефіру целюлози (зв'язуючого). Залежно від природи ефіру буде різним співвідношення між зв'язуючим, пластифікатором і наповнювачем.

19.1. Властивості етролів

Етроли мають хороші фізико-хімічні й діелектричні властивості, які можна змінити в широкому діапазоні, використовуючи різні композиції на основі різних ефірів целюлози.

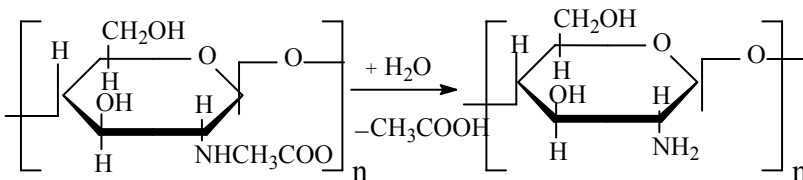
Етроли легко переробляються у виробі, не дають відходів, але мають низьку теплостійкість. Нітроцелюлозний етрол, не-

морозостійкий, має велике водопоглинання. Великим недоліком нітроцелюлозного етролу є його горючість і пов'язана з цим неможливість його переробки у виробі методом лиття під тиском.

З етролів на основі нітрату целюлози виготовляються штурвали для автотранспорту методом пресування, а з етролів на основі ацетатів та ацетобутирату целюлози виготовляють литтям під тиском та екструзією – листи, труби, стрижні, штурвали, деталі холодильників, мотоциклів, телефонні апарати, оправы для окулярів. З етилцелюлозного етролу литтям під тиском і пресуванням одержують різноманітні вироби: ручки, штурвали, деталі тракторів.

Розділ 20. Хітозан

Хітозан – це поліаміносахарид, який добувають унаслідок деацетилювання хітину:



Хітин є досить поширеним у природі натуральним полімером, що міститься у панцирах молюсків і комах, у тканинах грибів і в стінках комірок мікроорганізмів. Погана розчинність хітину значно обмежує його використання. Тому його піддають частковому контрольованому гідролізу з утворенням легкорозчинного хітозану, який виявляє особливо добрі волокно- та плівкоутворюючі властивості.

Волокна та плівки з хітозану одержують методом відпарювання 2 %-го розчину хітозану з мурашиної або оцтової кислоти. Одержаний полімер є сіллю, що утворюється завдяки приєднанню кислотних груп до амінних. Із метою одержання нейтрального хітозану плівки або волокна нагрівають до 363 К (90 °С). Для

усунення легкої кислоти його нейтралізують розведеним розчином гідроксиду натрію. Отримані таким чином плівки є прозорими, еластичними і мають міцність на розтягування 65 МПа.

Хітозан і хітин, на відміну від інших натуральних полімерів, можуть утворювати стійкі хелатні комплекси.

Хітозанові волокна й мембрани використовуються для сорбції металів змінної валентності, що містяться в невеликих кількостях у водних системах, або для селективного відділення деяких елементів із розчинів солей. Хітозан виявляє також біологічно активні властивості і може використовуватися в медицині як пластмаса для виробництва хірургічних ниток, матеріалів, що прискорюють загоювання ран, а також штучних внутрішніх органів: ниркова плівка.

Хітозанові плівки характеризуються малою пропускну здатністю газів. Вони втричі менше пропускають кисню, у п'ять разів менше азоту і в десять разів менше діоксиду вуглецю, ніж целофанові плівки. Хітозан застосовується для модифікації інших полімерів. Розчин хітозану в оцтовій кислоті змішують із водним розчином полівінілового спирту, а отримані модифіковані волокна, що містять 10 % хітозану, мають значно меншу здатність до електризації (373 В порівняно з 1380 В для волокон, що не містять домішки), а також можуть бути забарвлені звичайними й кислими барвниками. Хітозан також змішується з поліамідом 6,6, а з розчину в мурашиній кислоті з нього можна формувати плівки. Поліамідні плівки, що містять 30 % хітозану, можна використовувати як мембрани.

Лабораторна робота № 1

Суспензійна полімеризація метилметакрилату

Вихідні реагенти:

- | | |
|--------------------------------------|--------|
| 1) метилметакрилат (свіжоперегнаний) | 20 г; |
| 2) пероксид бензоїлу | 0,5 г; |
| 3) полівініловий спирт | 0,2 г; |
| 4) метанол | 80 мл |

Устаткування:

- 1) тригорла колба (на 250 мл);
- 2) зворотний холодильник;
- 3) термометр до 150 °С;
- 4) мішалка із затвором;
- 5) лійка Бюхнера;
- 6) кристалізатор;
- 7) мірний циліндр (на 250 мл);
- 8) водяна баня.

До тригорлої колби, що розташована на водяній бані й містить механічну мішалку, зворотний холодильник і термометр, наливають 120 мл дистильованої води. Приводять у рух мішалку і при інтенсивному перемішуванні вносять 0,2 г полівінілового спирту (перемішування проводять до повного розчинення спирту, якщо необхідно нагрівають до 60–70 °С). Потім додають 20 г метилметакрилату, у якому попередньо розчинено 0,5 г пероксиду бензоїлу. Перемішування повинно бути інтенсивним і не перериватися протягом 4 год при температурі 85–90 °С. Після закінчення реакції суміш охолоджують, постійно перемішуючи. Одержані кульки осаджують, промивають 80 мл метанолу та висушують у звичайній сушильній шафі при 500 °С або у вакуумній шафі при кімнатній температурі.

Визначають вихід полімеру.

Лабораторна робота № 2

Одержання ненасиченого поліестеру з малеїнового та фталевого ангідридів і діетиленгліколю

Вихідні реагенти:

- | | |
|------------------------|---------------------|
| 1) малеїновий ангідрид | 24,5 г (0,25 моль); |
| 2) фталевий ангідрид | 37,0 г (0,25 моль); |
| 3) діетиленгліколь | 53,0 г (0,5 моль); |
| 4) гідроксінон | 0,03 г. |

Устаткування:

- 1) тригорла колба (на 250 мл);
- 2) насадка з холодильником для вакуумної дистиляції;
- 3) термометр до 250 °С;
- 4) барботер;
- 5) круглодонна колба (на 100 мл);
- 6) колба-підігрівач;
- 7) мірний циліндр (на 250 мл);
- 8) колба (на 250 мл).

У тригорлу колбу, що містить насадку з холодильником для дистиляції, барботер і термометр, вміщують 24,5 г малеїнового ангідриду, 37,0 г фталевого ангідриду, 53,0 г діетиленгліколю і 0,03 г гідроксінону. Перемішуючи, через реакційну суміш пропускають за допомогою барботера очищений азот із швидкістю, що дозволяє ефективно перемішувати. Реакційну масу поступово нагрівають упродовж години до 195–200 °С. Через кожні 0,5 год із реакційної суміші відбирають проби та визначають у них кислотне число. Після досягнення значення кислотного числа 45 мг КОН/г поліестер охолоджують до 100–120 °С, переливають у колбу з щільною кришкою. Одержаний поліестер є в'язкою блідо-жовтою рідиною.

Визначення кислотного числа

Вихідні продукти:

- 1) гідроксид натрію (ч.д.а.), 0,1 М водний розчин;
- 2) бромтимоловий блакитний, 0,1 % спиртовий розчин;
- 3) ацетон (ч.д.а.), нейтралізований 0,1 М розчином гідроксиду натрію відносно до блакитного бромтимолового.

Устаткування:

- 1) конічна плоскодонна колба (на 100 мл);
- 2) прилад для титрування;
- 3) одномірна піпетка (на 25 мл).

У конічній плоскодонній колбі на 100 мл відважують 0,2–0,5 г поліестеру з точністю до 0,0002 г. Наважку розчиняють у 25 мл сухого ацетону, додають 4–5 крапель розчину бромтимолового блакитного і титрують 0,1 М розчином гідроксиду натрію до блакитного забарвлення. Кислотне число розраховують за рівнянням:

$$КЧ = V \cdot 5,61 n / m,$$

де V – об'єм розчину гідроксиду натрію, який витрачено на титрування, мл;

n – титр розчину NaOH із урахуванням поправки до титру;

m – наважка поліестеру.

Лабораторна робота № 3

Одержання полівінілового спирту

Вихідні реагенти:

- | | |
|--|---------|
| 1) полівінілацетат | 5 г; |
| 2) ацетон | 100 мл; |
| 3) метанол | 100 мл; |
| 4) 10-нормальний розчин КОН у метанолі | 2,3 мл |

Устаткування:

- 1) двогорла круглодонна колба (на 200 мл);
- 2) крапельна лійка (на 10 мл);
- 3) склянка (на 10 мл);
- 4) склянка (на 250 мл);
- 5) лійка Бюхнера;
- 6) кристалізатор;
- 7) мішалка.

У колбу, що містить мішалку та крапельну лійку, вносять 5 % розчин полівінілацетату в метанолі і при постійному перемішуванні додають 2,3 мл 10-нормального розчину гідрооксиду калію в метанолі. Через 30 хв настає желатинізація реакційної маси, яка надалі переходить у порошок, який являє собою полівініловий спирт.

Реакційну масу залишають на 24 год, при цьому осад повністю відділяється від рідини. Осад фільтрується на лійці Бюхнера, розчиняють його у воді по краплинах, інтенсивно перемішуючи, подають у колбу, що містить 100 мл ацетону. Виділяється білий волокнистоподібний осад, який фільтрують на лійці Бюхнера, промивають його ацетоном і висушують спочатку на повітрі, а потім у вакуумній сушильній шафі. Вихід становить близько 95 % від теоретичного.

СПИСОК РЕКОМЕНДОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. *Суберляк, О.В., Яковенко Т.Т., Бабаханова Т. Г. та ін.* Атлас технологічних схем виробництва полімерів та пластичних мас на їх основі / Суберляк О.В., Яковенко Т.Т., Бабаханова Т. Г., Тхір І. Г. – Л., 2002. – 239 с.

2. *Піліховський, Ян Я., Пушинський Анджей А.* Технологія пластичних мас / Піліховський Ян Я., Пушинський Анджей А. – К. : ІСДО, 1995. – 312 с.

3. *Суберляк, О.В., Баштанник П. І.* Технологія виробництва виробів із композитів і пластмас / Суберляк О. В., Баштанник П. І. – К. : ІСДО, 1995. – 164 с.

4. *Братичак, М., Бжоновський З., Буковський А.* Лабораторний практикум з хімії та технології полімерів / Братичак, М.Бжоновський З., Буковський А. – Варшава : ВВП, 1999. – 244 с.

5. *Технология пластических масс // под ред. В. В. Коршака.* – М. : Химия, 1985.

6. *Савельянов, В.П.* Общая химическая технология полимеров / Савельянов В.П. – М. : ИКЦ "Академкнига", 2007. – 336 с.

7. *Гетьманчук, Ю.П., Братичак М. М.* Хімія та технологія полімерів / Гетьманчук Ю. П., Братичак М. М. – Л. : "Бескид Біт", 2006. – 495 с.

8. *Суберляк, О.В., Баштанник П. І.* Технологія переробки полімерних та композиційних матеріалів / Суберляк О. В., Баштанник П. І. – Л. : Вид "Растр-7", 2007. – 376 с.

Навчальне видання

Навчальний посібник
до дисциплін і практикумів

"Промислові полімери" та "Основи технології виробництва полімерних матеріалів"

для студентів хімічного факультету

Упорядники: **САВЧЕНКО** Ірина Олександрівна
СИРОМЯТНИКОВ Володимир Георгійович

Редактор

Оригінал-макет виготовлено Видавничо-поліграфічним центром "Київський університет"
Виконавець В. Гаркуша



Формат 60x84^{1/16}. Ум. друк. арк. 6,51. Наклад 150. Зам. № **212-5962**.
Гарнітура Times. Папір офсетний. Друк офсетний. Вид. № X6.
Підписано до друку **08.02.12**

Видавець і виготовлювач
Видавничо-поліграфічний центр "Київський університет"
01601, Київ, б-р Т. Шевченка, 14, кімн. 43
☎ (38044) 239 32 22; (38044) 239 31 72; тел./факс (38044) 239 31 28
e-mail: vpc_div.chief@univ.kiev.ua
http: vpc.univ.kiev.ua

Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 1103 від 31.10.02