

А. Ф. НИКОЛАЕВ

# ТЕХНОЛОГИЯ ПЛАСТИЧЕСКИХ МАСС

**Анатолий Федорович Николаев**  
**ТЕХНОЛОГИЯ ПЛАСТИЧЕСКИХ МАСС**

Редактор **А. Е. Пинчук**  
Техн. редактор **З. Е. Маркова**  
Корректор **Г. П. Батракова**  
Переплет художника **Л. А. Яценко**

**ИБ № 37**

М-12214. Сдано в наб. 29.12.76. Подп. к печ. 18.04.77. Формат бумаги  
60×90<sup>1</sup>/<sub>16</sub>. Бум. тип. № 2. Усл. печ. л. 23,0. Уч.-изд. л. 27,10. Тираж 15 600 экз.  
Зак. 428. Изд. № 640. Цена 1 р. 21 к.

Издательство „Химия“ Ленинградское отделение,  
191186, г. Ленинград, Д-186, Невский пр., 28

Ордена Трудового Красного Знамени  
Ленинградская типография № 2  
имени Евгении Соколовой Союзполиграфпрома  
при Государственном комитете Совета Министров СССР  
по делам издательств, полиграфии и книжной торговли.  
198052, Ленинград, Л-52, Измайловский проспект, 29

А. Ф. НИКОЛАЕЕ

# ТЕХНОЛОГИЯ ПЛАСТИЧЕСКИХ МАСС

*Допущено Министерством высшего и среднего  
специального образования СССР в качестве учебника  
для студентов химико-технологических специальностей  
высших учебных заведений*



ИЗДАТЕЛЬСТВО „ХИМИЯ“

Ленинградское отделение

1977

6П7.55

Н63

УДК 678.5/.6(075.8)

**Николаев А. Ф.**

**Н63 Технология пластических масс. Л., «Химия», 1977.**

368 стр., 68 рис., 16 табл., список литературы 50 ссылок.

В книге описана современная промышленная технология производства важнейших типов полимеров и пластмасс, рассмотрены их основные свойства и области применения.

Книга предназначена в качестве учебника для студентов химико-технологических вузов. Она может быть полезна также инженерно-техническим работникам промышленности пластмасс.

Н 31410-049  
050(01)-77 49-77

6П7.55

Рецензенты: 1. Кафедра химической технологии пластмасс  
Московского химико-технологического института  
им. Д. И. Менделеева.  
2. Кафедра технологии пластмасс Казанского  
химико-технологического института им. С. М. Ки-  
рова.

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Основные направления развития народного хозяйства СССР на 1976—1980 годы, утвержденные XXV съездом Коммунистической партии Советского Союза, включают ускоренное развитие химической промышленности и в том числе развитие промышленности синтетических смол и пластмасс. В отчетном докладе XXV съезду КПСС Генеральный секретарь ЦК КПСС Л. И. Брежнев отмечал, что продукция химической промышленности, как и ряда других отраслей, тесно связанных с научно-технической революцией, «служит своеобразным катализатором, который ускоряет перевод всей экономики на новейшую техническую и технологическую базу».

Развитие промышленности синтетических смол и пластмасс и других синтетических материалов (резин, волокон, покрытий и клеев) не только способствует научно-техническому прогрессу всех отраслей техники, но и высвобождает для народного хозяйства черные и цветные металлы, натуральные волокна, строительные материалы. Химизация всего народного хозяйства — магистральное направление планов нашей страны. Особое внимание в 10-й пятилетке уделяется интенсификации экономики и науки, повышению качества и эффективности работы. На 65% увеличится производство химической продукции, на 60% возрастет производительность труда, почти в 2 раза повысится объем производства синтетических смол и пластмасс.

Дальнейшее развитие в нашей стране получает система народного образования, система подготовки молодых специалистов — инженеров и техников, система переподготовки кадров и повышения уровня политического и экономического образования всех трудящихся. XXV съезд КПСС уделил большое внимание вопросам кадровой политики, формам и методам работы с людьми.

В данном учебном пособии основное внимание уделено технологии производства синтетических смол, полимеров и пластмасс, которые нашли техническое применение. Более разнообразные сведения о свойствах и областях использования пластмасс можно получить в специальной литературе. Список основной рекомендуемой литературы за последние 10 лет приведен в конце книги.

Автор выражает глубокую признательность чл.-корр. АН СССР проф. В. В. Коршаку, проф. Е. В. Кузнецову и преподавателям руководимых ими кафедр химической технологии пластмасс в Московском химико-технологическом институте имени Д. И. Менделеева и в Казанском химико-технологическом институте имени С. М. Кирова за ценные советы и критические замечания, сделанные при просмотре рукописи.

## ОСНОВНЫЕ СОКРАЩЕНИЯ

|        |                                                        |         |                                                                                             |
|--------|--------------------------------------------------------|---------|---------------------------------------------------------------------------------------------|
| АБС —  | привитые сополимеры стирола и акрилонитрила к каучукам | ПМИ —   | полидифенилоксидпиромеллитимид                                                              |
| АБЦ —  | ацетобутират целлюлозы                                 | ПММА —  | полиметилметакрилат                                                                         |
| АПЦ —  | ацетопропионат целлюлозы                               | ПМО —   | полиметиленоксид                                                                            |
| АЦ —   | ацетаты целлюлозы                                      | ПМП —   | полиметилпентен                                                                             |
| ВА —   | винилацетат                                            | ПОБ —   | полиоксibenзоат                                                                             |
| ВДФ —  | винилиденфторид                                        | ПП —    | полипропилен                                                                                |
| ВДХ —  | винилиденхлорид                                        | ППО —   | полипропиленоксид                                                                           |
| ВП —   | винилпирролидон                                        | ППС —   | пенополистирол                                                                              |
| ВФ —   | винилфторид                                            | ППУ —   | пенополиуретан                                                                              |
| ВХ —   | винилхлорид                                            | ПС —    | полистирол                                                                                  |
| ГФП —  | гексафторпропилен                                      | ПЭА —   | полиэфиракрилаты                                                                            |
| ДАЦ —  | диацетат целлюлозы                                     | ПЭО —   | полиэтиленоксид                                                                             |
| ДВБ —  | дивинилбензол                                          | ПТФХЭ — | политрифторхлорэтилен                                                                       |
| ДСП —  | древеснослоистые пластики                              | ПТФЭ —  | политетрафторэтилен                                                                         |
| ДФП —  | дифенилолпропан                                        | ПУ —    | полиуретаны                                                                                 |
| КМЦ —  | карбоксиметилцеллюлоза                                 | ПФО —   | полидиметилфениленоксид                                                                     |
| ММА —  | метилметакрилат                                        | ПЭ —    | полиэтилен                                                                                  |
| МС —   | сополимер метилметакрилата и стирола                   | ПЭА —   | полиэфиракрилаты                                                                            |
| МСН —  | сополимер метилметакрилата, стирола и акрилонитрила    | ПЭВД —  | полиэтилен, полученный при высоком давлении                                                 |
| МЛФС — | меламиноформальдегидные смолы                          | ПЭВП —  | полиэтилен высокой плотности                                                                |
| ММФС — | мочевиномеламиноформальдегидные смолы                  | ПЭНД —  | полиэтилен, полученный при низком давлении                                                  |
| МФС —  | мочевиноформальдегидные смолы                          | ПЭНП —  | полиэтилен низкой плотности                                                                 |
| МЦ —   | метилцеллюлоза                                         | ПЭНФ —  | полиэтиленнафталинат                                                                        |
| НПЭФ — | ненасыщенные полиэфиры                                 | ПЭО —   | полиэтиленоксид                                                                             |
| НС —   | новолачная смола                                       | ПЭСД —  | полиэтилен, полученный при среднем давлении                                                 |
| НЦ —   | нитрат целлюлозы                                       | ПЭТФ —  | полиэтилентерефталат                                                                        |
| ОЭЦ —  | оксизтилцеллюлоза                                      | ПЭФ —   | полиэфиры (насыщенные)                                                                      |
| ПА —   | полиамиды                                              | РС —    | резольная смола                                                                             |
| ПАК —  | полиамидокислота                                       | САМ —   | сополимер стирола с $\alpha$ -метилстиролом                                                 |
| ПАР —  | полиарилаты                                            | СНГ —   | продукт совмещения сополимера стирола с акрилонитрилом и акрилонитрил-бутадиенового каучука |
| ПБ —   | поли- $\alpha$ -бутилен                                | СЭВА —  | сополимер этилена и винилацетата                                                            |
| ПБТФ — | полибутилентерефталат                                  | СЭП —   | сополимер этилена и пропилена                                                               |
| ПБО —  | полибис(хлорметил)-оксациклобутан                      | ТАЦ —   | триацетат целлюлозы                                                                         |
| ПБТФ — | полибутилентерефталат                                  | ТФХЭ —  | трифторхлорэтилен                                                                           |
| ПВА —  | поливинилацетат                                        | ТФЭ —   | тетрафторэтилен                                                                             |
| ПВАД — | поливинилацетатная дисперсия                           | УПС —   | ударопрочный ПС                                                                             |
| ПВБ —  | поливинилбутираль                                      | ФФС —   | фенолоформальдегидные смолы                                                                 |
| ПВДФ — | поливинилиденфторид                                    | ЦЭС —   | циклоалифатическая эпоксидная смола                                                         |
| ПВДХ — | поливинилиденхлорид                                    | ЭИ —    | электронообменники                                                                          |
| ПВП —  | поли-N-винилпирролидон                                 | ЭС —    | эпоксидная смола                                                                            |
| ПВС —  | поливиниловый спирт                                    | ЭХГ —   | эпихлоргидрин                                                                               |
| ПВФ —  | поливинилфторид                                        | ЭЦ —    | этилцеллюлоза                                                                               |
| ПВХ —  | поливинилхлорид                                        |         |                                                                                             |
| ПВЭ —  | поливинилэтилен                                        |         |                                                                                             |
| ПИ —   | полиимиды                                              |         |                                                                                             |
| ПК —   | поликарбонат                                           |         |                                                                                             |

## ВВЕДЕНИЕ

Одной из самых характерных особенностей современного этапа развития народного хозяйства является его всесторонняя химизация, представляющая собой более широкое использование в ведущих отраслях промышленности и сельского хозяйства химических продуктов и материалов, внедрение новых технологических процессов.

Среди химических продуктов пластмассы занимают важное место. Они на современном этапе — самостоятельные материалы с разнообразными физико-механическими свойствами и особенностями, с большим будущим.

Пластическими массами называют такие материалы, которые содержат в качестве основного компонента синтетический полимер. В одних случаях пластмассы состоят в основном из полимера с добавкой небольшого количества вспомогательных веществ (красителя, смазки, стабилизатора), а в других случаях они, кроме полимера (связующего) и вспомогательных веществ, содержат еще наполнители и пластификаторы.

Все синтетические полимеры делятся на полимеризационные и поликонденсационные. Первые образуются в результате взаимодействия низкомолекулярных веществ (мономеров) без выделения каких-либо побочных продуктов. К ним относятся полиэтилен, полипропилен, поливинилхлорид, полистирол, политетрафторэтилен и др. Полимеры второго типа получают также из низкомолекулярных органических веществ, но процесс их образования сопровождается выделением побочных продуктов, в частности воды. Типичными примерами таких синтетических материалов могут служить фенолоформальдегидные, мочевино- и меламиноформальдегидные смолы, сложные полиэфиры и др.

В зависимости от поведения при повышенных температурах все синтетические полимеры можно разделить на термопластичные и термореактивные.

Термопластичные полимеры при нагревании размягчаются и становятся вязкожидкими, а при охлаждении переходят в твердое состояние без изменения первоначальных свойств. Термореактивные полимеры (смолы) на холоду или при нагревании превращаются в твердые неплавкие и нерастворимые материалы. Среди

термопластов наибольшее значение имеют полиолефины (полиэтилен низкой и высокой плотности, сополимеры этилена, полипропилен, сополимеры пропилена), поливинилхлорид и сополимеры винилхлорида, полистирол и сополимеры стирола, ударопрочные пластики на основе каучуков и сополимеров стирола.

Полиолефины обладают рядом преимуществ перед другими видами пластмасс: 1) наибольшие потенциальные возможности с точки зрения снижения затрат на сырье, которое составляет 70% от стоимости полимера; 2) наличие сырьевой базы; 3) возможность значительного расширения областей применения. Как правило, каждый материал имеет свое главное назначение. Так, полиэтилен низкой плотности идет на изготовление пленок и листов, полиэтилен высокой плотности — для изготовления товаров бытового назначения, а полипропилен — в основном для технических целей.

Поливинилхлорид и сополимеры винилхлорида имеют удовлетворительные свойства и низкую стоимость. Сырье для них доступное, а капиталовложения в производство невелики.

Полистирольные пластмассы также отличаются невысокой стоимостью и широкими возможностями по свойствам и областям применения. Значительный рост производства падает на ударопрочные материалы.

Из термореактивных полимеров наибольшее значение имеют фенолоформальдегидные, мочевиномеламиноформальдегидные, полиэфирные, полиамидные, кремнийорганические, полиуретановые и эпоксидные.

## МИРОВОЕ ПРОИЗВОДСТВО ПОЛИМЕРОВ И ПЛАСТМАСС

Мировое производство синтетических полимеров и пластмасс, начиная с 1955 г., удваивалось каждые 5 лет и достигло в 1973 г. 39 млн. т, что эквивалентно по объему 240 млн. т. стали. В нашем столетии оно развивалось следующим образом:

| Год  | Тыс. т | Год  | Тыс. т                   |
|------|--------|------|--------------------------|
| 1900 | 20     | 1970 | 26 900                   |
| 1938 | 300    | 1972 | 34 000                   |
| 1948 | 980    | 1973 | 39 000                   |
| 1958 | 4 600  | 1975 | 53 000                   |
| 1968 | 19 400 | 1980 | 95 000—105 000 (прогноз) |

В настоящее время имеется примерно 50 промышленных видов пластических масс, в том числе около 36 термопластов и более 12 — реактопластов. В каждом виде до 50 типов и модификаций.

Статистические данные показывают, что в настоящее время 60% всех потребляемых материалов составляют металлы и 22% — синтетические высокомолекулярные соединения (пластмассы, каучуки, волокна, лаки, клеи и др.). Предполагают, что к 2000 г. это положение в корне изменится: на долю синтетических полимеров будет приходиться 78% и на долю металлов 19%.

В последние годы производство пластмасс превышает общий выпуск меди, цинка и алюминия. Полагают, что в 1980 г. этих металлов будет вырабатываться в 2 раза меньше, чем пластмасс.

Ожидают, что в ближайшем будущем  $\frac{2}{3}$  всех видов пластмасс составят полиолефины, поливинилхлорид и полистирол. В 1980 г. мировое производство полиолефинов составит 23 млн. т, поливинилхлорида — 15,0 млн. т, полистирольных пластиков — 5,0 млн. т. Считают, что выпуск пластмасс в Европе достигает 20 млн. т, а в США — 20—22 млн. т.

Основываясь на планах и тенденциях развития химической промышленности, ученые подсчитали, что «пластмассовый век» начнется в 1985 г., когда на душу населения в масштабе всего мира будет произведено стали и полимерных материалов по 25 дм<sup>3</sup>. В 1966 г. на каждого человека приходилось 17,5 дм<sup>3</sup> стали и только 6,7 дм<sup>3</sup> полимеров. В 2000 г. потребление соответственно составит 41 и 223 дм<sup>3</sup>.

### ПРОИЗВОДСТВО ПОЛИМЕРОВ И ПЛАСТМАСС В КАПИТАЛИСТИЧЕСКИХ СТРАНАХ

Производство полимеров и пластмасс на их основе в капиталистических странах ежегодно возрастает на 10—20% (см. таблицу). Особенно быстро оно увеличивалось в 1973 г. в ФРГ, Франции и Италии (20—21%). По потреблению этих материалов на душу населения на первом месте стоит ФРГ (59,0 кг в 1970 г.).

Производство полимеров и пластмасс  
в капиталистических странах (тыс. т)

| Страна            | 1970 г. | 1972 г. | 1974 г. |
|-------------------|---------|---------|---------|
| США . . . . .     | 8 500   | 11 600  | 13 200  |
| Япония . . . . .  | 5 100   | 5 660   | 6 500   |
| ФРГ . . . . .     | 4 360   | 5 300   | 6 400   |
| Франция . . . . . | 1 520   | 2 100   | 2 600   |
| Италия . . . . .  | 1 670   | 1 930   | 2 700   |
| Англия . . . . .  | 1 450   | 1 630   | 1 710   |

В настоящее время в передовых капиталистических странах производство термопластов в 2,9—3,4 раза выше производства реактопластов и сохраняется тенденция дальнейшего увеличения этого отношения.

### ПРОИЗВОДСТВО ПОЛИМЕРОВ И ПЛАСТМАСС В СССР

Благодаря заботе Коммунистической партии и советского правительства химическая промышленность уже более 15 лет развивается в полтора раза быстрее промышленности в целом. Удельный вес ее в общем объеме промышленного производства возрос с 4% в 1965 г. до 8% в 1975 г.

Важнейшей особенностью развития химической промышленности является обеспечение значительного подъема благосостояния трудящихся. Этому способствуют многие продукты химии, но среди них наибольшее значение имеют волокна, пластмассы, резины, лаки и краски, кинофотоматериалы.

Объем производства синтетических полимеров и пластмасс в СССР виден из следующих данных:

| Год  | Тыс. т. | Год  | Тыс. т. |
|------|---------|------|---------|
| 1964 | 720     | 1972 | 2035    |
| 1968 | 1291    | 1973 | 2272    |
| 1970 | 1670    | 1974 | 2759    |
| 1971 | 1785    | 1975 | 2840    |

Таким образом, в 1975 г. производство пластмасс в 1,7 раза превысило уровень 1970 г. За эти годы достигнут более высокий абсолютный прирост выпуска пластических масс по сравнению с любым предшествующим периодом.

В 10-й пятилетке объем производства синтетических смол и пластических масс увеличится по сравнению с 9-й пятилеткой в 1,9—2,1 раза. При этом к 1980 г. примерно в 3 раза возрастет выпуск полиэтилена, полистирола и поливинилхлорида. Будут проведены большие работы по получению новых видов пластмасс с улучшенными свойствами (повышенной термостойкостью и прочностью, негорючестью), а также по расширению ассортимента пластмасс и созданию высокопроизводительных технологических процессов, улучшающих экономику производства. Развиваются работы по созданию материалов и методов стабилизации пластмасс с целью увеличения сроков их службы. Создаются новые армированные высокопрочные материалы с высокопроизводительными методами переработки. Поставлена задача по математическому моделированию технологических процессов для получения продуктов с заданными свойствами. В совершенствовании техники решающая роль принадлежит инженерам — создателям нового оборудования и технологических процессов, организаторам производства.

Большая заслуга в развитии отечественной промышленности пластических масс и в исследованиях физики и химии полимеров принадлежит К. А. Андрианову, А. А. Берлину, А. А. Ваншейдту, В. А. Каргину, П. В. Козлову, В. В. Коршаку, И. П. Лосеву, С. С. Медведеву, Г. С. Петрову, З. А. Роговину, С. А. Ушакову и другим ученым.

# ЧАСТЬ ПЕРВАЯ

## ПЛАСТИЧЕСКИЕ МАССЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРОВ, ПОЛУЧАЕМЫХ ПО РЕАКЦИИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

### Глава I

#### ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА, СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИОЛЕФИНОВ

Полиолефины представляют собой самый распространенный тип полимеров, получаемых реакциями полимеризации и сополимеризации этилена и  $\alpha$ -олефинов (пропилена, бутилена, 4-метилпентена). Мировое производство их в 1974 г. превысило 13 млн. т. Наиболее распространенными среди полиолефинов являются полиэтилен (ПЭ), производимый при высоком (ПЭВД), среднем (ПЭСД) и низком (ПЭНД) давлении, и полипропилен. Ниже представлен объем производства полиолефинов в некоторых странах в 1974 г. (тыс. т):

|                  |      |
|------------------|------|
| США . . . . .    | 5100 |
| Япония . . . . . | 1700 |
| ФРГ . . . . .    | 1565 |

Самым дешевым из полиолефинов является ПЭВД (ПЭ низкой плотности). Доля его в общем объеме производства полиолефинов составляет 75—78%. Полиэтилен высокой плотности (ПЭВП), обладающий более высокими, чем ПЭ низкой плотности (ПЭНП), физико-механическими свойствами, получают при низком и среднем давлении.

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

Основу производства ПЭВД в ближайшее время будут составлять агрегаты единичной мощности 50—60 тыс. т/год с трубчатым реактором при рабочем давлении до 300 МПа. В дальнейшем будут созданы технологические линии единичной мощности 100—150 тыс. т/год.

ПЭНД будет производиться на сверхактивных катализаторах в агрегатах единичной мощности 80—100 тыс. т/год по технологической схеме, исключающей стадии удаления катализатора путем промывки полимера. В настоящее время единичная мощность агрегатов составляет 30—40 тыс. т/год.

Большая часть ПЭВД перерабатывается в пленки и листы (около 60%), а ПЭНД — в выдувные изделия (около 38%) и изоляцию проводов.

Схема производства полипропилена (ПП) становится близкой к схеме производства ПЭ как в жидкой, так и в газовой фазе. Появились новые катализаторы, обладающие повышенной активностью. Мощность агрегатов по производству ПП в тяжелом растворителе возрастает с 30 до 60 тыс. т/год. Планируется создание специализированных заводов, рассчитанных на выпуск 400—500 тыс. т/год полиолефинов.

### ПРОИЗВОДСТВО ПОЛИЭТИЛЕНА НИЗКОЙ ПЛОТНОСТИ В МАССЕ ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ

Полиэтилен низкой плотности (920—930 кг/м<sup>3</sup>) получают полимеризацией этилена в массе непрерывным методом при давлении 150—300 МПа и температуре 240—280 °С в присутствии инициаторов радикального типа (кислорода, перекисей лаурилла, каприлла, *трет*-бутила и др.) по схеме:



Этилен получают из продуктов переработки нефти, чаще всего термическим разложением смеси этана и пропана при 800 °С в трубчатых печах. Наряду с этиленом образуются также пропилен, бутилен, бутадиев, ацетилен и другие газы. Для получения индивидуальных соединений высокой чистоты (не менее 99,9%) производится их очистка от серосодержащих соединений, влаги, ацетилена и других примесей, а затем последовательная низкотемпературная ректификация. Примеси снижают скорость полимеризации этилена и ухудшают качество полимера.

Этилен — газ, кипит при —103,8 °С, замерзает при —169,2 °С имеет плотность 567 кг/м<sup>3</sup> (при температуре кипения). Транспортировка этилена производится по газопроводам, в баллонах и в изолированных емкостях в виде сжиженного газа по железной дороге и на судах.

В промышленности наиболее распространен непрерывный метод полимеризации этилена в трубчатом реакторе змеевикового типа или в автоклаве. Технологический процесс включает следующие основные стадии: смешение этилена с инициатором и возвратным газом, сжатие этилена, полимеризация этилена, отделение непрореагировавшего этилена от полиэтилена, гранулирование и выгрузка ПЭ (рис. 1.1).

Свежий этилен чистоты не менее 99,9% из хранилища 1 под давлением 0,8—1,2 МПа и возвратный этилен из отделителя низкого давления 8 поступают в смеситель 2, в котором смешиваются с инициатором — кислородом [до 0,002—0,006% (об.)], а затем в многоступенчатый компрессор первого каскада 3. Этилен, сжатый до 25—30 МПа, смешивается в смесителе с возвратным этиленом из отделителя высокого давления и с температурой 40—45 °С направляется в компрессор второго каскада 5.

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

Этилен, сжатый до 150—300 МПа, с температурой 70—75 °С поступает в трубчатый реактор 6. Он может быть введен как в первую, так и последующие зоны реактора. В реакторе происходит полимеризация части этилена (на 10—12%) при 180—280 °С. Смесь расплавленного ПЭ и этилена с температурой 260—280 °С поступает в отделитель высокого давления 7, в котором снижают давление до 25 МПа. При этом часть непрореагировавшего этилена отделяется от ПЭ и направляется через циклон 10, холодильник 11 и фильтр 12 на смешение со свежим этиленом.

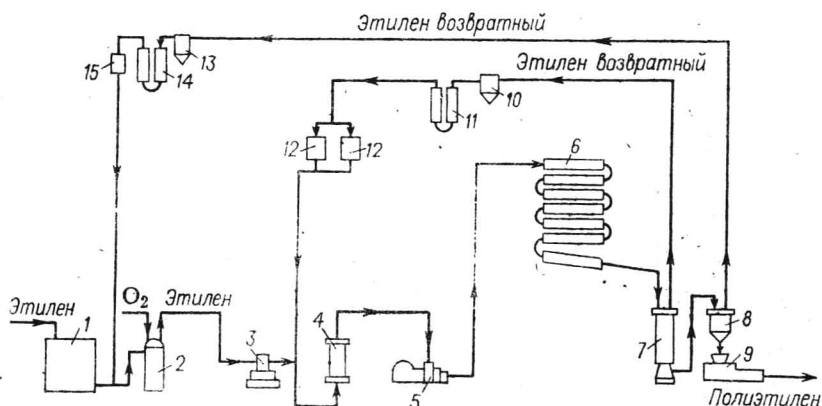


Рис. I.1. Схема производства полиэтилена низкой плотности при высоком давлении под влиянием инициатора — кислорода:

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

ПЭ в виде расплава из нижней части отделителя 7 поступает в отделитель низкого давления 8, в котором снижают давление до 0,13—0,18 МПа. Непрореагировавший этилен возвращается в цикл после последовательного прохождения циклона 13, холодильника 14, фильтра 15 и компрессора для сжатия до 0,8—1,2 МПа. Расплавленный ПЭ поступает в экструдер-гранулятор 9, продавливается через фильеры, режется вращающимся ножом и затем в виде гранул, охлажденных водой и подсушенных на вибрационном сите, передается в отделение для переработки. В ПЭ при дальнейшей переработке вводят специальные добавки: термостабилизаторы, антиоксиданты, красители, пигменты.

Трубчатый реактор состоит из прямых отрезков труб, соединенных последовательно друг с другом и снабженных рубашками. Внутренний диаметр трубок по ходу газа постепенно увеличивается (например, с 16—24 до 34—75 мм), а их общая длина достигает 350—1500 м. Отношение длины к диаметру составляет 10 000—12 000. Реактор обогревается перегретой водой с температурой 190—200 °С. В первой его части происходит подогрев этилена до

180—200 °С, во второй части — полимеризация этилена при 180—280 °С. Теплота реакции (96,6 кДж/моль) отводится перегретой водой с температурой 220—225 °С. В качестве примера ниже представлены параметры процесса по зонам реактора:

|                                                                | I       | II      | III     | IV      |
|----------------------------------------------------------------|---------|---------|---------|---------|
| Длина зон реактора, м . . . . .                                | 117     | 33      | 65      | 125     |
| Температура, °С . . . . .                                      | 180—215 | 225—240 | 230—255 | 265—280 |
| Давление, МПа . . . . .                                        | 145—150 | 145—150 | 145—150 | 145—150 |
| Содержание кислорода<br>в этилене, млн <sup>-1</sup> . . . . . | 13—22   | 13—22   | 13—22   | 13—22   |

В последние годы внедряются процессы получения ПЭ в трубчатых реакторах с конверсией этилена до 20—30%. Это достигается в результате усовершенствования реактора, зонного ввода этилена, повышения давления до 300 МПа, использования высокотемпературных перекисных инициаторов. Мощность полимеризационных агрегатов в настоящее время составляет 16—50 тыс. т/год.

Автоклавный способ получения ПЭВД осуществляется по схеме, близкой к схеме производства ПЭ в трубчатом реакторе (см. рис. I.1). Отличия заключаются в самом реакторе, который представляет собой автоклав с мешалкой внутренним диаметром 0,3—0,4 м (отношение длины реактора к диаметру равно 15—20, частота вращения мешалки 16—25 об/с), в подготовке инициаторов полимеризации (используют чаще всего перекиси и пероксиэфиры, которые растворяют в маслах и подают в автоклав с помощью плунжерных насосов) и в установке холодильника типа «труба в трубе» между автоклавом и отделителем высокого давления для охлаждения расплава ПЭ, который может содержать остаток инициатора, и прекращения реакции полимеризации этилена. Температура подаваемого этилена 35—40 °С, температура реакции 150—280 °С, давление 100—300 МПа. Марка выпускаемого ПЭ определяется температурой процесса, давлением в автоклаве и количеством одного или смеси различных инициаторов. При использовании смеси инициаторов процесс проводят таким образом, чтобы в автоклаве поддерживалась разная температура по зонам (двухзонный процесс), соответствующая температурам распада применяемых инициаторов и обеспечивающая производство ПЭ с заданной полидисперсностью и средней молекулярной массой. Температура в автоклаве замеряется в четырех—шести точках по высоте, перемешивание проводится мешалкой, вал которой соединен с электродвигателем. Обогрев автоклава в период пуска осуществляется горячим воздухом через секционные рубашки, а охлаждение в период его работы — охлажденным воздухом.

Контроль и регулирование процесса выполняются автоматически дистанционно с центрального пульта управления.

Автоклавы имеют единичную мощность 15—25 тыс. т/год, конверсия этилена в них составляет 14—16%. Они особенно пригодны для получения ПЭ в массе, в растворе, в эмульсии в широком диапазоне температур (80—300 °С) и давления 100—300 МПа.

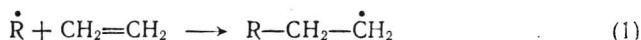
Рассмотренными выше методами при высоком давлении можно получать не только ПЭ, но и разнообразные сополимеры этилена с винилацетатом, эфирами акриловой, метакриловой и малеиновой кислот, непредельными кислотами (акриловой, метакриловой, малеиновой, фумаровой, итаконовой), пропиленом и другими мономерами.

Полимеризация этилена при высокой температуре имеет ряд особенностей, оказывающих влияние на свойства ПЭ. Эта реакция характеризуется высокой экзотермичностью. Теплота, выделяющаяся при полимеризации, превышает теплоту полимеризации других мономеров. Ниже приведены значения теплоты полимеризации некоторых мономеров (кДж/кг):

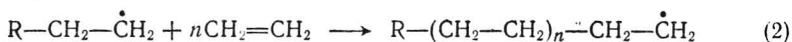
|                                      |       |
|--------------------------------------|-------|
| Метилметакрилат (эмульсия) . . . . . | 541,5 |
| Стирол (жидкость) . . . . .          | 688,5 |
| Изобутилен (раствор) . . . . .       | 957,1 |
| Пропилен (раствор) . . . . .         | 1386  |
| Этилен (газ) . . . . .               | 3450  |

Эту теплоту следует отводить из зоны реакции, так как в противном случае из-за резкого повышения температуры и бурного течения процесса этилен разлагается, часто со взрывом.

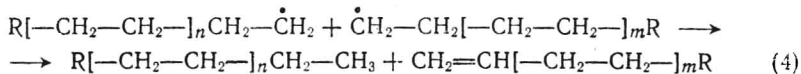
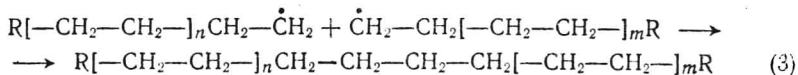
В процессе полимеризации сначала кислород действует непосредственно на молекулы этилена с образованием свободных радикалов  $\dot{R}$ , легко реагирующих с этиленом (зарождение цепи):



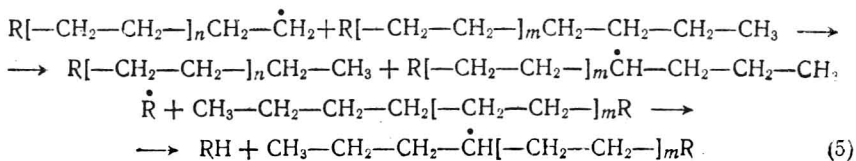
Получающиеся при этом более крупные радикалы присоединяются к другим молекулам этилена. Этот процесс носит название реакции роста цепи



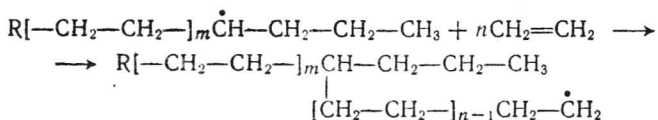
продолжающейся до гибели растущих полимерных радикалов, обычным для радикальных процессов путем: рекомбинацией (3), диспропорционированием (4) и передачей цепи (5)



Полимеризация этилена характеризуется протекающей в значительной степени побочной реакцией передачи кинетической цепи от растущего полимерного или первоначального радикала на неактивный полимер по схеме:



Активизированные макромолекулы полимера присоединяют молекулы этилена, что приводит к образованию боковых коротких и более длинных цепей ( $C_2-C_6$ ):



Примеси в этилене оказывают существенное влияние на длину цепей полимера, действуя как переносчики цепи. Таким образом, полиэтилен, получаемый в присутствии радикальных инициаторов или кислорода, всегда содержит разветвления в виде коротких и длинных цепей (до 30 на 1000 углеродных атомов основной цепи), количество которых зависит от условий полимеризации и в значительной мере влияет на свойства полимера. Скорость реакции, разветвленность и молекулярная масса полимера, вязкость его расплава можно регулировать, изменяя температуру в реакторе, концентрацию инициатора и давление.

Сравнение технологических схем производства ПЭ в трубчатом реакторе и в автоклаве с перемешивающим устройством показывает, что первая схема имеет преимущества. Трубчатый реактор в отличие от автоклава не имеет движущихся частей, полимер менее загрязнен маслами, вносимыми с инициатором. В автоклаве более благоприятен тепловой режим (часть теплоты полимеризации расходуется на нагревание этилена до температуры реакции), металлоемкость схемы с автоклавом ниже металлоемкости схемы с трубчатым реактором. Первая схема обеспечивает получение ПЭ для высококачественных пленочных материалов, а вторая — для электроизоляции и покрытий.

Экономическая эффективность производства ПЭВД достигается за счет увеличения единичной мощности агрегатов, совершенствования схемы автоматизации процессов применением ЭВМ, повышения конверсии этилена за один проход реактора, применения более эффективных инициаторов реакции полимеризации этилена. В среднем на 1 т ПЭВД затрачивается 1030 этилена, 1000—1200 кВт·ч электроэнергии, 160—180 м<sup>3</sup> воды и 0,65 т пара.

### ПРОИЗВОДСТВО ПОЛИЭТИЛЕНА ВЫСОКОЙ ПЛОТНОСТИ В РАСТВОРЕ ПРИ СРЕДНЕМ ДАВЛЕНИИ

Полиэтилен высокой плотности (960—970 кг/м<sup>3</sup>) при среднем давлении получают полимеризацией этилена в растворе (бензин, циклогексан, ксилол и др.) непрерывным методом при давлении 3,5—4 МПа и температуре 130—150 °С в присутствии окиснохромового катализатора.

Катализаторами являются окислы хрома различной валентности (5—6% в пересчете на CrO<sub>3</sub>), нанесенные на алюмосиликатный носитель, содержащий окись кремния и окись алюминия в массовом соотношении SiO<sub>2</sub> : Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 90 : 10. Его готовят пропиткой алюмосиликатного носителя водным раствором хромового

ангидрида с последующей сушкой и активацией при  $500^{\circ}\text{C}$  в токе сухого воздуха в течение 5 ч. Активность катализатора зависит от пористой структуры носителя, количества окислов хрома на носителе и условий активации (особенно температуры). Активными являются носители, имеющие удельную поверхность  $400\text{--}500\text{ м}^2/\text{г}$  и размеры пор  $3\text{--}6\text{ нм}$ . При повышении активности катализатора увеличивается скорость полимеризации этилена, но снижается молекулярная масса полимера. Катализатор очень чувствителен к примесям в этилене и растворителе (влаге, кислороду, ацетилену, сернистым соединениям, окиси и двуокиси углерода), которые легко адсорбируются на активных центрах и делают его неактивным (отравляют).

Технологический процесс получения ПЭ состоит из следующих основных стадий: подготовка исходного сырья (этилена и раство-

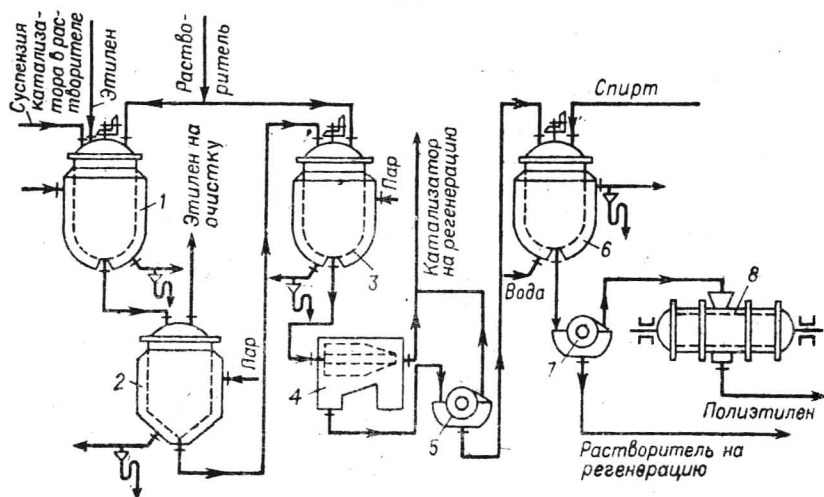


Рис. 1. 2. Схема производства полиэтилена высокой плотности при среднем давлении под влиянием окиснохромового катализатора:

1—реактор с мешалкой; 2—газодетальер; 3—аппарат для разбавления; 4—центрифуга; 5, 7—барабанные фильтры; 6—осадитель; 8—сушилка.

рителя) и катализатора, полимеризация этилена, отделение и регенерация катализатора, выделение полимера и отделение растворителя (рис. 1. 2).

В реактор 1, снабженный турбинной мешалкой (или каскад из трех реакторов объемом по  $16\text{ м}^3$ ), подают очищенные от примесей и нагретые до  $120^{\circ}\text{C}$  растворитель, этилен и активированный катализатор в виде суспензии в растворителе. По одному из вариантов процесс проводят в циклогексаноне при  $130\text{--}150^{\circ}\text{C}$  и давлении  $3,5\text{ МПа}$ . В растворителе содержится около  $0,5\%$  катализатора и до  $5\%$  этилена. При указанной температуре образующийся полимер находится в растворе; его концентрация достигает  $18\text{--}20\%$  (при оформлении технологического процесса производства в виде каскада реакторов).

Теплота реакции полимеризации этилена снимается парами растворителя, испаряющегося из реактора, и удаляемым непрореагировавшим этиленом. Парогазовая смесь охлаждается до  $60^{\circ}\text{C}$