

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ

«БРАТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Кафедра воспроизводства и переработки лесных ресурсов

УТВЕРЖДАЮ:

Проректор по учебной работе

_____ Е.И. Луковникова
« ____ » декабря 2018 г.

**РАБОЧАЯ ПРОГРАММА ДИСЦИПЛИНЫ
ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ**

Б1.В.7

НАПРАВЛЕНИЕ ПОДГОТОВКИ

**35.03.02 Технология лесозаготовительных и деревоперерабатывающих
производств**

ПРОФИЛЬ ПОДГОТОВКИ

Технология деревообработки

Программа академического бакалавриата

Квалификация (степень) выпускника: бакалавр

1. ПЕРЕЧЕНЬ ПЛАНИРУЕМЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ ОБУЧЕНИЯ ПО ДИСЦИПЛИНЕ, СООТНЕСЕННЫХ С ПЛАНИРУЕМЫМИ РЕЗУЛЬТАТАМИ ОСВОЕНИЯ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЙ ПРОГРАММЫ	3
2. МЕСТО ДИСЦИПЛИНЫ В СТРУКТУРЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЙ ПРОГРАММЫ	4
3. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЪЕМА ДИСЦИПЛИНЫ	4
3.1 Распределение объёма дисциплины по формам обучения.....	4
3.2 Распределение объёма дисциплины по видам учебных занятий и трудоемкости	4
4. СОДЕРЖАНИЕ ДИСЦИПЛИНЫ	5
4.1 Распределение разделов дисциплины по видам учебных занятий	5
4.2 Содержание дисциплины, структурированное по разделам и темам	5
4.3 Лабораторные работы.....	78
4.4 Семинары / практические занятия.....	79
4.5. Контрольные мероприятия: курсовой проект (курсовая работа), контрольная работа, РГР, реферат.....	79
5. МАТРИЦА СООТНЕСЕНИЯ РАЗДЕЛОВ УЧЕБНОЙ ДИСЦИПЛИНЫ К ФОРМИРУЕМЫМ В НИХ КОМПЕТЕНЦИЯМ И ОЦЕНКЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ОСВОЕНИЯ ДИСЦИПЛИНЫ	80
6. ПЕРЕЧЕНЬ УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКОГО ОБЕСПЕЧЕНИЯ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ ОБУЧАЮЩИХСЯ ПО ДИСЦИПЛИНЕ	81
7. ПЕРЕЧЕНЬ ОСНОВНОЙ И ДОПОЛНИТЕЛЬНОЙ ЛИТЕРАТУРЫ, НЕОБХОДИМОЙ ДЛЯ ОСВОЕНИЯ ДИСЦИПЛИНЫ.....	81
8. ПЕРЕЧЕНЬ РЕСУРСОВ ИНФОРМАЦИОННО – ТЕЛЕКОММУНИКАЦИОННОЙ СЕТИ «ИНТЕРНЕТ» НЕОБХОДИМЫХ ДЛЯ ОСВОЕНИЯ ДИСЦИПЛИНЫ	82
9. МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ДЛЯ ОБУЧАЮЩИХСЯ ПО ОСВОЕНИЮ ДИСЦИПЛИНЫ.....	82
9.1. Методические указания для обучающихся по выполнению лабораторных работ/ семинаров / практических работ	82
10. ПЕРЕЧЕНЬ ИНФОРМАЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ПРИ ОСУЩЕСТВЛЕНИИ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО ПРОЦЕССА ПО ДИСЦИПЛИНЕ	111
11. ОПИСАНИЕ МАТЕРИАЛЬНО-ТЕХНИЧЕСКОЙ БАЗЫ, НЕОБХОДИМОЙ ДЛЯ ОСУЩЕСТВЛЕНИЯ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО ПРОЦЕССА ПО ДИСЦИПЛИНЕ	111
Приложение 1. Фонд оценочных средств для проведения промежуточной аттестации обучающихся по дисциплине.....	112
Приложение 2. Аннотация рабочей программы дисциплины	119
Приложение 3. Протокол о дополнениях и изменениях в рабочей программе	120
Приложение 4. Фонд оценочных средств для текущего контроля успеваемости по дисциплине.....	121

1. ПЕРЕЧЕНЬ ПЛАНИРУЕМЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ ОБУЧЕНИЯ ПО ДИСЦИПЛИНЕ, СООТНЕСЕННЫХ С ПЛАНИРУЕМЫМИ РЕЗУЛЬТАТАМИ ОСВОЕНИЯ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЙ ПРОГРАММЫ

Вид деятельности выпускника

Дисциплина охватывает круг вопросов, относящихся к производственно-технологическому виду профессиональной деятельности выпускника в соответствии с компетенциями и видами деятельности, указанными в учебном плане.

Цель дисциплины

Формирование у студентов ценностного комплекса знаний о полимерных материалах и возможности их применения в различных качествах: клеев лакокрасочных материалов, декоративных пластиков, настилочных и конструкционных материалов в деревообработке.

Задачи дисциплины

- изучить виды полимерных материалов, их физико-химические характеристики и сферы применения;
- усвоить основные способы и режимы синтеза полимерных материалов;
- ознакомиться с правилами техники безопасности при производстве полимерных материалов;
- получить навыки определения входного контроля качества полимерных материалов;
- проанализировать влияние режимов и способов синтеза полимерных материалов на их физико-химические свойства и качество продукции деревопереработки.

Код компетенции	Содержание компетенций	Перечень планируемых результатов обучения по дисциплине
1	2	3
ПК-5	способность организовывать и контролировать выполнение правил техники безопасности, производственной санитарии, пожарной безопасности и нормы охраны труда	знать: <ul style="list-style-type: none">- сырьевые источники, виды и характеристики полимерных материалов полимеризационного и поликонденсационного типов;- токсические и вредные химические элементы, основные принципы организации технологического процесса синтеза полимерных материалов;- оборудование, используемое на химических предприятиях и участках склеивания в деревообработке;- правила техники безопасности, производственной санитарии, пожарной безопасности и нормы охраны труда. уметь: <ul style="list-style-type: none">- проводить испытания физико-химических характеристик олигомеров,- анализировать качественные характеристики полимерных материалов в зависимости от сырьевых источников и режимов синтеза;- назначать режимы синтеза технологических процессов полимерных материалов;- повышать экологичность продукции и производственных помещений; владеть: <ul style="list-style-type: none">- навыками определения физико-химических показателей олигомеров полимеризационного и поликонденсационного типов;

		- правилами техники безопасности, производственной санитарии, пожарной безопасности при синтезе полимерных материалов и их эксплуатации, навыками работы с паспортами олигомеров.
--	--	---

2. МЕСТО ДИСЦИПЛИНЫ В СТРУКТУРЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЙ ПРОГРАММЫ

Дисциплина Б1.В.7 Полимерные материалы относится к вариативной части.

Дисциплина Полимерные материалы базируется на знаниях, полученных при изучении таких учебных дисциплин, как: введение в специальность, органическая химия, высокомолекулярные соединения.

Основываясь на изучении перечисленных дисциплин, полимерные материалы представляет основу для изучения дисциплин: технология изделий из древесины, технология клееных материалов и древесинных плит, технология и оборудование защитно-декоративных покрытий древесины и древесных материалов, технология и оборудование древесных плит и пластиков, технология композиционных материалов.

Такое системное междисциплинарное изучение направлено на достижение требуемого ФГОС уровня подготовки по квалификации бакалавр.

3. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЪЕМА ДИСЦИПЛИНЫ

3.1. Распределение объема дисциплины по формам обучения

Форма обучения	Курс	Семестр	Трудоемкость дисциплины в часах						Курсовая работа (проект), контрольная работа, реферат, РГР	Вид промежуточной аттестации
			Всего часов	Аудиторных часов	Лекции	Лабораторные работы	Семинары	Практические занятия		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Очная	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Заочная	2	3	180	16	8	8	-	155	-	экзамен
Заочная (ускоренное обучение)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Очно-заочная	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

3.2. Распределение объема дисциплины по видам учебных занятий и трудоемкости

Вид учебных занятий	Трудоемкость (час.)	в т.ч. в интерактивной, активной, инновационной формах, (час.)	Распределение по курсу, час
			2
1	2	3	4
I. Контактная работа обучающихся с преподавателем (всего)	16	-	16
Лекции (Лк)	8	-	8

Лабораторные работы (ЛР)	8	-	8
Групповые (индивидуальные) консультации*	+	-	+
II. Самостоятельная работа обучающихся (СР)	155	-	155
Подготовка к лабораторным работам	16	-	16
Подготовка к экзамену в течение семестра	139	-	139
III. Промежуточная аттестация экзамен	9	-	9
Общая трудоемкость дисциплины час.	180	-	180
зач. ед.	5	-	5

4. СОДЕРЖАНИЕ ДИСЦИПЛИНЫ

4.1. Распределение разделов дисциплины по видам учебных занятий

- для заочной формы обучения:

№ раздела и темы	Наименование раздела и тема дисциплины	Трудоемкость, (час.)	Виды учебных занятий, включая самостоятельную работу обучающихся и трудоемкость; (час.)		
			учебные занятия		самостоятельная работа обучающихся*
			лекции	лабораторные работы	
1	2	3	4	5	6
1.	Полимеры в древесных материалах. Получение полимеров	31	1	2	28
2.	Технология получения полимеров по цепным реакциям	46	2	-	44
3.	Технология получения полимеров по ступенчатым процессам.	72	4	4	64
4.	Технология производства, свойства и применение эфиров целлюлозы	31	1	2	28
	ИТОГО	180	8	8	155

4.2. Содержание дисциплины, структурированное по разделам и темам

Раздел 1. Полимеры в древесных материалах. Получение полимеров

Высокомолекулярные соединения, молекулы которых построены из большого числа многократно повторяющихся структурных единиц (звеньев), соединенных между собой ковалентными и (или) координационными связями, называют полимерами.

Молекулу полимера, составленную из таких звеньев, называют макромолекулой. Молекулярная масса макромолекулы определяется числом повторяющихся структурных звеньев (n), которая называется степенью полимеризации. Величина степени полимеризации у разных полимеров колеблется от нескольких единиц до многих десятков, сотен и тысяч. Если степень полимеризации невелика, продукты полимеризации или поликонденсации называют олигомерами. Для названных продуктов иногда неправомерно пользуются устаревшим термином смола.

Олигомеры обладают рядом свойств, характерных как для мономеров¹, так и для высокомолекулярных соединений. Между олигомерами и полимерами нельзя провести четкое разграничение, но верхним пределом молекулярной массы для олигомеров можно считать такую, при которой начинают проявляться свойства, присущие только полимерам,

например, высокоэластическая деформация. Олигомеры могут быть нереакционноспособными и реакционноспособными. Последние в определенных условиях могут превращаться в полимеры по реакциям полимеризации (олигоэфиракрилаты, олигодиены и их сополимеры, эпоксидные олигомеры) и поликонденсации (фенолоформальдегидные, карбамидоформальдегидные олигомеры).

Полимеры способны соединять в единое целое различные сыпучие, волокнистые и другие материалы, выполняя функции связующих веществ, например при производстве пластических масс (пластмасс). Они также входят основной частью в состав клеевых композиций (клеев), пленкообразующих веществ (лаков, красок и т. д.).

Клеи представляют собой простые или сложные композиции (составы), способные в определенных условиях соединять друг с другом однородные и разнородные материалы за счет сил адгезии². Кроме полимерного вещества в состав композиции могут входить растворители, наполнители, пластификаторы, отвердители или катализаторы отверждения, замедлители (стабилизаторы), пенообразователи. Эти вещества в клеевых композициях имеют различное назначение: растворители понижают вязкость и увеличивают жизнеспособность полимерного связующего, наполнители повышают вязкость, уменьшают усадку, влияют на гидрофобное клея и удешевляют его; пластификаторы уменьшают хрупкость композиции, увеличивают ее подвижность; отвердители (катализаторы отверждения) обеспечивают образование трехмерной структуры; замедлители снижают скорость отверждения и увеличивают жизнеспособность композиции; пенообразователи увеличивают объем клея, снижая его расход.

Классификация полимеров

Большое разнообразие полимеров и материалов на их основе затрудняет их классификацию, и универсальной системы классификации пока нет. Классифицируют полимеры по происхождению и методам получения, по отношению к нагреванию, составу макромолекулярной цепи и структуре макромолекул. В зависимости от происхождения полимеры делятся на следующие группы – природные (извлекаемые из природных материалов), искусственные (получаемые модификацией природных полимеров) и синтетические (синтезирующиеся из мономеров).

Природные полимеры, главным образом животного происхождения (глютиновые, казеиновые и альбуминовые), долгое время использовавшиеся в качестве клеев для древесины, в настоящее время применяются в небольших количествах в производстве музыкальных инструментов и для поделочных работ.

Синтетические полимеры включают обширную группу различных по свойствам и назначению веществ, получаемых из простых исходных веществ по реакциям полимеризации, поликонденсации, полиприсоединения, кроме того, для получения полимеров используют химические реакции на полимерной матрице. Полимеризационные полимеры получают в основном из низкомолекулярных веществ, имеющих кратные связи или неустойчивые циклы. Так получают многие полимеры, например, полиэтилен, поливинилхлорид, поливинилиденхлорид, поливинилацетат, полистирол, поликапролактан.

Поликонденсационные олигомеры и полимеры получают из низкомолекулярных веществ, имеющих свободные функциональные группы. Такие олигомеры и полимеры нашли наиболее широкое применение в древесных материалах в качестве связующих, клеев и пленкообразователей. Это карбамидо- и меламиноформальдегидные, фенолоформальдегидные, ненасыщенные полиэфиры, полиуретаны, полиамиды и др.

Полимеры по реакции на полимерной матрице получают действием обычных химических реагентов на природные соединения и полимеры. В результате один полимер может быть превращен в другой или несколько других. Таким способом получают простые и сложные эфиры целлюлозы, поливинилового спирта, полиацетали поливинилового спирта, хлорированный полиэтилен, хлорированный поливинилхлорид и т. д.

По составу основной макромолекулярной цепи полимеры классифицируют на три большие группы:

карбоцепные (гомоцепные) полимеры, главные (основные) макромолекулярные цепи которых состоят только из атомов углерода

$(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n$, - полиэтилен;

гетероцепные полимеры, в макромолекулярных цепях которых кроме атомов углерода содержатся атомы кислорода, азота, серы, фосфора др.

$\dots\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_4-\text{CO}-\dots$ - полиэтиленгликольадипинат

элементарорганические полимеры, которые в основных цепях макромолекул содержат атомы кремния, алюминия, титана, никеля; такие полимеры могут не содержать в основной цепи углерода. (полиметилфенилсилоксан).

Классы карбоцепных и гетероцепных полимеров подразделяют на группы и подгруппы соответственно классификационным признакам, принятым в органической химии.

Так, карбоцепные полимеры принято подразделять на следующие группы: предельные полимеры (полиолефины) полиэтилен, полипропилен, полиизобутилен; галогенпроизводные предельных полимеров - поливинилхлорид, политетрафторэтилен; полимерные спирты и их эфиры и ацетали,- поливиниловый спирт, поливинилацетат, полиацетали; поликарбоновые кислоты и их производные - полиакриловая кислота, полиметилметакрилат. Гетероцепные полимеры подразделяют на простые и сложные полиэфиры, полиамиды, полиимиды, полиуретаны, полисульфоны и т.д.

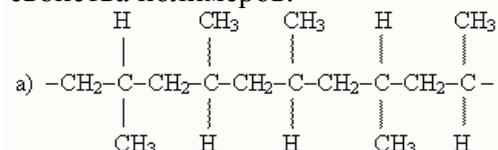
Общепринятой является и классификация полимеров по структуре макромолекул. Макромолекулы полимеров могут иметь линейную, циклическую, разветвленную и пространственную структуру. В макромолекулах линейной структуры отдельные звенья соединены ковалентными связями в длинные цепи. Разветвленные полимеры имеют боковые ответвления от основной макромолекулярной цепи. Полимеры, макромолекулы которых соединены между собой ковалентными связями, называют сетчатыми или трехмерными. Пространственные полимеры различаются между собой по плотности межмолекулярной сшивки и по свойствам. С увеличением плотности сшивки снижается набухаемость в растворителях, пластичность, теряется способность размягчаться при нагревании.

По отношению к нагреванию полимеры делятся на термопластичные и термореактивные.

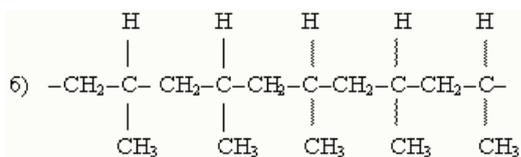
К термопластичным полимерам относятся полимеры линейной или разветвленной структуры, как правило, алифатического типа. Жесткоцепные полимеры алифатические или ароматические не относятся к термопластичным. Термопластичные полимеры при нагревании разрушаются или плавятся, а при охлаждении затвердевают и этот процесс может быть многократным.

Термореактивные полимеры при нагревании размягчаются или плавятся, а затем отверждаются, т.е. при повышенной температуре они переходят в трехмерное пространственное строение за счет межмолекулярной сшивки. При этом молекулярная масса полимера значительно возрастает и полимер теряет свойства плавиться или размягчаться, а иногда даже и набухать в растворителях. Олигомеры или полимеры способные в определенных условиях переходить в трехмерное необратимое состояние называют термореактивными (феноло - или карбамидоальдегидные, ненасыщенные полиэфиры, некоторые полиэпоксиды, каучуки и др.) Линейные полимеры могут иметь регулярную и нерегулярную структуру.

В полимерах регулярной структуры отдельные звенья цепи повторяются в определенной последовательности и располагаются в определенном порядке в пространстве, их называют стереорегулярными. Стереорегулярность изменяет тепловые и механические свойства полимеров.



Полипропилен нерегулярной структуры.



Полипропилен регулярной структуры.

Сырьевые источники получения полимеров

В недалеком прошлом (50-60 лет назад) основным видом сырья являлись углепродукты, из которых методами коксования и газификации каменного угля получали различные органические вещества, в том числе мономеры. В настоящее время источником углеводородного сырья являются нефть и природные газы, сырьевая база которых постоянно истощается. 80 % мирового производства полупродуктов синтеза полимеров получают из нефти.

Нефтехимическая отрасль производит многие виды:

- а) парафинов - метан, этан, пропан, бутан, пентан и другие (некоторые из этих углеводородов имеются также в природном и попутном газах, а также они образуются при каталитическом пиролизе каменного угля);
- б) олефинов - этилен, пропилен, бутилен (они также образуются при каталитическом нефтекрекинге и дегидрировании парафинов);
- в) диолефинов - бутадиен, изопрен, которые в основном получают спиртов и при дегидрировании парафинов и олефинов.

Важным источником парафинов являются природные газы, которые на 85- 95% состоят из метана, а остальное - этан, пропан, бутан, азот, сероводород, углекислый газ и другие. Из этих веществ получают многие Органические соединения типа CH_3Cl - хлорметил, CH_3Cl - хлорметил, CH_2Cl_2 - хлорметилен, CH_2O - формальдегид, $\text{CH}\equiv\text{CH}$ - ацетилен и другие. Нефтяные попутные газы имеют различный состав веществ в зависимости от нахождения месторождения, но главными их составляющими являются: метан (40 - 70%), пропан (8-20%), пропан (5 - 15%), бутан (2- 15%), пентан (0 - 15%).

Газы нефтепереработки наряду с природными и попутными газами являются основными источниками углеводородов, которые образуются при химической переработке нефти (нефтекрекинг и пиролиз нефти). Крекинг осуществляют при температуре выше 500°C , иногда в присутствии катализаторов (каталитический крекинг). Пиролиз является разновидностью крекинга, но при более высокой температуре ($700 - 900^\circ\text{C}$), причем повышением температуры возрастает доля олефинов в газовой среде.

Важнейшими источниками ароматических углеводородов (бензол, толуол, ксилол и др.) является каменный уголь и сланцевое сырье, которые образуются при крекинге (коксовании) последних. Перспективными источниками органических веществ являются растительные возобновляемые материалы и особенно древесина, которая на 99% состоит из органики. Элементный состав органической части древесины у различных пород практически одинаков: 49 - 50% углерода, 43 - 44% кислорода, около 6% порода и 0,1 - 0,3% азота по отношению к массе абсолютно сухой древесины. Древесина содержит углеводную часть (70-80%), называемую холоцеллюлозой, и ароматическую часть (20 - 30%) - лигнин.

Из древесины методами термической и химической деструкции можно получать целую гамму индивидуальных веществ: мономеров, растворителей, углей, смол и других, которые применимы для получения полимеров. Кроме того из углеводной части - целлюлозы - реакцией на полимерной матрице (полимераналогичных превращений) действием химических реагентов получают ценные полимерные продукты (простые и сложные эфиры целлюлозы).

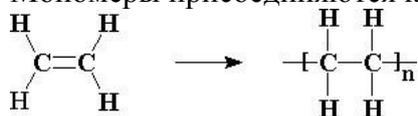
Получение полимеров

Для всех реакций полимеризации основным условием является наличие мономера, способного, вследствие химического взаимодействия, создавать связи с другими молекулами мономера. Такая способность называется «функциональностью». Различные мономеры имеют возможность образовывать химические связи по различным механизмам. На различии этих механизмов основаны системы классификации реакций полимеризации.

Существует четыре основных типа реакций полимеризации: полиприсоединение, поликонденсация, цепная полимеризация и ступенчатая полимеризация. Рассмотрим эти реакции подробнее.

Реакции присоединения и поликонденсация

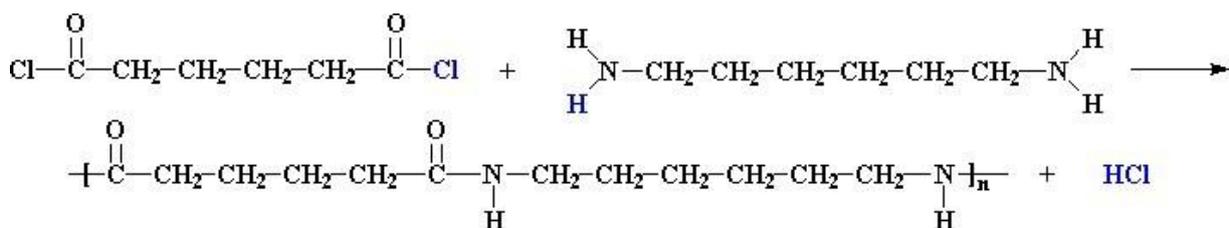
Реакцию полимеризации можно отнести к реакции присоединения в случае, когда весь мономер целиком становится частью образующейся макромолекулы. Таким образом, химическая формула каждого отдельно взятого звена полимера будет совпадать со структурой использованного мономера. Например, когда этилен полимеризуется в полиэтилен, каждая молекула этилена становится частью макромолекулы полиэтилена. Мономеры присоединяются к активному центру макромолекулы.



Как видно на схеме, мономер обладает двумя атомами углерода и четырьмя атомами водорода, простейшее звено полимерной цепи имеет ту же структуру, в отличие от продуктов реакций поликонденсации.

К реакциям поликонденсации относятся такие процессы полимеризации, вследствие которых часть молекулы мономера отбрасывается, что позволяет этой молекуле образовать химическую связь. Чаще всего в реакциях поликонденсации основному продукту сопутствуют такие продукты как вода или соляная кислота.

Типичным примером реакции поликонденсации является образование нейлона, в качестве продукта взаимодействия адипохлорида с гексаметилендиамином.



Как видно из схемы, атомы хлора и водорода отсоединяются от мономеров и образуют побочный продукт реакции – соляную кислоту. Так как конечная масса полимерной молекулы меньше чем суммарная масса мономеров, вступивших в химическое взаимодействие говорят, что масса полимера сократилась (condensed), отсюда название реакции – конденсация.

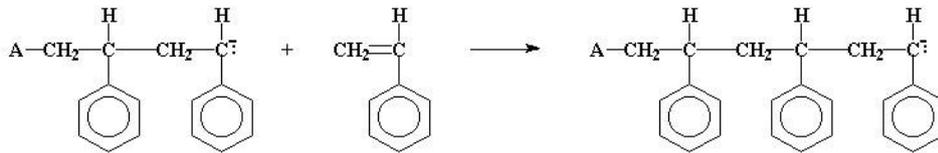
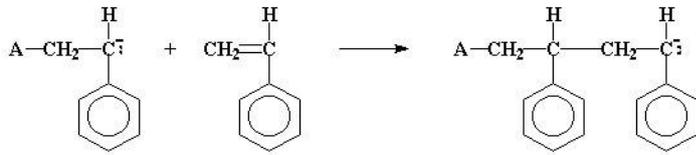
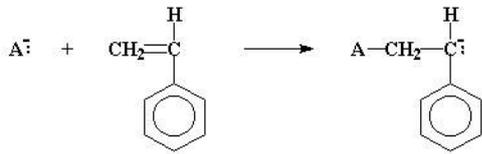
Цепная полимеризация и ступенчатая полимеризация

Второй важной группой рассматриваемого процесса являются реакции цепной и ступенчатой полимеризации.

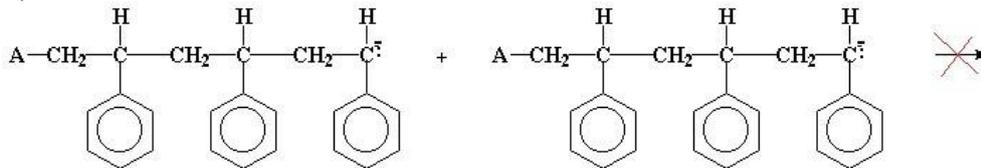
При цепном механизме реакций полимеризации, молекулы мономеров по одной присоединяются к растущей полимерной макромолекуле.

Рассмотрим механизм реакции цепной полимеризации на примере анионной полимеризации стирола:

А)



Б)



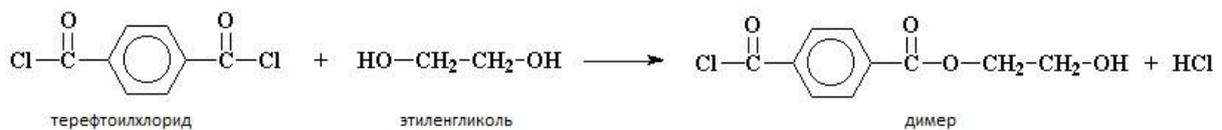
Как следует из схем реакции выше, в процессе полимеризации стирола, только мономеры стирола могут присоединяться (1) к растущей цепи полистирола. Две растущие цепи (2) не вступают во взаимодействие. Это основная особенность реакции цепной полимеризации, которая отличает данный процесс от ступенчатой полимеризации.

Ступенчатая полимеризация представляет из себя несколько более сложный процесс.

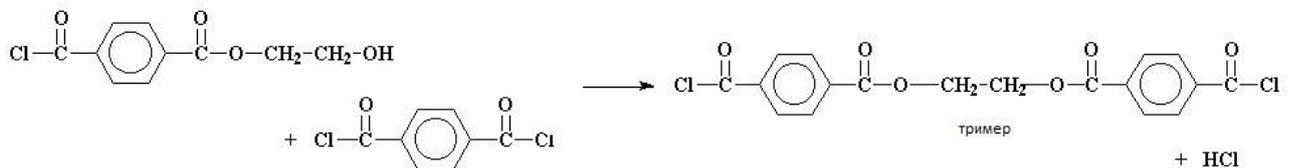
Рассмотрим процесс ступенчатой полимеризации на примере взаимодействия двух мономеров: терефталохлорида и этиленгликоля.

Взаимодействие этих двух компонентов приводит к образованию полиэфира, который называется полиэтилентерефталат.

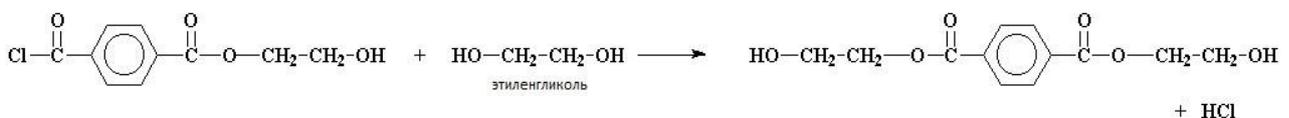
На первой стадии процесса две молекулы мономеров реагируют с образованием димера:



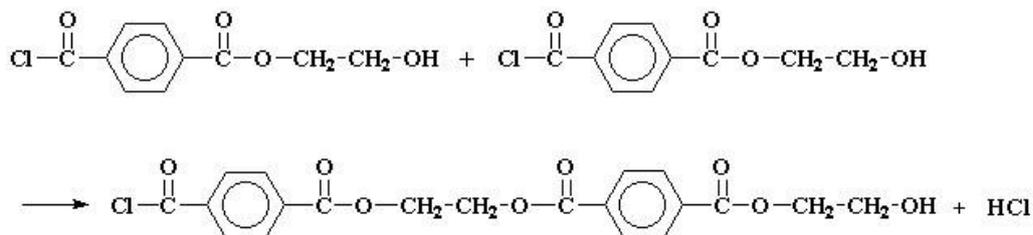
Далее процесс может пойти по одному из нескольких путей: третий мономер может присоединиться к димеру с образованием тримера, затем четвертый с образованием тетрамера и так далее.



В то же самое время, димер может прореагировать с еще одной молекулой этиленгликоля.



Или же димер может провзаимодействовать с другим димером с образованием тетрамера:

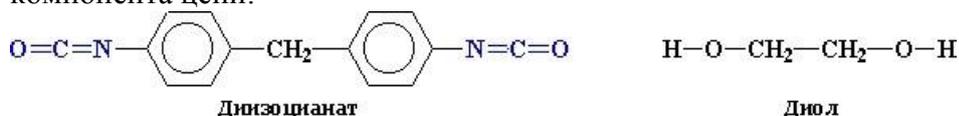


С ростом олигомерной цепи процесс усложняется – мономеры, димеры, тримеры, пентамеры и т.д. взаимодействуют друг с другом в случайном порядке до тех пор, пока олигомерная молекула не разрастается в большую полимерную макромолекулу и пока объемные, стерические, химические и прочие факторы не замедлят рост цепи.

Таким образом, главным отличием цепной полимеризации от ступенчатой является: в ступенчатом процессе растущие молекулы могут взаимодействовать друг с другом с образованием еще более длинных цепей. В цепном процессе, напротив, только лишь мономеры могут поочередно присоединяться к активному центру растущей макромолекулы.

Можно заметить, что приведенная выше реакция синтеза полиэтилтерефталата характеризуется выбросом небольшого количества соляной кислоты, что позволяет классифицировать ее также как реакцию поликонденсации. А приведенная в качестве примера цепной полимеризации реакция синтеза стирола, является также хорошим примером реакции полиприсоединения. Однако, сделать вывод, что все цепные реакции – реакции присоединения, а ступенчатые – реакции поликонденсации будет неверным. Хорошим примером ступенчатой реакции, при этом относящуюся к процессу полиприсоединения, может послужить процесс образования полиуретанов. Эту реакцию имеет смысл рассмотреть поподробнее.

В самом начале процесса получения полимерных уретанов реагируют два простейших компонента цепи:

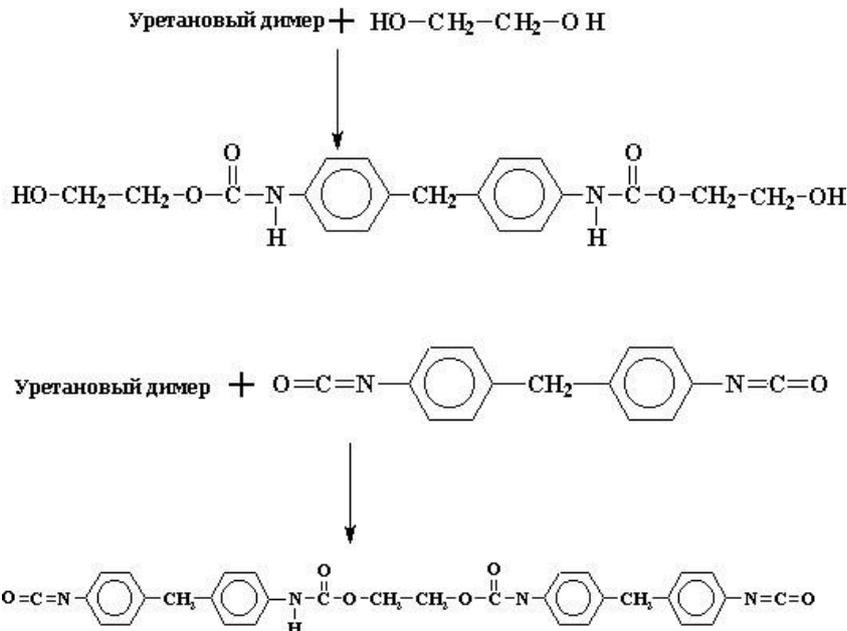


Вследствие взаимодействия этих компонентов получается димер:



Уретановый димер имеет две различные функциональные группы на своих концах – изоцианатную с одной и гидроксильную с другой. Это свойство позволяет димеру реагировать как с другими изоцианатами или спиртами с образованием тримера, так и с другими димерами, тримерами и более высокомолекулярными уретановыми олигомерами.

Два вида образующихся тримеров



Реакция продолжается до тех пор, пока растущая макромолекула не набирает достаточный молекулярный вес, чтобы быть классифицированной как полиуретан с общей формулой:



При внимательном рассмотрении структуры конечного продукта (полиуретана), структуры мономеров и схемы химического взаимодействия, можно сделать вывод, что структура мономера сохраняется при переходе в полимерное состояние, а также отсутствуют побочные второстепенные продукты. По этим признакам можно заключить, что данная реакция относится к реакциям полиприсоединения. А способность присоединять не только мономеры, но и тримеры и прочие олигомеры позволяют классифицировать химический процесс как ступенчатую полимеризационную реакцию.

Из всего вышесказанного можно сделать вывод: разделение реакций полимеризации на присоединение, конденсацию, ступенчатые и цепные реакции не случайно, и нельзя поставить знаки равенства между ними. Хорошим примером реакции присоединения, которая одновременно относится к реакциям ступенчатой полимеризации является реакция синтеза полиуретанов.

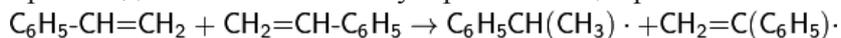
Иницирование

На данной стадии образуются первичные радикалы мономера. Для зарождения цепи используются как физические фотолиз, радиолиз, термолиз или химические (разложение радикальных инициаторов — пероксидов, гидропероксидов, азосоединений) методы. На первой стадии генерируются радикалы инициатора, которые присоединяются к молекуле мономера, образуя первичный мономерный радикал.

Термическое иницирование

Применяется редко. Оно наблюдается при полимеризации бутадиена при повышенных температурах, а также стирола и метилметакрилата, образующих сравнительно стабилизированные радикалы.

Скорость термической полимеризации прямо пропорциональна квадрату концентрации мономера. Она также зависит от температуры. Образование радикалов происходит за счёт бимолекулярного иницирования:

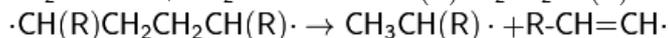
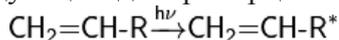


Фотоиницирование

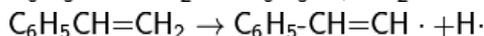
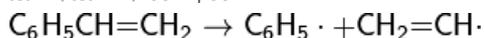
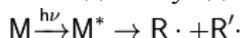
Сущность процесса фотоиницирования полимеризации без использования инициаторов или фотосенсибилизаторов заключается в облучении реакционной массы ультрафиолетовым излучением с определённой длиной волны, зависящей от того, разрыва какой двойной связи необходимо добиться. Так, при облучении аллилового эфира метакриловой кислоты можно добиться селективного разрыва метакрилатной двойной связи, не затрагивая аллильную двойную связь.

При этом возможны два процесса:

Возбуждение молекулы мономера при поглощении кванта света, столкновение с другой молекулой мономера и с определённой вероятностью образование бирадикала с последующим диспропорционированием на радикалы:

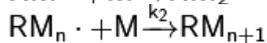


Распад возбуждённой молекулы мономера на свободные радикалы:



Рост цепи

Стадия роста цепи заключается в последовательном присоединении молекул мономера к растущему макрорадикалу:



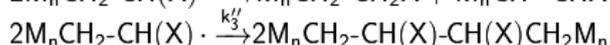
Скорость реакции роста цепи выражается формулой

$$v_2 = k_2[\text{M}][\text{M}_n\cdot]$$

При этом принимается, что константа k_2 не зависит от длины макрорадикала (это справедливо при $n > 3-5$). Величина k_2 зависит реакционной способности мономера и макрорадикала.

Обрыв цепи

Обрыв цепи в радикальной полимеризации заключается в бимолекулярном взаимодействии двух макрорадикалов. При этом могут протекать две реакции — диспропорционирования или рекомбинации. В первом случае один макрорадикал отщепляет от другого атом водорода, во втором оба радикала образуют одну молекулу:



Скорость реакции обрыва цепи определяется уравнением

$$v_3 = k_3[\text{M}\cdot]^2$$

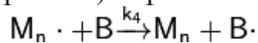
$$k_3 = k'_3 + k''_3$$

Ввиду квазистационарности процесса полимеризации реакция протекает на глубину 10 % и более с практически постоянной скоростью $v_1 = v_3$, при этом концентрация макрорадикалов определяется формулой:

$$[\text{M}\cdot] = \sqrt{\frac{2k_1f[\text{I}]}{k_3}}$$

Передача цепи

Стадия передачи цепи заключается в переносе активного центра макрорадикала на другую молекулу, присутствующую в растворе (мономер, полимер, инициатор, растворитель). При этом макромолекула теряет возможность дальнейшего роста:



Если образовавшийся новый радикал способен продолжать кинетическую цепь, то реакция полимеризации продолжается дальше с прежней скоростью. Если же новый радикал малоактивен, то либо скорость полимеризации замедляется, либо процесс останавливается. Это используется для ингибирования радикальной полимеризации.

В целом реакция передачи цепи приводит к образованию полимера с низкой степенью полимеризации. Передача цепи на макромолекулы приводит к образованию разветвлённых, сшитых и привитых полимеров.

Ионная полимеризация

Ионная полимеризация, как и радикальная, является разновидностью цепной полимеризации; поэтому, механизмы ионной полимеризации, как и радикальной, включают стадии инициирования, роста и обрыва цепей. В рамках этой общей схемы реакции ионной полимеризации имеют много специфических особенностей, отличающих их от радикальных процессов. Эти особенности можно свести к следующему:

1. Для инициирования процессов ионной полимеризации используют не инициаторы, катализаторы. Разница между ними в том, что фрагменты инициатора входят в состав полимера (в виде концевых групп, см. выше), а катализатор, естественно, не входит в состав продукта реакции.

2. Энергия активации процессов ионной полимеризации во многих случаях заметно ниже, чем радикальных процессах, что позволяет проводить эти процессы при обычных и даже минусовых температурах.

3. В то время, как реакции радикальной полимеризации проводят в разных системах – в блоке, растворе, эмульсии, суспензии – ионную полимеризацию, как правило, проводят в растворах. Ионные процессы, в отличие от радикальных, весьма чувствительны к природе растворителя – при изменении природы растворителя, например, его полярности, может измениться характер активных центров (допустим, происходит переход от ионных пар к свободным ионам). Вследствие этого значительно изменяются параметры процесса. Поэтому кинетические характеристики процессов ионной полимеризации более разнообразны и сложны, чем для радикальных процессов.

4. Обрыв цепи при реакциях ионной полимеризации, в отличие от радикальных, не может происходить при встрече двух «живых» цепей, т.к. эти цепи одноименно заряжены. Обрыв цепей здесь происходит при взаимодействии «живых» цепей с какими-либо другими частицами – либо присутствующими в реакционной смеси (катализатор, растворитель), либо специально добавленными. В целом ряде случаев обрыв цепи затруднен, а отдельных случаях просто не происходит, и после исчерпания мономера полученный полимер состоит из «живых» цепей. Если к такому полимеру добавить новую порцию мономера, полимеризация возобновляется, а если добавить другой мономер, образуется блок-сополимер; этот вариант весьма полезен.

5. Процессы ионной полимеризации в гораздо большей степени, чем радикальные, способствуют получению стереорегулярных полимеров; отдельные процессы позволяют получить полностью стереорегулярные полимеры; как уже упоминалось (стр. 6), такие полимеры обладают наиболее ценными свойствами.

6. Круг мономеров при реакциях ионной полимеризации несколько шире, чем при радикальной – по ионным механизмам полимеризуются не только винильные мономеры и диены, но и некоторые циклические мономеры.

В зависимости от характера активных центров ионная полимеризация подразделяется на катионную и анионную. В некоторых случаях при иницировании возникают ион-радикалы; однако, дальнейший рост цепи, как правило, протекает по ионным механизмам, поэтому эти процессы рассматриваются как ионные.

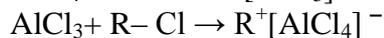
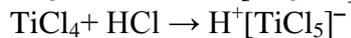
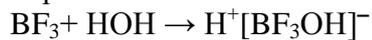
КАТИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

В этих процессах активный центр – катион. Чаще всего это карбокатион (катион карбения); такие центры возникают при полимеризации винильных мономеров. В некоторых случаях (при полимеризации циклических мономеров) возникают также оксониевые, сульфониевые) катионы.

По катионным механизмам полимеризуются: А. Винильные мономеры, содержащие при связи С=С электронодонорные заместители - изобутилен, алкилвиниловые эфиры. Причина понятна: донорные заместители стабилизируют катионы и облегчают их образование. Стирол также легко полимеризуется по катионному механизму, как и по анионному и радикальному – бензольное ядро стабилизирует и катионы и анионы и радикалы; вообще, стирол можно считать наиболее универсальным из широко применяемых мономеров. Б. Циклические мономеры, содержащие гетероатомы с неподеленными электронными парами (циклические простые эфиры, сульфиды и др.)

Есть несколько вариантов инициирования ионной полимеризации, которые можно разделить на чисто катионное и катион-радикальное. Чисто катионное инициирование в настоящее время является преобладающим вариантом.

Процессы с чисто катионным инициированием. Катализаторами этих процессов являются электронодефицитные частицы – кислоты Льюиса; они «отбирают» пару электронов у мономера, превращая его в катион. Кислоты Льюиса могут быть протонными (конц. H_2SO_4 , HClO_4), но значительно чаще используются апротонные кислоты Льюиса (BF_3 , AlCl_3 , TiCl_4 и др.). При использовании апротонных кислот Льюиса необходимо присутствие сокатализатора, обычно в малых количествах, часто следовых. В качестве сокатализаторов могут использоваться вода, протонные кислоты (HCl и др.), иногда галогенпроизводные. Наиболее вероятная гипотеза, объясняющая роль сокатализаторов – образование активного комплексного соединения из молекул катализатора и сокатализатора:



Именно это комплексное соединение иницирует катионную полимеризацию.

Поликонденсация

Реакции поликонденсации стали известны раньше реакций полимеризации: впервые такая реакция была осуществлена еще Гей-Люссаком и Пелузе в 1833 г. (нагреванием молочной кислоты). Первый полимерный материал, полученный синтетически (фенолформальдегидная смола бакелит, 1910 г.) был продуктом поликонденсации. В последнее время поликонденсация развивается опережающими темпами: каждые 10 лет производство поликонденсационных полимеров удваивается.

Важность поликонденсационных методов синтеза полимеров определяется тем, что:

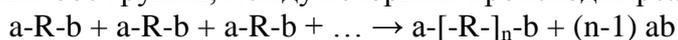
1). Реакции поликонденсации чрезвычайно многообразны, превосходя в этом отношении реакции полимеризации. Методами поликонденсации можно получить широчайший ассортимент полимеров и практически все типы полимерных материалов: пластики, эластомеры, волокна, клеи, покрытия; в частности, большинство синтетических волокон – продукты поликонденсации. Такие новые виды полимеров, как дендримеры, получают путем поликонденсации. 2). Поликонденсация – основной путь синтеза термостойких полимеров; в этом отношении она перспективнее полимеризации, т.к. ее продукты не подвергаются термической деполимеризации. 3). Поликонденсация – путь синтеза всех природных полимеров. В живом организме полимеризация не происходит; даже натуральный каучук синтезируется в растениях путем поликонденсации. Важнейшие биополимеры – белки и нуклеиновые кислоты – образуются в живых организмах путем матричной поликонденсации. Синтез этих полимеров *in vitro* – контролируемая поликонденсация – относится к наиболее тонким методам органического синтеза.

Напомним, что поликонденсация – частный случай реакций замещения: кроме полимера, образуется также низкомолекулярное соединение, а состав элементарных звеньев полимеров отличается от состава мономеров. Большинство реакций поликонденсации (но не все!) протекает путем взаимодействия функциональных групп мономеров; как правило,

реагируют друг с другом разные функциональные группы. Это взаимодействие протекает по тем же схемам и механизмам, что и в «низкомолекулярной» химии, но, естественно, молекула мономера содержит не менее двух функциональных групп. Если все молекулы мономеров содержат по две функциональные группы, способные вступать в реакцию, образуются линейные полимеры; такая поликонденсация называется линейной. Если хотя бы часть молекул мономера содержит три или более активных функциональных групп, то появляется возможность образования сшитых полимеров; в большинстве случаев при этом образуются полностью сшитые трехмерные структуры; в этих случаях поликонденсацию называют трехмерной.

В зависимости от количества и типа мономеров, используемых в конкретных реакциях, можно также выделить следующие типы поликонденсации (на примере линейной):

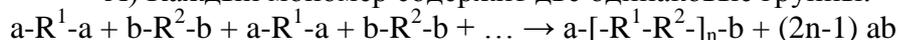
1) Гомополиконденсация – поликонденсация одного мономера, молекула которого содержит обе группы, между которыми происходит реакция:



(здесь a и b –отщепляющиеся части функциональных групп, например, при полиэтерификации это атом водорода гидроксигруппы и группа ОН карбоксильной группы)

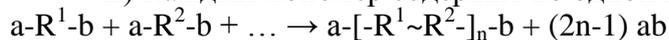
2) Гетерополиконденсация – совместная поликонденсация двух и более мономеров. Здесь возможны варианты:

А) Каждый мономер содержит две одинаковые группы:



В этом случае образуется чередующийся сополимер (чередование фрагментов R^1 и R^2).

Б) Каждый мономер содержит по одной группе разных типов:



В этом случае образуется сополимер с нерегулярным расположением фрагментов R^1 и R^2 (или большего числа фрагментов при сополиконденсации более двух мономеров), т.к. в ходе реакции возможно взаимодействие как между одинаковыми, так и между разными молекулами в любой последовательности. Конечный результат, однако, зависит от способа проведения поликонденсации:

а) Если поликонденсацию вести путем простого смешения мономеров («непрограммируемая» поликонденсация), то образуется статистический сополимер, ценность которого достаточно ограничена.

б) Если поликонденсацию вести по программе с использованием защиты «лишних» групп или использовать матричный синтез (когда программа синтеза «записана» на молекуле-матрице), то можно получить сополимер с заданной первичной структурой, когда порядок расположения одинаков для всех макромолекул, т.е. специфичен для данного полимера; полимеры этого типа монодисперсны. Именно так синтезируются белки и нуклеиновые кислоты – путем матричного синтеза *in vivo* или контролируемого нематричного синтеза *in vitro* [относительно недавно разработанная методика проведения полимеразной цепной реакции (ПЦР) позволяет осуществлять матричный синтез *in vitro*]. Нетрудно убедиться, что мономеры для этих синтезов – α -аминокислоты и нуклеотиды (или нуклеозидтрифосфаты) – можно представить как соединения типа R^1-b .

Схемы реакций поликонденсации значительно более разнообразны, чем схемы реакций полимеризации. Поэтому целесообразно выделить наиболее важные типы реакций поликонденсации, изучаемых и применяемых в настоящее время.

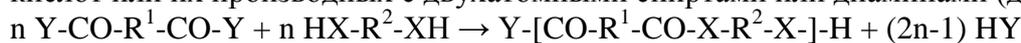
Типы реакций поликонденсации

1. Полиацилирование. Этот тип реакции – один из самых традиционных; он до сих пор используется наиболее широко и имеет, пожалуй, наибольшее число вариантов, модификаций и родственных процессов. Рост полимерной цепи здесь происходит путем повторяющихся реакций ацилирования (замещения атома водорода на ацильный фрагмент). В большинстве случаев одной из реагирующих функциональных групп является карбоксильная группа или ее производное, другой – гидроксильная или аминогруппа. Для линейной поликонденсации это может быть представлено общими схемами:

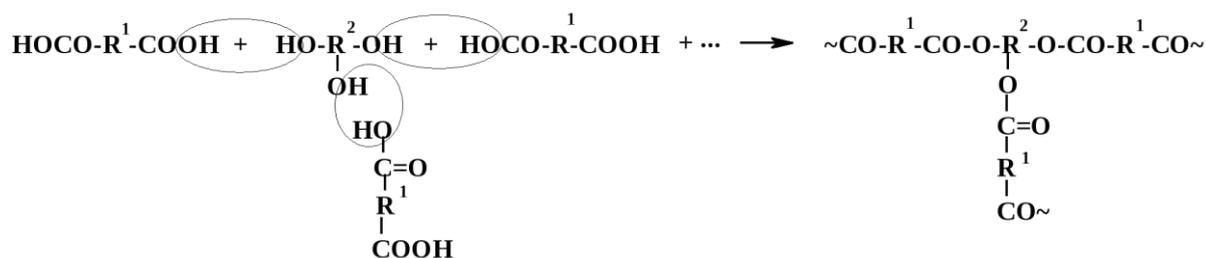
Гомополиконденсация – поликонденсация гидроксильных или аминокислот или их производных:



Гетерополиконденсация – совместная поликонденсация двухосновных карбоновых кислот или их производных с двухатомными спиртами или диаминами (дигидразинами):



В обоих вариантах Y=OH (карбоновые кислоты), OR (сложные эфиры), OC(=O)R (ангидриды), Cl (хлорангидриды); X= O (спирты или фенолы), NH, NR (амины), NH-NH₂ (гидразины). В качестве побочных низкомолекулярных продуктов выделяются вода, спирт

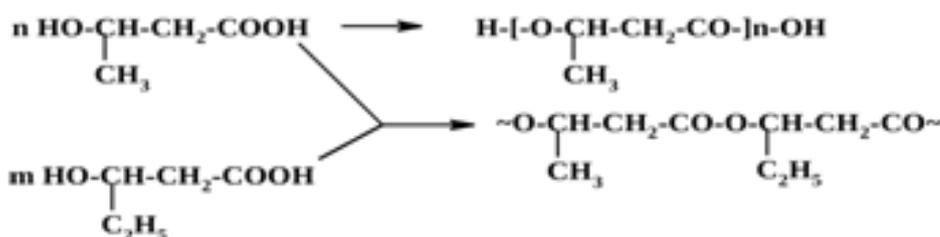


ты,
карб
онов
ые
кисл
оты,
хлор
овод

оруд.

При использовании три- или более карбоновых кислот (например, лимонной) и (или) трех- или более атомных спиртов (глицерин, пентаэритрит и др.) и полиаминов поликонденсация может стать трехмерной:

Продуктами поликонденсации являются сложные полиэфиры (X=O), полиамиды (X=NH,NR) или полигидразиды. Разнообразные полиэфиры и полиамиды производятся промышленностью в больших количествах и используются в самых разнообразных областях техники; достаточно сказать о полиэфирных и полиамидных волокнах.



Интересным

примером биосинтеза относительно простых полиэфиров является микробиологический синтез полигидроксиалканоев – формально продуктов гомополиконденсации 3-гидроксипентановой (3-гидроксипентановой) кислоты и сополиконденсации 3-гидроксипентановой и 3-гидроксибутановой (3-гидроксибутановой) кислот:

В качестве исходных материалов для синтеза бактерии используют этанол, глюкозу, а некоторые бактерии могут использовать продукты термолитизации отходов полистирола. Полигидроксиалканоев используются как упаковочные материалы. Их главное достоинство – они разлагаются в почве (подвергаются биодegradации) и, следовательно, практически не загрязняют окружающую среду.

По схеме линейного полиацилирования идет и синтез пептидных цепей белков, в частности при трансляции на рибосомах (показана схема удлинения полипептидной цепи на одно звено):



(RNA-OH – транспортная РНК; во фрагменте CO-ORNA она связана с аминокислотой сложноэфирной связью).

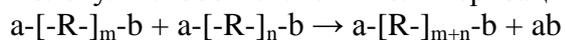
Закономерности проведения поликонденсации

Ступенчатый характер полимеризации. Все реакции поликонденсации протекают по ступенчатому механизму, который уже рассматривался в разделе «Ступенчатая полимеризация». Формирование макромолекулы протекает путем повторяющихся реакций конденсации, причем на любой стадии формирования образуются обычные молекулы, не содержащие активных центров. При этом молекулы любой величины содержат активные функциональные группы (при линейной поликонденсации – концевые, при трехмерной –

также и не концевые) и сохраняют возможность дальнейшего вступления в реакции конденсации с увеличением макромолекулы.

Формирование цепи при линейной поликонденсации может протекать по трем схемам:

1. В реакцию конденсации могут вступать присутствующие в реакционной смеси молекулы любой степени полимеризации, т.е. в общем случае реагируют -мер и n-мер:



$m, n = 1, 2, 3 \dots$

Естественно, в результате такой единичной реакции цепь увеличивается на различное количество звеньев. По этой схеме протекает формирование макромолекулярных цепей практически всех синтетических полимеров при обычной (непрограммируемой) поликонденсации.

Для программируемой поликонденсации, в частности, при матричном синтезе нуклеиновых кислот и белков реализуются две другие схемы:

2. В каждой реакции конденсации участвует растущая цепь и молекула мономера; в результате единичной реакции цепь увеличивается на одно звено. Иногда такую схему называют «линейной». Чисто формально эта схема напоминает рост цепи при цепной полимеризации, однако это не цепной, а типично ступенчатый механизм. По «линейной» схеме протекает биосинтез многих биополимеров. Один пример – синтез натурального каучука и гуттаперчи – был приведен выше (стр. 63). По этой же схеме проходят матричные синтезы нуклеиновых кислот (репликация на «ведущей» цепи ДНК и транскрипция) и белков (трансляция). Из чисто синтетических реакций по этой схеме происходит ступенчатая полимеризация циклических мономеров (стр. 50).

3. Известны примеры «гибридной» схемы, когда отдельные участки полимерной цепи синтезируются по «линейной» схеме, а затем эти участки «сшиваются». Такую схему иногда называют «конвергентной» или «блочной». По такой схеме идет репликация на одной из двух цепей ДНК – «отстающей». По этой же схеме в ряде случаев проводят лабораторный (программируемый) синтез полипептидов и полинуклеотидов.

Рассмотрим обычную непрограммируемую поликонденсацию (при которой формирование цепи идет по варианту 1). Вначале рассмотрим как меняется реакционная система по мере увеличения глубины процесса.

Уже сама схема формирования полимерных цепей приводит к выводу, что характер изменения реакционной системы в ходе реакции здесь резко отличается от случая цепной полимеризации:

А. Если при цепной полимеризации сразу образуются большие макромолекулы, то при поликонденсации рост макромолекул происходит постепенно; скорость формирования макромолекул здесь на несколько порядков ниже; молекулярная масса продукта поликонденсации растет по мере увеличения глубины процесса.

Б. Если при цепной полимеризации количество мономера постепенно уменьшается по мере протекания процесса, то при поликонденсации основная масса мономера исчезает уже при малых глубинах процесса: его молекулы объединяются вначале в олигомерные продукты (димеры, тримеры и т. д.), а затем происходит дальнейшее укрупнение молекулы за счет взаимодействия их между собой (а также с оставшимися молекулами мономера). Чисто механическая аналогия такого хода поликонденсации – образование сначала очень маленьких капелек жидкости, а затем постепенное их слияние во все более крупные капли. Поэтому при поликонденсации под глубиной процесса понимают не степень конверсии мономера (как при цепной полимеризации), а долю (или процент) прореагировавших функциональных групп.

В. Если при цепной полимеризации «мертвый» полимер обычно «выключается» из процесса синтеза [за исключением «оживающих» полимеров, полученных при иницировании инициаторами, то при поликонденсации любая молекула независимо от ее величины может реагировать дальше, т.к. содержит активные функциональные группы.

Может показаться, что логическим финалом поликонденсации должно быть сшивание всех цепей в одну гигантскую «супермолекулу». В случае трехмерной поликонденсации так обычно и происходит; в случае линейной поликонденсации этого не происходит никогда.

Действительно, для сшивания всех цепей при линейной поликонденсации необходимо, чтобы прореагировали все функциональные группы (кроме двух, которые стали бы концевыми в этой супермолекуле).

Способы проведения поликонденсации

Как и для полимеризации, используется несколько практических способов поликонденсации, довольно существенно отличающихся друг от друга.

1. Поликонденсация в расплаве. Так проводят линейную равновесную поликонденсацию – как правило, получение полиэфиров и полиамидов взаимодействием дикарбоновых кислот или их эфиров с двухатомными спиртами или диаминами. Поликонденсацию проводят при 200-280°C; при получении полиэфиров и полиамидов исходные мономеры и полимеры устойчивы при этих температурах. Реакции проводят в атмосфере инертного газа для предотвращения побочных реакций (см. выше); ближе к концу процесса создают вакуум для возможно более полного удаления низкомолекулярных продуктов. Полимер получают в виде расплавленной массы, т.е. в вязкотекучем (пластическом) состоянии; в таком состоянии его выдавливают из реактора и после охлаждения измельчают. Способ довольно прост, т.к. отсутствие растворителя заметно упрощает процесс; он позволяет с достаточной скоростью получать полимеры из сравнительно мало реакционноспособных мономеров; если возможна конкуренция со стороны реакций циклизации, максимально высокая концентрация мономеров благоприятствует межмолекулярным взаимодействиям, т.е. поликонденсации. Проблемы отвода тепла здесь стоят не столь остро, как при полимеризации в блоке (см. выше), т.к. реакции равновесной поликонденсации менее экзотермичны, чем реакции полимеризации винильных мономеров. Однако этим способом нельзя получать высокоплавкие или недостаточно термически стабильные полимеры. Тем не менее, поликонденсация в расплаве пока остается основным промышленным способом получения полиэфиров и полиамидов.

2. Поликонденсация в растворе. Этот вариант редко используется для проведения равновесной поликонденсации; в частности, так получают некоторые полиэферы с относительно небольшой молекулярной массой из дикарбоновых кислот и двухатомных спиртов. Напротив, для проведения неравновесной поликонденсации этот вариант применяется все более широко. Например, в растворе получают полиэферы и полиамиды с использованием хлорангидридов и ангидридов ди- и поликарбоновых кислот. При этом способе реакции можно проводить при гораздо более низких температурах (обычно не выше 70°C). В качестве примера можно привести получение форполимеров при синтезе полиимидов (стр. 62). В качестве растворителей используют достаточно инертные растворители, например ароматические углеводороды, а в ряде случаев – «активные» растворители, такие, как диметилформамид (ДМФА) или диметилсульфоксид (ДМСО), в которых ряд реакций идет с заметно более высокими скоростями. В некоторых случаях полученные растворы полимеров могут непосредственно использоваться, например, для нанесения покрытий. Недостаток способа – необходимость работы с растворителями, многие из которых не безвредны, во многих случаях растворитель необходимо удалять и регенерировать. Кроме того, если возможна конкуренция поликонденсации и внутримолекулярной циклизации, уменьшение концентрации мономера способствует циклизации.

3. Поликонденсация на границе раздела несмешивающихся жидких фаз (межфазная поликонденсация). В этом способе также используют растворители, но поликонденсация происходит не в растворе, а на границе раздела между не смешивающимися растворителями. По этому варианту проводят поликонденсацию хлорангидридов дикарбоновых кислот с двухатомными спиртами (или фенолятами) и диаминами. Диамин или двухатомный спирт (или бис-фенолят) растворяют в воде; дихлорангидрид – в растворителе, не смешивающемся с водой (хлороформе, четыреххлористом углероде, бензоле). При смешивании этих растворов на границе раздела происходит чрезвычайно быстрая реакция, и практически мгновенно образуется полимер. Если растворы быстро перемешивать так, чтобы образовалась эмульсия, полимер выпадает в виде порошка. Если вести смешивание в других режимах, полимер образуется в виде нити или пленки, которые можно непрерывно удалять с поверхности раздела.

Наиболее важные особенности межфазной поликонденсации:

А. Чрезвычайно высокие скорости реакций. Возможно, это связано с ориентацией молекул мономеров на границе раздела фаз (см. похожий способ полимеризации в мономолекулярных слоях, стр. 58).

Б. Весьма высокая молекулярная масса образующихся полимеров. Это обусловлено тем, что из-за весьма высокой скорости взаимодействия реакция контролируется скоростью диффузии мономеров из растворов к границе раздела. Вследствие этого:

а) Молекулы разных мономеров, попадающие путем диффузии на границу раздела фаз, имеют малые шансы встретиться друг с другом и начать формирование новой полимерной цепи – для этого одному из них надо «проскочить» через слой полимера; на этом пути мономер, как правило «перехватывается» концевой группой полимерной цепи и наращивает эту цепь. Таким образом, число одновременно формирующихся полимерных цепей ограничено, зато резко увеличена их длина.

б) При межфазной поликонденсации теряет силу требование эквивалентности функциональных групп, т.к. ни одна из групп не может быть исчерпана – они непрерывно поступают в зону реакции путем диффузии «извне» – из растворов.

Способ межфазной поликонденсации позволяет получать полиэферы, полиамиды (в частности, ароматические), полиуретаны и полимочевины. Реакции проходят при обычных температурах; высокие скорости процессов, высокая молекулярная масса полимеров возможность непрерывного проведения процессов составляют преимущества метода. Недостатки – необходимость работы с органическими растворителями, необходимость их регенерации, а также значительная полидисперсность полимеров и их невысокая чистота.

Раздел 2. Технология получения полимеров по цепным реакциям

Полипропилен



Получают полимеризацией ненасыщенного углеводорода - пропилена. Процесс полимеризации пропилена осуществляют в присутствии металлоорганических соединений и хлорида металлов переменной валентности. Исходным сырьем производства полипропилена служит пропилен, выделяемый из пропанпропиленовой фракции нефтекрекинга и пиролиза нефтяных углеводородов. Наличие в пропилене насыщенных углеводородов этана и пропана не влияет на процесс образования полимера. На этом основано использование пропанпропиленовой фракции, содержащей 30% пропилена и 70 % пропана. Технологический процесс такого производства впервые разработан и применяется в нашей стране.

В промышленности полипропилен получают полимеризацией пропилена в растворителе (бензине, гептане, уайт-спирите) при давлении 1-14 МПа и температуре 65-70°C периодическим и непрерывным метода атмосфере азота, так как активность комплексного катализатора $\text{Al}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_3 + \text{TiCl}_3$ снижается в присутствии кислорода воздуха и влаги.

В зависимости от условий проведения процесса полимеризации пропилена получают полимеры различного строения и свойств. Различают три типа полипропилена: изотактическая, синдиотактическая, атактическая.

Стереизомеры полипропилена отличаются по механическим, физическим и химическим свойствам. Атактический полипропилен — каучукоподобный материал с температурой плавления около 80 °С, плотностью 850 кг/ куб.м., хорошо растворим в диэтиловом эфире. Изотактический пропилен твердый продукт, имеет плотность 910 кг/м³ и высокую температуру плавления 165-170 град., плохо растворим в органических растворителях, стоек к химическим реагентам. Свойства изотактического полипропилена:

Плотность 900-910 кг/куб.м.

Предел прочности, МПа

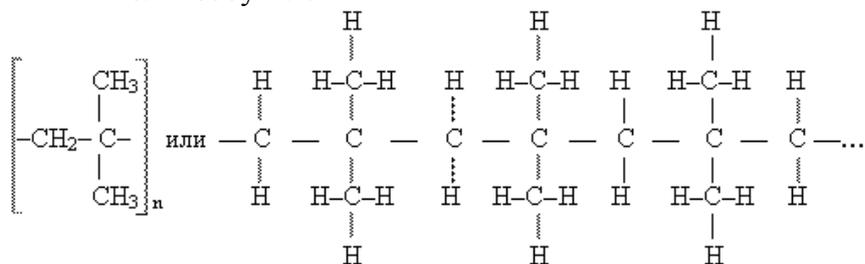
При растяжении 25-40

При изгибе 80-120

Твердость по Бринеллю, МПа 59-64

Полипропилен устойчив к действию кислот и оснований, воды, минеральных и растительных масел. Под действием солнечного света полипропилен стареет, поэтому в него вводят стабилизаторы аминного типа (дифениламин) или сажу. По морозостойкости полипропилен уступает полиэтилену. Из полипропилена изготавливают прочные, прозрачные пленки, волокна, а также пенопласты.

Полиизобутилен



Получают полимеризацией изобутилена, который выделяют из проди пиролиза и крекинга нефти. Полиизобутилен, имеющий молекулярную массу ниже 50000, является вязкой жидкостью и применяется для загустевания смазочных масел и изготовления консистентных смазок. Наиболее широкое применение находит высокомолекулярный полиизобутилен ($M=200\ 000$), представляющий собой высокоэластичный продукт. Процесс полимеризации изобутилена ведут при температуре $-80\ ^\circ\text{C}$, так как при повышении температуры ускоряется реакция передачи цепи, приводящая к снижению молекулярной массы полимера.

При полимеризации изобутилена выделяется около 42 кДж/моль пла, которое отводится из реакционной массы добавлением в HCl хладагента - жидкого этилена (кип. = $-104\ ^\circ\text{C}$), при испарении которого отводится тепло реакции. Молекулярная масса получаемого полиизобутилена зависит от температуры процесса, природы и количества катализатора и концентрации изобутилена в растворителе (жидком этилене). Высокомолекулярный полиизобутилен получают по катионному механизму в присутствии трехфтористого бора.

Полимеризация изобутилена осуществляется в непрерывно действующем полимеризаторе, представляющем собой металлический газонепроницаемый короб, в котором движется бесконечная лента, натянутая на два барабана.

На ленту полимеризатора подается смесь равных объемов изобутилена и этилена, причем первый вытекает из змеевика мерника, а второй из его корпуса; обе жидкости смешиваются в трубопроводе. Одновременно из другого трубопровода на ленту полимеризатора поступает жидкий этилен, в котором растворен трехфтористый бор (0,3% от массы изобутилена). При смешении жидкостей процесс полимеризации совершается в течение нескольких секунд и на ленте образуется слой полиизобутилена толщиной около 20-30 мм.

В обычном состоянии полиизобутилен имеет аморфную структуру, при растяжении он легко кристаллизуется, давая четкую рентгенограмму ориентированных кристаллитов. Кристаллическая фаза сохраняется лишь в растянутом полимере и переходит опять в аморфную при сокращении образца.

В отличие от каучуков полиизобутилен не способен к реакции вулканизации («сшивке» макромолекул). Он обладает рядом ценных свойств: также легок как и полиэтилен, водостоек и устойчив к агрессивным средам. При нормальной температуре на него не действуют кислоты, щелочи, соли галоидов, а также низшие сирты, кетоны, сложные эфиры и другие полярные растворители. Сравнительно легко растворяется в нефтяных ароматических углеводородах (бензоле, толуоле и т. п.), сероуглероде, хлорированных углеводородах, минеральных маслах, набухает в жирах и растительных маслах. Высокая эластичность и морозостойкость (в сравнении с полиэтиленом) может быть объяснена действием металльных замещающих групп, в присутствии которых увеличиваются расстояния между макромолекулами и поэтому ослабляется их взаимодействие.

Полиизобутилен устойчив к кислороду в рассеянном свете и при нормальной температуре, но нестабилен в присутствии кислорода на солнечном свете и при ультрафиолетовом облучении. При повышенной температуре легко окисляется азотной

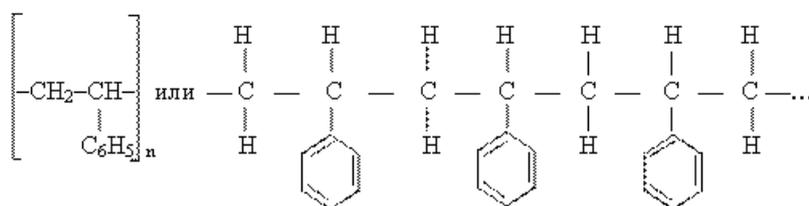
кислотой и другими окислителями. При температуре 110-130°C кислород воздуха окисляет полимер, что сопровождается деструкцией молекул. Нагревание до 100°C придает полиизобутилену пластичность, он легко формируется при 180-200 °С, а при 350-400 °С разлагается с образованием маслянистых и газообразных продуктов.

Свойства полиизобутилена зависят от его молекулярной массы и для полиизобутилена молекулярной массы 200 000 - 250 000:

Плотность, кг/м ³	910-930
Предел прочности при растяжении, МПа.....	2,0-4,5
Морозостойкость, °С.....	50
Водопоглощение, %	0,05

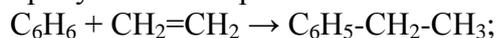
Полиизобутилен обладает хорошей водостойкостью, стойкостью к агрессивным средам, высокой эластичностью и морозостойкостью. Он легко растворим в ароматических углеводородах (бензол, толуол), сероуглероде, хлорированных углеводородах, минеральных маслах, набухает в жирах и растительных маслах. Из полиизобутилена получают различные пленочные материалы, замазки и клеи.

Полистирол



Получают полимеризацией стирола по свободному радикальному или ионному механизму. По первому способу получают полистирол атактического строения аморфной структуры, по второму - в зависимости от типа катализатора - аморфный или кристаллический (изотактический) полимер.

Промышленный способ получения стирола — каталитическое дегидрирование этилбензола ($C_6H_5-CH_2-CH_3$), который получают алкилированием бензола этиленом в присутствии хлористого алюминия или фосфорной кислоты:



Полистирол получают главным образом свободной радикальной полимеризацией стирола блочным, эмульсионным и суспензионным способами. Полимеризация в растворе используется редко, т.к. полимер трудно выделять из раствора и он имеет невысокую молекулярную массу.

Блочный полистирол. [Полимеризация стирола в массе (блоке) проводится периодическим или непрерывным способами, в две стадии. На первой стадии получают сиропобразный раствор полимера в мономере (форполимер), который содержит 35% полистирола. Процесс на этом этапе проводят при интенсивном перемешивании и постоянном теплоотводе. На конечной стадии форполимер переводится в формы небольшой емкости для контроля и регулирования процесса полимеризации.

Для получения полистирола высокой степени чистоты полимеризацию мономера выполняют при термическом иницировании без введения специальных инициаторов. В интервале рабочих температур 110-150 °С молекулярная масса полистирола зависит только от температуры и не зависит от степени конверсии мономера.

В производстве полистирола блочным методом в нашей стране наибольшее распространение нашел интенсифицированный способ. По этому способу полимеризация стирола ведется последовательно в двух реакторах с перемешивающим устройством, а завершается в аппарате колонного типа, представляющем собой реактор «идеального» вытеснения.

Очищенный от влаги стирол подается в форполимеризатор и подвергается полимеризации при температуре 120 град. и остаточном давлении 0,03 МПа до 45-50%-ной

конверсии. Далее полимеризация продолжается при температуре 125°C и остаточном давлении 0,03 МПа до 70-80%-ной конверсии. Затем полистирол насосом подается в полимеризационную колонну, в которой проходит окончательная полимеризация стирола до 95%-ной конверсии при температурах в царгах от 125 до 200 °С. Во избежание окисления стирола кислородом воздуха в колонну подается азот. Из полимеризационной колонны расплав полистирола по обогреваемой трубе подается в экструдер, где происходит удаление мономера, и его содержание снижается с 5 до 0,5%.

Суспензионный полистирол. Суспензионный метод по некоторым признакам напоминает блочный метод, но обладает рядом преимуществ, в частности, позволяет управлять тепловым процессом. Полистирол, полученный суспензионным методом, имеет большую молекулярную массу, меньшее молекулярно-массовое распределение и большую ударную прочность и теплостойкость.

Суспензионная полимеризация стирола проводится в водной среде в присутствии инициаторов: пероксида бензоила, гидропероксида кумола, динитрила азо-бис-изомасляной кислоты и др., которые не растворимы в воде, а растворимы в мономере. Для стабилизации дисперсии, образовавшейся при перемешивании реакционной массы, в нее вводят стабилизаторы. Это растворимые в воде полимеры (поливиниловый спирт, сополимер метакриловой кислоты и метилметакрилата, желатин, карбоксиметилцеллюлоза) и нерастворимые в воде неорганические соединения, образующие тонкодисперсные взвеси (гидроокиси металлов, каолин, фосфаты, карбонаты)

Процесс полимеризации в суспензии протекает как бы в объеме малых блоков, и полимер после прекращения перемешивания оседает на дне реактора. Полученный полистирол легко отделяется от водной фазы центрифугированием или фильтрованием. В промышленности суспензионную полимеризацию стирола осуществляют периодическим методом. Технологический процесс заключается в приготовлении раствора стабилизатора в воде, инициатора в стироле, смешении растворов в реакторе и полимеризации в течение 12-15 ч при температуре 85-120 °С. После окончания процесса полимеризации реакционная масса охлаждается до 40-50 град., затем отжимается и промывается в винтовой центрифуге. Промытый дистиллированной водой полистирол в виде бисера поступает в сушилку, где высушивается до влажности 0,2 %.

Эмульсионный метод полимеризации стирола является широко распространенным в промышленности. Здесь в качестве дисперсионной среды используется вода. Эмульгаторами при полимеризации стирола служат соли жирных кислот (мыла), соли сульфокислот высококипящих парафиновых углеводородов, сульфокислоты высших спиртов жирного ряда. Эмульгаторы вводят в количестве 1,5-3,0% от массы стирола.

Инициаторами эмульсионной полимеризации являются водорастворимые перикиси: пероксид водорода, персульфат калия и аммония, гидропероксид кумола. На процесс полимеризации оказывает влияние рН среды. Повышение кислотности ускоряет разложение инициатора, что приводит к увеличению скорости реакции и снижению молекулярной массы полимера. Эмульсионная полимеризация стирола может вестись как периодическим, так и непрерывным методом. Наиболее распространен в промышленности периодический метод.

Технологический процесс производства эмульсионного полистирола включает очистку мономера от инициатора, растворение инициатора и эмульгатора, полимеризацию стирола, коагуляцию (осаждение) полистирола, промывку, центрифугирование и сушку полимера. В реактор вводится вода и эмульгатор, после 20-30 мин перемешивания при температуре 50°C подают очищенный от гидрохинона стирол и перемешивание продолжают еще 15-20 мин, а затем добавляют раствор инициатора (персульфата калия или надсерноокислый калий). Реакционная масса при постоянном перемешивании нагревается до 70 °С, путем подачи в рубашку реактора пара и выдерживается 1,5-2 ч. Затем за счет тепла реакции, температура смеси поднимается до 90-95 °С и выдерживается 2-3 ч. Процесс заканчивается при содержании мономера не более 0,5%.

Осаждение полистирола из высокодисперсной стойкой эмульсии производят понижением рН среды до 5,5-6,5 соляной, серной кислотой или серноокислым алюминием, алюмокалиевыми квасцами. Выгнавший полистирол промывают водой, центрифугируют и сушат.

Полистирол представляет собой твердый аморфный полимер с молекулярной массой от 50 000 до 300 000. Полистирол бесцветен, хл, физиологически безвреден, горит коптящим пламенем.

Основные свойства полистирола:

Плотность, кг/м³..... 1040-1080

Удельная теплоемкость, Дж/кг·К 123,4

Водопоглощение за 24 ч, %.....0,04

Предел прочности, МПа:

при растяжении..... 35-60

при изгибе 55-130

при сжатии..... 80-110

Твердость по Бринеллю, МПа 140-160

Полистирол является хорошим диэлектриком, обладает хорошей кислото- и щелочестойкостью, стоек к спиртам и солям. Недостатком полистирола являются низкие теплостойкость, ударная прочность и склонность к старению. Полистирол легко перерабатывается в изделия методами, применяемыми для термопластов. Из него получают методом экструзии пленки и волокна, которые можно упрочнять ориентированием. Полистирол используется как электроизоляционный и конструкционный материал в высокочастотной технике, в промышленности стройматериалов (панели, облицованные плитки, дверные ручки).

Стирол применяют для пропитки древесины с последующей ее полимеризацией для придания древесине прочности и гидрофобности. За рубежом пенополистирол используют в производстве каркасов кресел и других изделий, а также как теплоизоляционный материал в строительной технике, железнодорожных вагонах и холодильниках.

Модифицированный полистирол

Модификация полистирола производится совмещением с синтетическими каучуками, сополимеризацией с другими мономерами, полимеризацией производных стирола.

Повышенная хрупкость невысокая ударная прочность ограничивает применение полистирола в изделиях, подвергаемых нагрузкам при эксплуатации. Ударопрочный полистирол получают совмещением (блок-сополимеризацией) его с синтетическими каучуками. Совмещение можно проводить смешением суспензионного полистирола с каучуками в смесителях при 180-190°С в течение 10 мин и последующем экструдировании при 180-230°. Полистирол, модифицированный акрилонитрилбутадиеновым каучуком, обладает не только повышенной ударопрочностью, но и повышенной стойкостью к маслам и растворителям.

Сополимеры стирола с акрилонитрилом получают в растворе, эмульсии, но главным образом в суспензии. Сополимеры стирола с акрилонитрилом (САН) содержат последний от 10 до 30 % и обладают повышенной теплостойкостью, ударной прочностью и стойкостью к старению. Производят трехкомпонентный сополимер стирола с акрилонитрилом и метилметакрилатом. Такой сополимер имеет лучшую химическую стойкость и светостойкость и может быть использован для получения пленок и лака.

Полимеры и сополимеры стирола (полистирол, ударопрочный полистирол, АБС-пластик, пенополистирол) – наиболее распространенные пластмассы. В мебельной промышленности в основном применяют ударопрочный полистирол (УПС), АБС-пластик, пенополистирол (ППС).

Полистирол $[-CH_2-CH(C_6H_5)-]_n$ – продукт полимеризации стирола $[CH_2=CH(C_6H_5)]$. Он представляет собой аморфный полимер с молекулярной массой 50 000...200 000. полистирол устойчив к действию химических реагентов, физиологически безвреден, но обладает относительно высокой склонностью к старению, невысокими теплостойкостью и ударной прочностью. Поэтому в мебельном производстве монолитный полистирол практически не применяется.

Ударопрочный полистирол - один из основных конструкционных материалов. Представляет собой смесь полистирола с синтетическим каучуком. Обладает относительно высокими твердостью, прочностью к ударным нагрузкам и сопротивлением на разрыв. Стоек

к действию повышенной и отрицательной температуры в интервале от +65 до -40°C. Применяется для изготовления ящиков, погонажных элементов, крепежной фурнитуры и т.д.

АБС-пластики - тройные сополимеры на основе акрилонитрила, бутадиена и стирола. Тройные сополимеры имеют высокую поверхностную твердость, стойкость к истиранию и химическим воздействиям, низкую деформацию под постоянной нагрузкой, малый коэффициент термического расширения. Благодаря этим свойствам форма и размеры изделий мебели из АБС-пластиков не изменяются длительное время.

В России выпускается несколько марок АБС-пластиков. Для мебельной промышленности наибольший интерес представляют АБС-1 и АБС-2. АБС-1 обладает наибольшей жесткостью, твердостью и наименьшей ползучестью. Рекомендуется в основном для изготовления несущих - элементов стульев, опор мебели и т.д. АБС-2 характеризуется высоким показателем текучести и способностью к металлизации. Целесообразен для изготовления крупногабаритных деталей, стульев, детской мебели, фурнитуры, подлежащей металлизации и т.д.

Пенополистирол (суспензионный вспенивающийся - ПСВ) - продукт суспензионной полимеризации стирола в присутствии порообразователя изопентана. Представляет собой пенопласт, состоящий из ячеек, заполненных воздухом. Пенополистирол обладает относительно высокими механической прочностью и твердостью поверхности при низкой кажущейся плотности (35 кг/куб. см), применяется для изготовления каркасов кресел, декоративных элементов.

Техника безопасности при производстве полимеров непредельных углеводородов

Получение полимеров непредельных углеводородов относится к категории пожароопасных и взрывоопасных (категория А). Этилен, пропилен, стирол, различные побочные вещества и примеси, а также инициаторы и катализаторы полимеризации являются горючими и взрывоопасными веществами.

При производстве полиэтилена высокого давления возникает опасность взрыва этилена в реакторе (высокое давление и температура), поэтому аппараты устанавливают в специальных закрытых кабинах, оборудуют их автоблокирующими устройствами, обеспечивающими сброс газа при повышении давления сверх нормы. Управление процессом полностью автоматизировано. В производстве полиэтилена и полипропилена при низком давлении большую опасность представляют катализаторы полимеризации – алюминий - органические соединения, воспламеняющиеся при соприкосновении с воздухом и взрывающиеся при контакте с водой и кислотами. Даже растворы таких катализаторов при попадании на кожу вызывают ожоги.

Порошкообразные полимеры образуют в воздухе взрывоопасные смеси. Образование аэрозолей влечет к возникновению статического электричества и возможности искрообразования. Электрооборудование должно быть взрывобезопасным. Насосы, трубопроводы и прочее оборудование следует заземлять. Для защиты окружающей среды все вентиляционные выбросы необходимо очищать, сточные воды при отмывке ПЭ, ПП, ПС от остатков катализаторов и продуктов его распада - подвергать нейтрализации и тщательной очистке на специальных очистных сооружениях.

Полимеры непредельных углеводородов

По валовому производству полимеры этого класса среди других полимеров занимают первое место, что объясняется доступностью и низкой стоимостью сырьевой базы, соответствующими физико-механическими свойствами, простотой переработки в изделия общепринятыми методами. К этому классу полимеров относят полиэтилен, полипропилен, полиизобутилен, полистирол, а также их сополимеры.

Полиэтилен

(-CH₂-CH₂-) - это карбоцепной полимер, получаемый полимеризацией этилена. Полиэтилен получают: 1) полимеризацией этилена при давлении 100-350 МПа в присутствии небольших количеств кислорода в качестве катализатора; 2) полимеризацией этилена при низком давлении (0,05-0,6 МПа) с использованием комплексных металлоорганических катализаторов; 3) полимеризацией этилена при среднем давлении (3,5-7 МПа) в углеводородных растворителях с окисно-металлическими катализаторами. Сырьем для производства полиэтилена является этилен. (CH₂=CH₂) - бесцветный газ, хорошо

растворимый в спиртах, дихлорэтано, эфирах и плохо в воде. В промышленности этилен получают пиролизом предельных углеводородов при 780-830 °С, которые выделяются при добыче и получают при переработке нефти, а также из природных газов. Этилен высокой степени чистоты получают из этилового спирта при температуре 300- 400 °С в присутствии катализатора Al_2O_3 :



Этилен имеет следующие физико-химические свойства: температура кипения -103,8 °С, температура плавления -169,5 °С, плотность 569 кг/куб.м. (при $t = -103,8$ °С). Полимеризацию этилена под высоким давлением (100-350 МПа) при температуре 190-300 °С выполняют по радикальному механизму двумя способами - полимеризацией в массе и полимеризацией в среде растворителя или суспензии. Процесс полимеризации ведут либо в трубчатых аппаратах, работающих по принципу «идеального» вытеснения, либо в вертикальных цилиндрических аппаратах (автоклавах) с перемешивающим устройством, работающих по принципу «идеального» смешения.

При взаимодействии этилена с кислородом образуются перекисные или гидроперекисные соединения этилена, которые являются инициаторами реакции полимеризации этилена.

Смешение этилена с кислородом проводится при транспортировке газа, его фильтрации и сжатии. Сжатие этилена происходит в две стадии, сначала до 30-35 МПа, а затем в компрессоре высокого давления до 100-150 МПа.

Реакция полимеризации этилена ведется при непрерывной подаче газа под давлением до 150 МПа и температуре в реакторе 180-200 °С. Степень конверсии этилена за один цикл составляет 15-20%.

Полимеризацию этилена выполняют также в автоклавах с мешалкой, где давление достигает 196-245 МПа.

Полиэтилен, полученный при высоком давлении, называют полиэтиленом низкой плотности. Молекулярная масса 80 000 - 500 000 и степень кристалличности 50-65%. Плотность такого полиэтилена колеблется от 913 до 929 кг/м³. Предел прочности при растяжении 12-16, при изгибе 12-17 МПа, модуль упругости при изгибе 150-200 МПа, твердость по Бринеллю 14-25 МПа.

Полиэтилен низкого давления получают из очищенного этилена при давлении 0,3-0,5 МПа и температуре 70-80°С в присутствии металлоорганических катализаторов Циглера-Натта, обычно $Al_2(C_2H_5)_2Cl+TiCl_4$ Комплексный катализатор приготавливают смешением диэтилалюминийхлорида и четыреххлористого титана в бензине при 25-50 °С.

Производство этилена может быть осуществлено по периодическому и непрерывному методам. Технологический процесс включает приготовление катализатора и его смешение с этиленом, полимеризацию, отмывку полиэтилена от катализатора и его сушку. Полимеризация производится при $t = 50-60$ °С, и эта температура поддерживается изменением количества и температуры подаваемого этилена.

Себестоимость полиэтилена низкого давления (НД) выше, чем этилена высокого давления (ВД), из-за необходимости выделения (отмывки) катализатора. Молекулярная масса полиэтилена НД зависит от соотношения алкил алюминия и четыреххлористого титана. Например, при соотношении компонентов 1:1 получается полиэтилен с молекулярной массой от 60 000 до 200 000, при отношении 0,5:1 молекулярная масса резко уменьшается, при отношении 2:1 образуется полиэтилен с молекулярной массой 800000. Для регулирования молекулярной массы полиэтилена в среду вводят водород (агент передачи цепи).

Полиэтилен НД имеет плотность 936-940 кг/м³ и применяется для получения технических изделий, изготавливаемых экструзией, выдуванием и литьем под давлением, используемых в фурнитуре мебели, для покрытий бумаги и других целей.

Полиэтилен при комнатной температуре не растворяется в органических растворителях, но при повышенных температурах он набухает и медленно растворяется в ароматических углеводородах. На полиэтилен не действуют масла, жиры, нефтяные углеводороды, водные растворы кислот, щелочей и солей. Концентрированные серная и азотная кислоты при нагревании быстро разрушают полиэтилен.

Свойства полиэтилена:

	ПЭВД	ПЭСД	ПЭНД
Разрушающее напряжение, МПа			
При растяжении	12-16	15-38	22-32
При изгибе	12-17	22-40	20-35
Твердость по Бриннелю, МПа	16-25	55-65	45-60

К недостаткам полиэтилена относится старение под действием солнечного света, ползучесть (развитие деформации при длительном действии статических нагрузок), образование трещин в изделиях, горючесть, непрозрачность, невысокая температура разложения, недостаточная механическая прочность.

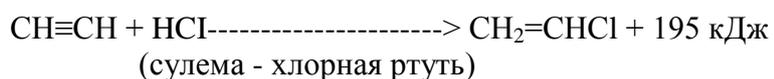
Полимеры галогенпроизводных непредельных углеводородов

Наибольшее распространение из, галогенпроизводных полимеров нашли поливинилхлорид (ПВХ), поливинилиденхлорид, фторэтилен, политрифторхлорэтилен и некоторые сополимеры.

Поливинилхлорид

$[-\text{CH}_2-\text{CHCl}-]_n$ в больших количествах применяется в деревообрабатывающей и мебельной промышленности, строительстве. Из него изготавливают профильные детали для боковых стенок выдвижных ящиков, фурнитуру мебельных изделий. Листовой ПВХ используют для облицовывания древесностружечных плит и других древесных материалов, покрытия полов жилых и производственных помещений. Вспененный ПВХ применяют в производстве мягкой мебели и каркасов мебельных изделий.

Поливинилхлорид получают блочной, суспензионной и эмульсионной полимеризацией винилхлорида ($\text{CH}=\text{CHCl}$) температурой кипения $-13,9^\circ\text{C}$ и температурой плавления $-159,7^\circ\text{C}$ плотностью 970 кг/м^3 (при $t = 15^\circ\text{C}$). Из множества методов получения поливинилхлорида промышленное распространение в нашей стране и за рубежом нашел метод синтеза из ацетилена:



В последние годы освоено производство блочного поливинилхлорида. ПВХ получают в основном радикальной полимеризацией винилхлорида, но процесс полимеризации можно осуществить и по ионному механизму суспензионным методом. Инициаторами процесса полимеризации служат пероксиды и азосоединения

Обрыв макромолекулярной цепи при полимеризации винилхлорида происходит за счет передачи цепи на мономер и полимер.

Процесс полимеризации винилхлорида необходимо проводить в среде азота, т.к. кислород воздуха уменьшает скорость полимеризации, понижает среднюю молекулярную массу ПВХ, приводит к разветвленности макромолекулярной цепи, снижению термостабильности и уменьшению термостабильности полимера с пластификаторами. На степень полимеризации ПВХ сильно влияет температура процесса, и с повышением ее снижается молекулярная масса.

Суспензионная полимеризация винилхлорида проводится в водной среде, в которой диспергируется и стабилизируется винилхлорид. Стабилизаторами суспензии служат поливиниловый спирт, полиакриловая кислота, метил- и оксиэтилцеллюлоза и другие вещества. Инициаторами полимеризации являются пероксид бензоила, пероксид лауроила, динитрил азо-бис-изомасляной кислоты.

В промышленности процесс суспензионной полимеризации ведется периодическим и полунепрерывным способами. При периодическом методе в реактор (цилиндрический автоклав с пропеллерной мешалкой и рубашкой) вместимостью 10-20 м³ заливают

очищенную воду (рН 6,5-7,5) из мерника в количестве вдвое большем, чем количество мономера. Затем добавляют водный раствор желатина (стабилизатора). Подают жидкий поливинилхлорид с инициатором, включают мешалку и дают обогреть. Процесс проводят при температуре 40-50 град. в течение 25-30 ч. Температура обычно колеблется от 45 до 75 °С с повышением в конце процесса.

После окончания полимеризации (что определяется по понижению давления в реакторе до 0,2-0,35 МПа) реакционную смесь переводят в осадитель, в который поступает щелочь (нейтрализация до рН=7). Смесь нагревают острым паром до 90°С и тщательно перемешивают 2-4 ч., затем ее охлаждают воздухом или азотом до 65-70 °С и удаляют летучие продукты. После осаждения полимер поступает на центрифугу для отделения и промывки, а затем в сушилку непрерывного действия потолочно - шахтного типа, где процесс сушки проводится горячим воздухом 90-140 град. В течение 1,5-2 ч.

Блочный метод получения ПВХ может осуществляться периодически или непрерывно при температуре 40-60°С в присутствии инициаторов радикального типа. Под давлением азота вводят жидкий винилхлорид и динитрил азо-бисизомаляной кислоты в качестве инициатора.

Полимеризация производится при энергичном перемешивании в атмосфере азота и начинается при давлении около 10 МПа при температуре 55-60 град. С. Этот режим поддерживают 16 ч, после чего замедляют вращение мешалки и постепенно снижают давление в автоклаве.

Стабилизация поливинилхлорида

В готовый полимер обычно вводят смеси стабилизаторов, состоящие из компонентов, выполняющих разные функции: поглощение хлористого водорода, ингибирование деструкции, повышение устойчивости к свету и окислению и др. в качестве стабилизаторов применяют неорганические и органические соединения.

Из неорганических стабилизаторов наиболее эффективными являются свинцовые соединения: свинцовые белила $2\text{PbCO}_3 \times \text{Pb}(\text{OH})_2$, свинцовый глет PbO , свинцовый сурик Pb_3O_4 , силикат свинца PbSiO_4 . Эти стабилизаторы токсичны и дают полимер, быстро темнеющий при наличии серы в воздухе. Широкое применение находят также натриевые соли: сода Na_2CO_3 , силикат натрия Na_2SiO_3 , фосфаты Na_2HPO_4 и др. Сода служит хорошим стабилизатором для паст из эмульсионного поливинилхлорида.

Органическими стабилизаторами являются металлические мыла (стеараты и рицинолеаты)

Пластификация

В зависимости от количества и химического строения пластификаторов различают внутримолекулярную или молекулярную пластификацию и межмолекулярную или структурную пластификацию. В результате пластификации улучшаются пластические и эластические свойства полимера, особенно в охлажденном состоянии и, следовательно, понижается температура стеклования. Это можно объяснить нарушением или ослаблением межмолекулярного взаимодействия в результате проникновения пластификатора между макромолекулами. При введении пластификатора повышается и морозостойкость полимера. Чтобы пластифицирующее действие не снижалось с течением времени, пластификатор должен обладать хорошей совместимостью с полимером, который должен растворяться в нем.

К пластификаторам предъявляются следующие требования: чистота, бесцветность, отсутствие запаха и раздражающего действия на слизистые оболочки и на кожу, высокая температура кипения (выше 200 °С). пластификаторы, повышающие морозостойкость полимера, должны обладать низкой температурой замерзания.

Из многочисленных пластификаторов поливинилхлорида наибольшее распространение получили сложные эфиры фталевой и фосфорной кислот (дибутилфталат, диоктилфталат и др.), а также эфиры адипиновой, себаценовой и других жирных кислот. Выбор пластификаторов зависит от требований к полимерному материалу. Применяется он в

количестве до 30-50% (по массе), причем предел прочности при растяжении листового поливинилхлорида не должен быть ниже 20 МПа, при удлинении - не менее 200%.

Процесс пластификации состоит из смешения порошкообразного поливинилхлорида с пластификатором, вызревания массы и последующей обработки ее на вальцах при повышенной температуре.

Свойства и применение поливинилхлорида

Поливинилхлорид представляет собой белый термопластичный негорючий порошок аморфного строения. При повышенных температурах (выше 100-120 град.) из ПВХ выделяются хлорорганические соединения, хлористый водород и другие вещества, действующие раздражающе на слизистую оболочку. Ценными свойствами ПВХ являются высокие электро- и теплоизоляционные показатели, устойчивость к действию кислот, щелочей, масел, окислителей и старению. ПВХ растворим в кетонах, диоксане, тетрагидрофуране, дихлорэтаноле, хлорбензоле и других растворителях.

Основные свойства прессованные ПВХ:

Плотность, кг/куб.м. 1380-1400

Водопоглощение за 24 ч., % 0,4-0,6

Предел прочности, МПа

- при растяжении 50-60

- при сжатии 78-80

- при изгибе 80-120

Твердость по Бринеллю, МПа 150-160

Основными недостатками ПВХ являются: малая устойчивость к действию тепла и света, а также хладотекучесть при длительном воздействии нагрузок.

ПВХ применяют для изготовления жестких пластмасс, не содержащих пластификаторов (винипласт), и мягких, содержащих пластификаторы (пластикат и пластизоли). Из жесткого ПВХ (винипласта) изготавливают пленочный и листовый материал, а также детали мебели, облицовочные материалы, профильные детали и детали выдвижных ящиков. Из ПВХ, пластифицированного фталатами, себацинатами, трикрезилфосфатами другими высококипящими, малолетучими жидкостями, изготавливают пленочный пластикат, полужесткие и эластичные пенопласты, пастизоли. Такой ПВХ идет на изготовление винилита (хлопчатобумажная ткань, покрытая с одной стороны пластикатной пленкой), линолеума, кабельного пластиката.

Пластифицированный ПВХ применяют в виде пленок для отделки древесных материалов. Такие пленки имеют много преимуществ по сравнению с другими пленочными материалами: низкую стоимость, высокую декоративность, соответствующие физико-механические свойства, возможность получать облицованные материалы и изделия в процессе их изготовления.

Широкое применение нашел пенополивинилхлорид; его используют в качестве тепло- и звукоизоляционного материала в строительстве и авиастроении, мебельной промышленности, вагоностроении. пенополивинилхлорид имеет небольшую теплопроводность, мало изменяющуюся во влажной атмосфере, низкую кажущуюся плотность, выдерживает эксплуатационную температуру от -70 до +70 °С. Устойчив к воды, масел, кислот, щелочей, плесени. Основные свойства плиточного пенополивинилхлорида:

Кажущаяся плотность, кг/м³50-360

Разрушающее напряжение при сжатии

перпендикулярно плоскости плиты, МПа.....;.....0,4-1,5

Водопоглощение, кг/м²0,2-0,3

Для повышения теплостойкости ПВХ хлорируют газообразным хлором. Такой полимер называют перхлорвинил и он содержит 62-68% хлора, а поливинилхлорид - до 56% хлора.

Реакция хлорирования протекает с заменой атома водорода из трех структурных единиц полимера хлором.

Более высокое содержание хлора значительно ухудшает растворимость перхлорвинила. Процесс хлорирования ведется периодически при перемешивании и заканчивается, когда проба перхлорвинила начнет растворяться в ацетоне (через 8-15 ч).

Перхлорвинил обладает очень высокой химической стойкостью, на него не действуют смесь азотной и серной кислот, фосфорная кислота, аммиак, щелочи, серная и соляная кислоты. Применяют его для изготовления лаков, эмалей антикоррозийного назначения.

Для придания растворимости, адгезионных свойств, текучести, а также для повышения термостабильности проводят химическую и физическую модификации ПВХ. Наиболее широко применяют сополимеры винилхлорида с винилиденхлоридом и винилацетатом. Свойства сополимеров зависят от состояния исходных мономеров. Соплимеры имеют меньшую температуру размягчения и легче перерабатываются, растворяются в органических растворителях, совмещаются с другими полимерами. В сочетании с эфирами целлюлозы, фенолформальдегидными и другими смолами сополимер винилхлорида с винилацетатом используют для изготовления клеев и лаков.

Техника безопасности при производстве полимеров галонгенпроизводных непредельных углеводородов.

Все мономеры – винилхлорид, винилиденхлорид, тетрафторэтилен, являются едкими или газообразными веществами, которые в смеси с воздухом взрывоопасны. Особой вредностью обладает винилхлорид, поэтому на производстве предусмотрены специальные мероприятия по его утилизации, а также удалению винилхлорида из ПВХ. Винилхлорид, кроме того, обладает наркотическим действием: пребывание в атмосфере с содержанием винилхлорида 50 мг/м³ вызывает головокружение вплоть до потери сознания. Предельно допустимая концентрация винилхлорида в воздухе рабочих помещений составляет 30 мг/м³.

Фторсодержащие мономеры также обладают токсическим действием. Предельно допустимая концентрация тетрафторэтилена в воздухе производственных помещений 20 мг/куб.м., а трифторхлорэтилена - 10 мг/м³.

Из широко применяемых полимеров винилового спирта и его производных большое значение в технике имеют поливиниловый спирт, его сложные и простые эфиры и поливинилацетаты. Получают поливиниловый спирт омылением полимеров сложных виниловых эфиров — чаще всего поливинилацетата. В силу этого целесообразно первоначально рассмотреть важнейший сложный эфир поливинилового спирта — поливинилацетат, а затем поливиниловый спирт и поливинилацетат.

1. Поливинилацетат

В промышленности винилацетат получают взаимодействием ацетиленом с уксусной кислотой в присутствии катализаторов.

Известны жидкофазный и парофазный методы получения винилацетата. По первому из этих методов реакция протекает при 60°C в присутствии солей ртути; по второму реакцию смесь пропускают над ацетатом цинка, нанесенным на активированный уголь или силикагель.

Очищают винилацетат перегонкой с водяным паром или под вакуумом. Винилацетат при наличии следов катализатора полимеризуется и его нельзя хранить без ингибиторов в закрытых сосудах, так как может произойти взрыв. В качестве ингибиторов применяют серу, резинат меди или дифениламин (C₆H₅NH₂ в количестве 0,01%. Наиболее важным свойством винилацетата является его способность к полимеризации и сополимеризации с другими винильными производными, при этом образуются высокомолекулярные полимеры, широко применяемые в промышленности (например, поливинилацетат).

Впервые винилацетат был синтезирован в 1912 г., в 1917 г. были описаны условия его полимеризации, а в 1920 г. организовано опытное его производство. В Советском Союзе исследования в области синтеза винилацетата были проведены С. Н. Ушаковым совместно с Ю. М. Файищтейном, Е. Н. Ростовским и И. А. Арбузовой. Эти исследования привели к разработке оригинальной технологии синтеза винилацетата в паровой фазе.

Получение. Винилацетат легко полимеризуется под влиянием света, тепла, инициаторов и катализаторов. В зависимости от условий реакции и типа инициатора

полимеризации образуются полимеры от жидких и вязких до твердых. При полимеризации происходит значительное выделение тепла, что затрудняет контроль над этим процессом. Полимеризацию винилацетата можно вести в блоке, растворе, эмульсии и суспензии.

ПОЛИМЕРЫ ПРОИЗВОДНЫХ АКРИЛОВОЙ И МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТ

Полимеры производных акриловой и метакриловой кислот или так называемые полиакрилаты представляют собой обширный и разнообразный класс полимеризационных полимеров, широко применяющийся в технике.

Значительная асимметричность молекул акриловых и метакриловых эфиров определяет их большую склонность к полимеризации.

Полимеризация имеет цепной радикальный характер и проходит под действием света, тепла, перекисей и других факторов, инициирующих рост свободных радикалов. Чисто термическая полимеризация протекает очень медленно, и этот способ применяют редко. Обычно полимеризацию проводят в присутствии инициаторов — перекиси бензола и водорастворенных перекисей. Применяются три основных метода инициированной полимеризации эфиров: блочный, водоэмульсионный и в растворителях.

Блочный метод полимеризации целесообразно применять для производства полиметилметакрилата, который выпускают в виде прозрачных и бесцветных пластин и блоков (органическое стекло). Полиметилметакрилат в виде блочного полимера получают тщательным смешением инициатора — перекиси бензоила — с мономером и последующей заливкой смеси в стеклянные формы. Основная трудность процесса блочной полимеризации заключается в сложности регулировки температуры внутри блока. Вследствие экзотермичности полимеризации и малой теплопроводности полимера (0,17 Вт/м·°С) неизбежны перегревы внутри блока из-за увеличения скорости реакции и, следовательно, резкого повышения температуры. Это ведет к испарению мономера, образованию вздутий, если внешние слои блока уже достаточно вязки и препятствуют выделению газов из него. До известной степени избежать вздутий можно изменением концентрации инициатора и температуры полимеризации. Чем толще получаемый блок, тем меньше должна быть концентрация инициатора, медленнее подъем температуры и ниже температура полимеризации. Необходимо иметь в виду, что местные перегревы, избежать которых полностью невозможно, неминуемо ведут к внутренним напряжениям в блоке из-за различной степени полимеризации во внутренних и внешних его слоях.

Процесс производства органического стекла включает приготовление форм и их заливку, предварительную и окончательную полимеризацию и разъем форм. Формы обычно делают из полированного зеркального силикатного стекла, которое должно быть тщательно промыто в условиях, исключающих попадание пыли. Для изготовления формы берут два стеклянных листа. На края одного из них помещают прокладки из гибкого эластичного материала, по высоте равные толщине изготавливаемого блока. Эти прокладки покрывают вторым листом стекла, после чего края обклеивают прочной и тонкой бумагой, оставляя отверстие для заливки мономера. Одновременно готовят смесь, тщательно перемешивая мономер, инициатор и пластификатор. Смешивание можно производить в никелевом котле, снабженном пропеллерной или якорной мешалкой, герметически закрывающемся сферической крышкой, на которой имеются люк и штуцера для загрузки мономера, инициатора и других компонентов. Перемешивание ведут при обычной температуре в течение 30—60 мин, после чего через сливной нижний штуцер смесь поступает в весовые мерники, а из мерников через воронку — в формы. Полимеризацию проводят путем последовательного прохождения залитыми формами ряда камер с примерно следующим режимом: в первой камере при 45—55°С они находятся 4—6 ч, во второй при 60—66°С — 8—10 ч и в третьей при 85—125°С — 8 ч. По окончании полимеризации формы погружают в воду, после чего блоки можно легко отделять от силикатных стекол. Готовые листы направляют на обрезку краев и на полировку. Листы должны быть прозрачными, без пузырей, вздутий. Размеры (с допусками) и физико-механические свойства должны соответствовать техническим условиям. Полиметилметакрилатные стекла изготавливают различной толщины — от 0,5 до 50 мм и иногда больше.

Водно-эмульсионную полимеризацию акрилатов применяют для получения литевых и прессовочных порошков, а также стойких водяных дисперсий типа латекса. Воду и

акриловый эфир берут в отношении 2: 1. Если требуется жесткий упругий материал, то рационально применять «бисерный» метод суспензионной полимеризации, получая гранулированный полимер. Инициатором служит перекись бензоила, которую растворяют в мономере (от 0,5 до 1%). В качестве эмульгатора применяют карбонат магния, а также полиакриловую кислоту, поливиниловый спирт и другие водорастворимые полимеры. Величина гранул зависит от концентрации эмульгатора и скорости перемешивания. Воду и мономер берут в соотношениях 2:1 или 3:1. Процесс производства гранулированного полимера складывается из загрузки сырья в реактор, полимеризации, фильтрации и промывки гранул полимера, сушки и просеивания.

В никелевый реактор, снабженный паровой рубашкой и мешалкой, последовательно загружают из мерника дистиллированную воду и мономер, затем вручную через штуцер вносят эмульгатор. После перемешивания в течение 10—20 мин в реактор вводят пластификатор, краситель и инициатор, растворимый в мономере. Поддачей в рубашку реактора пара поднимают температуру до 70—75°C. Через 40—60 мин за счет тепла, выделяющегося в результате полимеризации, температура в реакторе повышается до 80—85°C. Температуру можно регулировать подачей воды или пара в рубашку реактора. Контролем процесса служит определение содержания мономера. Полимеризация продолжается 2—4 ч; по окончании полимеризации реакционную смесь переносят в центрифугу с корзиной из нержавеющей стали, в которой гранулы полимера легко отделяются и многократно промываются водой для очистки от эмульгатора.

Отмытый порошок загружают на алюминиевые противни тонким слоем и сушат в термошкафах при медленном подъеме температуры в пределах 40—70°C в течение 8—12 ч. После сушки порошок просеивают и укладывают в тару. Гранулированный полиметилметакрилат без переработки можно применять для изготовления лаков.

Для получения прессовочных порошков гранулированный полимер необходимо пропустить через вальцы в течение 3—5 мин при 170—190°C; в процессе этой операции к полиметилметакрилату могут быть добавлены пластификаторы и красители. Вальцованные листы измельчают на ударно-крестовой мельнице и просеивают через сито.

Раздел 3. Технология получения полимеров по ступенчатым процессам.

Карбамидоформальдегидные полимеры.

Наиболее широкое применение такие полимеры нашли в деревообрабатывающей промышленности благодаря их ценным свойствам - высокой скорости отверждения, хорошей адгезии к древесине, доступности исходного сырья, простоте технологии получения, дешевизне, бесцветности и запаха.

Сырье для производства аминокальдегидных олигомеров

Основным сырьем в производстве аминокальдегидных полимеров служат карбамид, меламин, анилин и альдегиды, а также другие продукты, такие, как тиомочевина, дициандиамида, гуанидин и фурфурол, используемые как модифицирующие добавки.

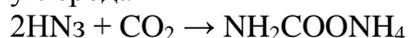
Карбамид $\text{H}_2\text{N}-\text{CO}-\text{NH}_2$ является диамидом угольной кислоты, представляет собой кристаллическое вещество с температурой плавления около 133 °C, хорошо растворимое в воде, хуже - в спирте. карбамид - слабое основание, с кислотами образует соли; Он достаточно устойчив при нагревании до температуры плавления, но при более высокой температуре разлагается, выделяя аммиак и образуя биурет. Карбамид существует в двух таутомерных формах:

$\text{H}_2\text{N}-\text{CO}-\text{NH}_2$ - диамид угольной кислоты

$\text{H}_2\text{N}-\text{C} = \text{NH}$ - амид карбаминовой кислоты

ОН

Карбамид в промышленных масштабах начали получать из аммиака и двуокиси углерода



Полученный на первой стадии карбаминовокислый (карбамат) аммоний при температуре 130-150 град. Разлагается на карбамид и воду



Процесс проводят в автоклаве при давлении 11-40 МПа. В реакцию вводят жидкие (сжиженные) аммиак и двуокись углерода при 2-кратном избытке аммиака и процесс ведут 2-2,5 ч.

Меламин

(2,4,6-триамино-1,3,5-триазин)

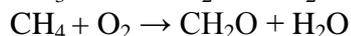
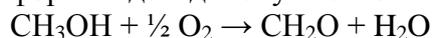
Триамидциануровой кислоты - белое кристаллическое вещество, с температурой плавления 354 град. , растворимое в жидком аммиаке и растворах щелочей, в холодной воде растворим плохо, при нагревании растворимость повышается и при 100 град. Растворяется 5 г в 100 г воды. Меламин является слабым основанием, с кислотами образует соли, но в разбавленных кислотах он растворяется намного лучше, чем в щелочах и более стабилен. Получают меламин тримеризацией дициандиамида, или из карбамида.

Реакция тримеризации сопровождается выделением большого количества, и температура реакционной среды иногда повышается до 400 °С и с образованием многих побочных продуктов. Выход меламин возрастает с повышением давления в системе. Оптимальным является давление 230 МПа и температура 300-400 °С. Разработан также способ синтеза меламин из карбамида и аммиака без давления в кипящем слое при температуре 350°С. На первой стадии образуется изоциановая кислота, которую на второй стадии пропускают над катализатором при температуре 450-470 °С , и она превращается в меламин.

Анилин (C₆H₅NH₂) маслянистая жидкость с температурой кипения 184 °С, плотностью 1023 кг/м³, токсичен, плохо растворим в воде, но хорошо смешивается со многими органическими растворителями, является слабым основанием, с кислотами образует соли. Получение анилина основано на восстановлении нитробензола:



Формальдегид (CH₂O), газ, кипящий при -19,2 °С, токсичен, хорошо растворим в воде; водный раствор формальдегида называется формалином. В промышленности формальдегид получают окислением метилового спирта или метана:



Формалин выпускают с концентрацией от 30 до 40%; он содержит 5-10 % метилового спирта и небольшое количество органических кислот.

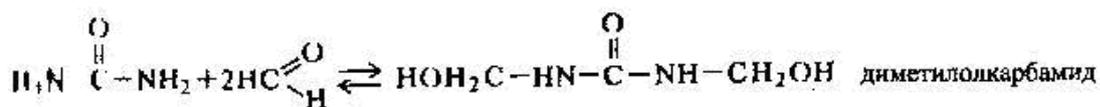
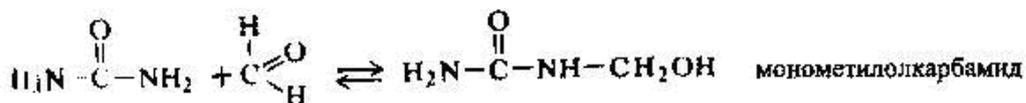


$n\text{HOCH}_2\text{OH} \leftrightarrow \text{HO}(\text{CH}_2\text{O})_n\text{H} + (n-1)\text{H}_2\text{O}$, $n=3...100$) - кристаллических или аморфных белых веществ, которые растворимы в разбавленных кислотах и щелочах с разрушением до исходного формальдегида.

Закономерности процесса синтеза карбамидоформальдегидных олигомеров

Карбамидоформальдегидные полимеры получают конденсацией карбамида с формальдегидом. Процесс поликонденсации обычно осуществляют в водной среде. В зависимости от условий проведения реакции поликонденсации могут быть получены водорастворимые индивидуальные вещества, растворимые олигомерные продукты и аморфные нерастворимые полимеры. Направление реакции поликонденсации и свойства образуемых продуктов зависят от соотношения исходных веществ, концентрации водородных ионов (рН) и температуры.

При проведении реакции в нейтральной или слабощелочной средах (рН 7-8) в зависимости от соотношения исходных мономеров могут образовываться от моно- до тетрапроизводных карбамида (тетраметилолкарбамида), что можно представить следующими уравнениями:



Моно- и диметилкарбамиды можно выделить из раствора при комнатной температуре в виде индивидуальных кристаллических соединений. Другие производные карбамида, имеющие две метилольные группы при одном атоме азота, например триметилкарбамид, выделить невозможно из-за того, что константа равновесия реакции их образования намного больше, чем константа равновесия реакции образования -NH-CH₂OH. В сильно щелочной среде, где (pH 11-13) из карбамида и формальдегида независимо от их соотношения, даже в разбавленных растворах образуется монотриметилкарбамид. В кислой среде (pH 1-4) метилкарбамид отщепляет воду и образует нестойкие метилкарбамиды:



которые превращаются в неплавкие и нерастворимые полимеры, выпадающие из раствора и не имеющие практического применения.

Растворимые в воде карбаминоформальдегидные олигомеры образуются при нагревании водных растворов моно- и диметилкарбамидов в слабокислой среде (pH 5-6,5). Механизм образования олигомерных продуктов очень сложен и еще не достаточно изучен.

В этих реакциях монотриметилкарбамиды обладают реакционной способностью по сравнению с диметилкарбамидами. Однако из монотриметилкарбамида не удастся получить разветвленных или трехмерных полимеров с хорошими свойствами. Поликонденсация диметилкарбамидов приводит к образованию олигомеров, способных под влиянием кислых катализаторов и особенно быстро при повышенных температурах переходить в отвержденное состояние.

Процесс получения карбаминоформальдегидных олигомеров обычно проводят в среде с переменным значением pH: сначала в нейтральной или слабощелочной среде при соотношении формальдегида к карбамиду (2,0-1,5) : 1, а затем, когда образуется достаточное количество метилольных групп, в слабокислой – для ускорения конденсации образуемых на первой стадии метилольных производных карбамида. При взаимодействии карбамида с избытком формальдегида на первой стадии образуются моно- и диметилкарбамиды, которые поликонденсируются с образованием продуктов, имеющих линейные и циклические звенья и способных в дальнейшем отверждаться.

Температура реакционной среды оказывает большое влияние на поликонденсацию карбамида с формальдегидом. Например, при температуре конденсации до 60 град. образуются преимущественно растворимые в воде продукты низкой степени поликонденсации, содержащие большое количество свободного формальдегида. После обезвоживания они превращаются в пастообразную массу. С повышением температуры реакции до 80-90°C снижается содержание свободного формальдегида в реакционной смеси и образуемые продукты имеют высокую скорость отверждения.

Момент окончания поликонденсации часто определяют по степени совмещения олигомера с некоторыми жидкостями (чаще с водой), достигении в олигомере определенного количества метилольных групп, иногда по скорости отверждения образуемых при поликонденсационных продуктов.

Начальные продукты взаимодействия карбамида с формальдегидом 45-50%-ной концентрации имеют малую степень поликонденсации, и их используют только в качестве пропиточных составов. Для получения олигомеров, обладающих удовлетворительными свойствами, продукты конденсации подвергают вакуумированию, в результате которого процесс поликонденсации исходных низкомолекулярных продуктов протекает более

глубоко. Удаляются часть воды и непрореагировавшего формальдегида, метанол и другие продукты.

Отверждение карбаминоформальдегидных олигомеров (клеев)

В отличие от фенолоформальдегидных олигомеров, способных отверждаться при нагревании без катализаторов, карбаминоформальдегидные олигомеры отверждаются в присутствии отвердителей (катализаторов) при комнатной температуре или при нагревании и только в том случае, если они содержат свободные метилольные группы. В качестве катализаторов отверждения используют органические (щавелевую, молочную) или неорганическую (серную, фосфорную) кислоты, а также различные вещества кислотного характера или выделяющие кислоту в условиях отверждения (переработки) олигомеров.

Наиболее часто в качестве катализаторов отверждения применяют аммониевые соли сильных кислот - NH_4Cl , $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. в сухих (порошкообразных) клеях применяют отвердители типа хлорида цинка (ZnCl_2). Полимеры, отвержденные при низкой температуре, даже в присутствии больших количеств катализатора имеют низкую водостойкость. Наилучшая водостойкость полимеров достигается после отверждения олигомеров при 130-140 °С, однако и такие отвержденные полимеры имеют недостаточно высокую водостойкость (намного ниже, чем у полимеров). Карбамидные полимеры полностью разлагаются в воде. Низкая водостойкость таких полимеров объясняется высокой степенью разветвления карбаминоформальдегидных олигомеров и большим количеством поперечных сшивок у отвержденных полимеров, низкой стойкостью амидных связей, которые являются основными в таких полимерах, а также большой гидрофильностью метилольных групп, имеющих в конечном полимере.

Процесс отверждения карбамидных олигомеров – образование поперечных сшивок между макромолекулами в результате взаимодействия метилольных ($-\text{CH}_2\text{OH}$) групп между собой и водородом амидной группы, поэтому качество отвержденного продукта тем лучше, чем больше в исходном олигомере метилольных групп. Скорость процесса отверждения зависит от температуры и типа кислотного катализатора или отвердителя.

Преобразование олигомера в неплавкое и нерастворимое состояние сопровождается выделением воды и формальдегида

Переход в отвержденное полимерное состояние протекает через три стадии А, В и С. В стадии А - полимер представляет собой вязкую жидкость (или твердое вещество), растворимую в воде. На стадии В полимер является студнеобразным рыхлым телом, переходящим в дальнейшее неплавкое и нерастворимое состояние, характерное для стадии С. В отличие от фенолоформальдегидных, карбамидные полимеры даже в отвержденном состоянии набухают в растворителях и размягчаются при нагревании, что указывает на малое число поперечных связей, образуемых при отверждении.

Увеличить плотность поперечных связей между макромолекулами в отвержденных полимерах можно введением в отверждаемую систему (связующее, клей, пену) специальных отвердителей - веществ, активно взаимодействующих с функциональными группами карбамидных олигомеров, например диаминов, аминоксидов, ацеталей и др. По водостойкости карбамидные полимеры, отвержденные в присутствии таких отвердителей приближаются к фенолоформальдегидным и меламиноформальдегидным.

Технологический процесс производства карбаминоформальдегидных олигомеров.

Карбаминоформальдегидные олигомеры получают в промышленности периодическим или непрерывным способом. Процесс производства карбаминоформальдегидных олигомеров периодическим способом включает операции подготовки исходного сырья, приготовления конденсационного раствора, конденсации начальных продуктов в олигомер, стабилизации, вакуум-сушки, паспортизации и слива. Процесс ведут в одном аппарате.

Исходные продукты анализируют на содержание основного вещества, нейтрализуют, а затем загружают в емкость для приготовления реакционного раствора, откуда реакционная смесь самотеком через дозатор поступает в реактор. После заполнения реактора полностью включают обратный холодильник и в рубашку реактора подают пар. Реакционную смесь нагревают до 55-60 °С, после чего подачу пара прекращают, а смесь за счет тепла,

выделяемого при реакции, нагревается до 80-85 °С. При этой температуре реакцию ведут необходимое заданном значении рН среды до требуемой вязкости раствора. Затем реакционную смесь охлаждают до 65-70°С, нейтрализуют, переводят холодильник на прямой и включают вакуум-насос.

Вакуум-сушку производят при остаточном давлении 0,04 МПа. В этот период необходимо следить, чтобы не перебарывания раствора олигомера через конденсатор в приемник конденсата.

Процесс сушки контролируют по количеству образовавшегося конденсата, рН среды и показателю преломления и заканчивают по достижению концентрации олигомера 60-70%. Раствор охлаждают до 25-30 град, стабилизируют аммиачной водой в аппарате и через фильтр сливают в сборник готовой продукции.

По непрерывному методу карбамидоформальдегидные олигомеры могут быть получены газофазным и жидкофазным методами. Производство карбамидоформальдегидных олигомеров по газофазному методу основано на применении газообразного формальдегида вместо формалина, что является экономически выгодным. По этому методу газообразный формальдегид барботируют в растворе карбамида и реакция протекает в гомогенной и гетерогенной фазах одновременно. Карбамидоформальдегидные олигомеры жидкофазным методом можно получать по многоаппаратной или одноаппаратной схемам.

Смесь исходных компонентов, взятых в определенных соотношениях, имеющая заданное значение рН, непрерывно подается по трубопроводу и распределяется тонким слоем по поверхности днища реактора, имеющего температуру 120-130 град. Соприкасаясь со стенками аппарата, реакционная смесь нагревается до 105-115 град и из нее испаряется часть воды, образуя раствор олигомера заданной концентрации. При такой высокой температуре процесс поликонденсации, а значит и образование карбамидоформальдегидных олигомеров, протекает очень быстро.

Свойства конденсационного раствора и олигомеров во многом зависят от качества формалина. Наличие в формалине полиоксиметиленов замедляет реакцию его с карбамидом. Повышенное содержание в формалине железа приводит к снижению скорости отверждения материалов на основе таких олигомеров и конденсационных растворов. Повышенная кислотность формалина также отрицательно влияет на свойства олигомеров, в частности ведет к преждевременному отверждению.

Порошковые карбамидоформальдегидные олигомеры.

Растворы карбамидоформальдегидных олигомеров малостабильны при хранении, тогда как твердые олигомеры могут долго храниться без изменения своих свойств. Основным преимуществом порошковых карбамидных олигомеров является удобство их транспортировки. выделение карбамидных олигомеров в сухом виде представляет большие трудности. Получить сухие олигомеры путем упаривания их растворов не удастся, так как полученные таким образом порошки не растворяются в других растворителях.

Обычно процесс сушки растворов карбамидных олигомеров выполняют распылением при кратковременном воздействии температуры. При сушке важно, чтобы распыление было равномерным по дисперсности частиц раствора.

Существует три способа распыления карбамидных смол - центробежное, механическое и пневматическое. Центробежное распыление осуществляется при помощи дисков, вращающихся с большой скоростью (8000-10000 мин⁻¹). Механическое распыление происходит при помощи форсунок. Пневматическое распыление - форсунками пневматического действия. В качестве сушильного агента используется горячий воздух. Сухие олигомеры, полученные тем или другим способом, обладают высокой гигроскопичностью и поэтому должны храниться в закрытой таре.

Порошки должны удовлетворять следующим требованиям:

Содержание влаги, %.....не более 5

Растворимость в воде при 20 °С.....полная

рН водного раствора.....не ниже 7

Жизнеспособность водного раствора:

без отвердителя, сутне менее 2
с отвердителем, ч.....не менее 2 .

Для производства пресс-порошков и древесностружечных меняют как сухие олигомеры. так и их растворы, которые получают растворением сухих продуктов перед употреблением.

В последние годы в производстве карбамидоформальдегидных олигомеров начали применять так называемый карбамидоформальдегидный концентрат КФК-80, который получают в процессе окисления метилового спирта до формальдегида с добавлением в реакцию карбамида с получением целевого продукта 80%-ной концентрации (КФК-80). КФК кроме метилкарбамидов содержит триазиновые и уроновые циклы. Такой концентрат с успехом используется для получения карбамидоформальдегидных олигомеров, причем при их синтезе исключается применение формалина, содержащего, кроме самого формальдегида, еще и метанол, так как в настоящее время повысились требования к эмиссии (выделению) формальдегида из изделий, изготовленных с применением карбамидоформальдегидных олигомеров.

Древесностружечные плиты, полученные ранее на так называемых, низкомольных олигомерах, синтезируемых при мольном соотношении карбамида к формальдегиду менее 1 к 1,5, типа КФ-МТ, не удовлетворяют санитарным требованиям по эмиссии формальдегида (содержание свободного формальдегида определенное перфораторным методом, составляет 10-30 мг/100 г. Плиты), т.е. такие плиты относят к классу Е-2. карбамидоформальдегидные олигомеры полученные на основе КФК (концентрата) имеют малое содержание свободного формальдегида (не более 0,07%) и древесностружечные плиты на таком олигомере по эмиссии формальдегида относят к классу Е1.

Способов получения карбамидоформальдегидных олигомеров из КФК имеется несколько. Наиболее распространен достаточно простой способ, который основан на добавлении к КФК карбамида в несколько приемов, мольное соотношение компонентов в начальном состоянии карбамид: формальдегид 1,0 : 2,0. Процесс проводят при 40 °С в течение 2-х часов, затем рН доводят до 5,4-5,2, температуру повышают до 90°С и ведут процесс до установления определенной вязкости раствора. После этого рН реакционной среды устанавливают на уровне 7,5 и вводят вторую порцию карбамида (до соотношения формальдегид: карбамид 1,2-1,0).

Марки и рецептура карбамидоформальдегидных олигомеров.

Многообразие марок карбамидоформальдегидных олигомеров обусловлено различными их свойствами, назначением и областями применения материалов. Так в производстве древесностружечных плит используют олигомеры КФ-Ж и КФ-МТ, которые имеют небольшое содержание свободного формальдегида и обладают достаточно высокой скоростью отверждения (30-60 сек.) Недостатком олигомеров КФ-МТ является то, что они имеют невысокую адгезионную прочность в сравнении с другими карбамидоформальдегидными олигомерами, полученными при молярной доле формальдегида более 1,5 моля на 1 моль карбамида.

Для изготовления фанеры и облицовывания мебельных деталей используют карбамидные олигомеры КФ-Б, КФ-Ж, КФ-1166 и др. Некоторые из них применяют также для склеивания древесины и деталей мебели холодным способом. Наиболее существенным недостатком их является повышенное содержание свободного формальдегида (1,2-3%).

Процесс получения карбамидных олигомеров при молярное доли формальдегида менее 1,5 по отношению к 1 молю карбамида удобно проводить при загрузке карбамида в несколько приемов (начиная во всех случаях поликонденсацию при молярных соотношениях карбамида к формальдегиду 1:2 (2,2), и доводя их к концу реакции к расчетному количеству. Такой способ нашел широкое распространение в последнее время, особенно в деревообрабатывающей промышленности.

Стабильность карбамидных клеев.

Это свойство определяется устойчивостью к желатинизации и выпадению в осадок. В процессе хранения клея в нем происходит дальнейшая поликонденсация по свободным функциональным группам олигомерного составляющего клея, сопровождающаяся увеличением вязкости раствора. Стабильность можно увеличить регулированием рН клея. Максимальная стабильность клея наблюдается при рН 7-7,5. Особенно низкой стабильностью обладают клеи с рН ниже 7, так как в кислой среде поликонденсация карбамидных клеев увеличивается.

Повышение температуры также приводит к снижению стабильности клея. Для увеличения стабильности к раствору клея часто добавляют вещества, являющиеся регуляторами среды. Это бура, аммиачная вода, уротропин, карбамид, меламина. Стабильность клея можно повысить повышением его концентрации (вакуумированием), а также увеличением содержания свободного и связанного формальдегида. Однако формальдегид обладает токсическими свойствами, поэтому с увеличением его содержания увеличивается токсичность клея, что ухудшает его гигиенические характеристики.

Время отверждения клея.

Влияет на условия применения клея и зависит от природы и количества катализатора (отвердителя), используемого при этом. Скорость отверждения карбамидных клеев можно изменить регулированием температуры и кислотности среды. Наибольшая скорость отверждения при рН равном 2,5-4,0. Влияние содержания катализатора на увеличение скорости отверждения карбамидного клея сказывается до определенной его доли, выше которой скорость практически не изменяется. Чем выше температура выдержки клея перед отверждением, тем больше скорость его отверждения при одинаковых прочих условиях.

Содержание свободного формальдегида.

Олигомеры, полученные при мольном соотношении карбамида к формальдегиду равном 1 : (2,2-1,65) и содержащие 1-3% свободного формальдегида, обладают наилучшими свойствами при использовании их в качестве клеев и связующих. Клеи, приготовленные из карбамидных олигомеров, синтезированных при мольных соотношениях Ф:К меньше чем 1,5, являются непригодными для склеивания по прочности клеевого шва. Такие олигомеры применяют только связующих при производстве древесностружечных плит.

Количество свободного формальдегида в олигомере зависит от условий синтеза и характеризуется его мольной долей. Поэтому олигомеры, обладающие лучшими физико-механическими свойствами, должны содержать достаточно большое количество свободного формальдепц от 1,5 до 2,5%. Повышенное содержание свободного формальдегида нежелательно, так как он является токсичным веществом. Это противоречие частично разрешается синтезом карбамидных олигомеров ступенчатой конденсацией исходных продуктов, когда начинают процесс при мольном количестве формальдегида равном 1,8-2,2 и заканчивают при мольном соотношении формальдегида равном 1,3-1,5 на 1 моль формальдегида. При таком способе синтеза удается снизить содержание свободного формальдегида в клее до 0,3-0,5% без существенного ухудшения физико-механических характеристик. Существуют и другие способы снижения свободного формальдегида в клее, например добавлением некоторых веществ - карбамида, аммиака, меламина, различных аминоксидов.

Производство фанеры.

При использовании фенолоформальдегидных олигомеров для склеивания фанеры очень важными показателями являются вязкость и концентрация клеев на их основе. Клеи пониженной вязкости и концентрации не обеспечивают достаточно прочного клеевого соединения, так как глубоко проникают в поры древесины, что приводит к уменьшению содержания олигомера в клеевой прослойке и в конечном итоге к снижению прочности.

Для получения фанеры с оптимальными свойствами применяют клеи с содержанием от 33 до 55% сухого вещества вязкостью от 100 до 300 °Э. В производстве фанеры наиболее широкое распространение получили олигомеры СФЖ-3011 и СФЖ-3013

Эти олигомеры предназначены для получения фанеры повышенной водостойкости.

При склеивании фанеры необходимо учитывать влажность лущеного шпона. Если шпон влажный, клеевой шов получается непрочным, слишком сухой - клей интенсивно проникает в толщу древесины, обедняя прослойку. Добавление в клей древесной муки или муки из скорлупы грецких орехов предотвращает диффузию клея в древесину. Диффузии воды из клеевого шва способствует обработка поверхности шпона раствором NaOH или NaCO₃. Большое влияние на качество фанеры оказывает также температура шпона, повышение которой приводит к образованию пузырей и расклея.

В производстве рекомендуется использовать шпон влажностью 6% и температурой не выше 25°C. Склеивание фанеры жидкими клеями осуществляют при температуре 140-150°C.

Кроме жидких клеев резольного типа, при производстве фанеры используют также пленочные клеи, известные под названием бакелитовых. Пленки изготовляют из специальной бумаги и водорастворимого формальдегидного олигомера ЦНИИФ-С-50.

При изготовлении пленочного клея специальную бумагу массой 0,018-0,022 кг/м² пропитывают олигомером на пропиточной машине и сушат в горизонтальном сушильном агрегате при температуре 115-135°C. При этом удаляется влага и часть летучих веществ. Качество сушки контролируют по показателям влажности пленки, растворимости и плавкости олигомера.

Производство слоистых пластиков.

Условия применения фенолоформальдегидных олигомеров при производстве слоистых пластиков во многом отличаются от условий склеивания фанеры. Высокая механическая прочность, стойкость к различным физико-механическим воздействиям. Хорошие диэлектрические свойства-эти преимущества слоистых пластиков обусловлены относительно большим содержанием фенолоформальдегидного олигомера.

Слоистые пластики изготовляют из листовых наполнителей, пропитанных олигомерами, которые придают материалам монолитность и прочность. К листовым материалам на основе фенолоформальдегидных олигомеров относятся слоистые пластики на основе: древесного шпона (древесно-слоистые пластики); бумаги (гетинакс) и декоративные бумажно-слоистые пластики); ткани (текстолит); стеклянной ткани (стеклотекстолит). Древеснослоистые пластики (ДСП), изготовляемые склеиванием при повышенной температуре и под высоким давлением тонкого лущеного шпона, пропитанного олигомерами, получили широкое применение производят в виде плит и тонких листов. Технологический процесс производства древеснослоистых пластиков состоит из подготовки шпона, приготовления смол и пропиточных растворов, пропитки шпона, его сборки и прессования пакетов.

К шпону, применяемому для изготовления древеснослоистых пластиков, предъявляются определенные требования. Для изготовления наиболее пригодна березовая и буковая древесина. В нашей употребляют буковый шпон. Сорт В применяется для изготовления пластиков ДСП-А, ДСП-Б, ДСП-В, ДСП-Г для наружных слоев и слой ВВ – для внутренних.

Для производства ДСП применяют спиртовые растворы резольных олигомеров: СКС-1, СБС-1. Пропитывают шпон в открытых автоклавах.

В ванну (обычно металлическую) шпон загружают в специальном контейнере, состоящем из двух металлических рам, закрепленных с решетчатым основанием. Пачки шпона по 15-20 листов вставляют в контейнер и перекладывают проволочной сеткой Толщиной 5— 6 мм. Листы в пачке располагаются так, чтобы при загрузке контейнера в ванну направление волокон в шпоне было вертикальным. Пропитка длится 1-2 ч. Затем в закрытом автоклаве при пи мощи вакуум-насоса создается разрежение до 0,06-0,07 МПа и после 12-30 мин выдержки для отсоса воздуха и части влаги открывают кран в трубопроводе, соединяющем автоклав с мерником раствора олигомера. Раствор поступает в автоклав и заполняет его.

Сушка шпона происходит в сушильной камере, конструкция которой позволяет вести процесс в разных режимах для каждого периода, сушат до содержания влаги и летучих компонентов 3-6 %, а пропитанный водорастворимыми – до содержания влаги 3— 7 %.

После сушки содержание олигомеров в шпоне должно быть 16-25 % в зависимости от типа пластика.

Расположение определяется типом пластика. ДСП-А имеет параллельное расположение волокон. ДСП-Б – смешанное расположение. Через каждые 10-20 слоев, расположенных параллельно, один слой шпона укладывают под углом 90°С. Пластик ДСП-В характеризуется перекрестным расположением волокон в смежных слоях шпона. На его основе готовят дельта-древесину листовую. Для ДСП-Г характерно звездообразное расположение в каждом из двух смежных слоев шпона они расположены под углом 30 град. Прессование производят в многоэтажных прессах. Пакеты загружают на плиты пресса при помощи подъемника. Одновременно с подачей пара в плиты пресса создается давление до 2,5-3 МПа. Затем температуру в плитах пресса доводят до 40-150°С и с этого момента начинают отсчет времени выдержки. Выдержка изменяется от 3 до 5 мин на 1 мм толщины готового материала.

Производство древесностружечных плит

Плиты на основе фенолоформальдегидных олигомеров отличаются повышенной водо- и термостойкостью, а также высокой стойкостью к атмосферным воздействиям. Для производства древесностружечных плит рекомендуется применять олигомеры с пониженной вязкостью, такие, как СФЖ-3014, С-50, СБТ. Обладая высокими физико-механическими свойствами, фенолоформальдегидные олигомеры требуют более длительных режимов прессования и высокой температуры. К недостаткам древесностружечных плит на основе фенолоформальдегидных олигомеров относятся выделение свободного фенола и формальдегида, специфический запах и темная окраска.

Прессовочные массы

Прессовочные массы представляют собой композиции, состоящие из смол, наполнителей и других компонентов, полученные прессованием при определенных температуре и давлении.

Пресс-массы применяются главным образом в электротехнической, автомобильной промышленности и в машиностроении.

Компоненты пресс-масс

Смолы. Физические и химические свойства пресс-массы, а также ее способность к переработке зависят в основном от вида используемой фенольной смолы. В качестве компонентов пресс-масс наибольшее применение находят жидкие или твердые резола и новолаки. Для получения новолачных пресс-масс используют феноло- или фенолокрезолоформальдегидные смолы. Отверждаются новолаки гексаметилентетрамином, при отверждении выделяется небольшое количество аммиака. Скорость отверждения новолачных пресс-масс, выше скорости отверждения резольных пресс-масс. изделия из новолачных пресс-масс имеют лучший внешний вид и большую стабильность размеров, чем изделия из резольных пресс-масс.

Наряду с резолами и новолаками для изготовления пресс-масс используют также их смеси, при этом резольная смола должна быть более реакционноспособной.

Для изготовления пресс-порошков применяют твердые смолы, тогда как для получения пресс-масс, наполненных крошкой, волокном и т.д. применяют водные или спиртовые растворы смол.

Наполнители. В производстве пресс-масс используют как органические, так и минеральные наполнители. Их добавление приводит к улучшению механических, электрических и тепловых свойств, а также качества поверхности фенопласта, к уменьшению водопоглощения, усадки при переработке, дополнительной усадки, термического коэффициента расширения и к уменьшению износа. Следовательно, наполнители добавляют не в качестве "разбавителей" с целью удешевления пресс-масс и изделий из них.

Древесная мука. Большинство производимых фенольных пресс-масс используют муку как хвойных пород, так и лиственных, причем в последнем случае благодаря незначительному влагопоглощению древесины лиственных пород получают пресс-массы с улучшенными диэлектрическими свойствами.

Древесная мука не должна содержать коры, а также смолистых компонентов и включений металлов.

Свойства пресс-масс зависят от размера частиц муки. В производстве фенольных пресс-масс применяют древесную муку с частицами размером 0,16 или 0,20 мм. Содержание влаги в древесной муке должно составлять 6-8 %. Следует заметить, что сухая древесная мука трудно гомогенизируется (особенно с высокоплавкими фенольными смолами) но чем мука более влажная, тем продолжительнее время вальцевания, так как при вальцевании удаляется избыточная влага, кроме того у влажных пресс-масс ухудшаются электроизоляционные свойства. Во избежание повышения влажности древесную муку следует хранить в сухих помещениях. Содержание древесной муки в стандартных фенольных пресс-массах составляет 40—65%

Древесная пресс-масса представляет собой частицы древесины, пропитанные растворами фенолоформальдегидных смол. Их применяют для изготовления деталей машин и механизмов, работающих в узлах трения. В качестве пропиточных растворов используют, спирторастворимые олигомеры СБС-1 и СЖ-1 с концентрацией 28-33 % и вязкостью при 20°С. Содержание олигомера в пресс-массе составляет 25-30 % по отношению к массе древесины. Прессование изделий осуществляется в горячих прессах при температуре 150-160°С и удельном давлении 0-80 МПа в зависимости от конфигурации изделий.

Хлопковая целлюлоза. При получении пресс-изделий с повышенной ударной вязкостью в качестве наполнителя рекомендуется применять хлопковую целлюлозу в виде лент, волокон, тканевой крошки, ткани. Хлопковый пух как дешевый побочный продукт переработки хлопка (волокна длиной до 10мм) в смеси с синтетическими смолами находит применение в качестве наполнителя пресс-масс при изготовлении легкого конструкционного материала для кузовов автомашин.

Бумага. Бумагу для изготовления фенольных пресс-масс используют в форме волокон, крошки и полотна. Пресс-материал с бумажным наполнителем по сравнению с материалом, наполненным древесной мукой, имеет более высокие показатели ударной вязкости, а бумажное полотно обеспечивает более высокую прочность при изгибе.

Применяемая бумага должна хорошо пропитываться смолами и быть химически неактивной. Пресс-изделия, изготовленные с использованием бумажной крошки, хорошо поддаются обработке резанием, что имеет большое значение для окончательной обработки пресс-изделия (например, снятие заусенцев).

Асбест. Асбест представляет собой волокнистую смесь силикатов магния и кальция. В производстве пресс-масс используют хризотил, крокиолит и амозит. Хризотилловые волокна имеют трубчатую форму. Преимущество асбеста как наполнителя заключается в том, что он объединяет в себе достоинства минерального (незначительное водопоглощение, высокая термостабильность) и армирующего .волокнистого наполнителей.

Минеральные порошкообразные наполнители применяются в производстве фенольных пресс-масс, которые должны обладать незначительным водопоглощением и высокой термостойкостью. При использовании минеральной и древесной муки получают пресс-массы с пониженным водопоглощением, повышенной термостойкостью и меньшей усадкой и незначительном снижении прочности.

Дешевым минеральным наполнителем является асбестосланцевая мука. Однако пресс-массы на ее основе имеют незначительную механическую прочность и высокую плотность.

Фенольные пресс-массы с порошкообразным наполнителем – кварцевой мукой обладают самой высокой термостойкостью по сравнению с пресс-массами, содержащими другие минеральные наполнители. Фенольная смола, наполненная кварцевой мукой, успешно применялась и в космической технике.

Каолин (белая или фарфоровая глина) также используется в качестве наполнителя фенольных смол. Он представляет собой силикат алюминия сложного состава. Плотность каолина составляет 2000 кг/м³. Каолин обладает небольшой усадкой при переработке и,

кроме того, придает поверхности готовых пресс-изделий хороший блеск. Некоторые виды каолина уменьшают водопоглощение фенопластов.

Слюда. Для изготовления пресс-изделий с хорошими диэлектрическими свойствами применяют пресс-массы, содержащие в качестве наполнителя слюду. Чаще всего используют широко распространенный в природе минерал - мусковит (от мелкочешуйчатого до крупнолиствого). По химическому составу слюда представляет собой комплексное соединение силикатов калия и алюминия. Пресс-массы, содержащие слюду, помимо исключительных диэлектрических свойств обладают высокой теплостойкостью и незначительным водопоглощением. Слюда совместима со многими типами смол.

Стекловолоконное волокно отличается высокой удельной прочностью, небольшим относительным удлинением при разрыве, негорючестью, стойкостью к высоким температурам и химической стойкостью. Благодаря этим свойствам оно может использоваться как армирующий наполнитель.

В производстве пресс-масс используют стеклоткань, которую предварительно нарезают на куски длиной от 8 до 25 мм. От длины и диаметра подокон зависят прочностные показатели пресс-масс. С уменьшением диаметра волокна увеличивается его прочность при растяжении.

Химические волокна могут использоваться в качестве наполнителя при изготовлении фенольных пресс-масс в комбинации с другими волокнами или без них. В качестве химических волокон вводят вискозные, полиамидные и полиэфирные волокна. Фенольная пресс-масса с вискозными волокнами длиной до 10 мм имеет очень высокую механическую прочность, полиамидные волокна или отходы полиамидной ткани служат не только как упрочняющий материал, но и как модификатор, поскольку они частично растворяются в фенольной смоле в процессе прессования. Пресс-массы, наполненные химическими волокнами, легко перерабатываются и отличаются хорошими диэлектрическими и механическими показателями, высокой эластичностью и незначительным водопоглощением, теплостойкость по Мартенсу невысока (80-90°C). Они находят применение для изготовления корпусов пишущих машинок, деталей электроаппаратуры для автомобилей и т. д.

Модифицированные карбамидоформальдегидные олигомеры и материалы на их основе

Основное сырье для карбамидоформальдегидных полимеров — карбамид, меламин, анилин; альдегидным компонентом служит формальдегид.

Карбамид (мочевина) — это амид угольной кислоты, кристаллическое вещество с температурой плавления около 133 °С, хорошо растворимое в воде, хуже — в спирте. Карбамид представляет собой слабое основание и с кислотами образует соли. Он достаточно устойчив при нагревании до температуры плавления, но при более высокой температуре разлагается.

Карбамидоформальдегидные полимеры получают при реакции поликонденсации в водном растворе карбамида с формальдегидом. В зависимости от условий проведения реакции получают водорастворимые вещества, растворимые олигомерные продукты и аморфные нерастворимые полимеры. Направления реакции поликонденсации, а следовательно, и свойства образуемых продуктов зависят от соотношения исходных веществ, концентрации водородных ионов среды pH и температуры.

Механизм образования олигомерных продуктов очень сложен и еще недостаточно изучен. Обычно процесс получения карбамидных олигомеров проводят в среде с переменной pH: сначала в нейтральной или слабощелочной при отношении формальдегида к карбамиду (2...1,5):1; затем, когда образуется достаточное количество метилольных групп, — в слабокислой для ускорения процесса конденсации образуемых на первой стадии метилольных производных карбамида.

Начальные продукты конденсации карбамида с формальдегидом с 45...50 %-ной концентрацией могут быть использованы только в качестве пропиточных растворов. Для получения олигомеров, обладающих лучшими клеящими свойствами, продукты конденсации вакуумируют, при этом более глубоко протекает конденсация исходных низкомолекулярных

продуктов, удаляется часть воды и непрореагировавшего формальдегида, а также метанол и другие продукты.

В отличие от фенолформальдегидных олигомеров, способных отверждаться при нагревании без катализаторов, карбамидоформальдегидные отверждаются только с помощью отвердителей (катализаторов) при комнатной температуре или при нагревании. В качестве катализаторов отверждения используют органические — щавелевую, молочную и др., и неорганические — серную, фосфорную и др. кислоты, а также различные вещества кислотного характера или выделяющие кислоту в растворе клея. Наиболее часто в качестве катализаторов отверждения применяют аммониевые соли сильных кислот и др.

Стабильность карбамидных клеев определяется устойчивостью к желатинизации и выпадению в осадок. В процессе хранения клея в нем происходит дальнейшая поликонденсация по свободным функциональным группам олигомерного составляющего клея, сопровождающаяся увеличением вязкости раствора. Стабильность можно увеличить регулированием рН клея. Максимальная стабильность клея наблюдается при рН 7...7,5. Особенно низкой стабильностью обладают клеи с рН ниже 7, так как в кислой среде поликонденсация карбамидных олигомеров ускоряется.

Для увеличения стабильности к раствору клея добавляют вещества, являющиеся регуляторами рН среды — буру, аммиачную воду, карбамид, меламина. Стабильность клея можно повысить увеличением его концентрации — вакуумированием, а также увеличением содержания свободного и связанного формальдегида. Однако формальдегид обладает токсическими свойствами, поэтому с увеличением его содержания увеличивается токсичность клея, что ухудшает его санитарно-гигиенические характеристики.

Время отверждения влияет на условия применения клея и зависит от природы и количества катализатора (отвердителя), используемого при этом. Скорость отверждения карбамидных клеев можно изменить регулированием температуры и кислотности среды. Наибольшая скорость отверждения наблюдается при рН 2,5...4,0. Влияние содержания катализатора на увеличение скорости отверждения карбамидного клея сказывается до определенной его доли, выше которой скорость практически не изменяется. Чем выше температура выдержки клея перед отверждением, тем больше скорость его отверждения при одинаковых прочих условиях.

Количество свободного формальдегида в олигомере характеризуется его мольной долей и условиями синтеза, поэтому олигомеры, обладающие лучшими физико-механическими свойствами, должны содержать достаточно большое количество свободного формальдегида. Повышенное содержание свободного формальдегида в клее нежелательно из-за его токсичности. Это противоречие частично разрешается синтезом карбамидных олигомеров, многоступенчатой конденсацией исходных продуктов, когда начинают процесс при мольном количестве формальдегида 1,8...2,2 и заканчивают при мольном отношении формальдегида 0,9...1,2 на 1 моль карбамида. При таком способе синтеза удается снизить содержание свободного формальдегида в клее до 0,05...0,15 % без существенного ухудшения его физико-механических характеристик. Существуют и другие способы снижения свободного формальдегида в клее, например, добавление в него некоторых веществ — карбамида, аммиака, меламина, различных аминов.

Применение карбамидоформальдегидных смол в качестве клеев, связующих и пропиточных составов.

Карбамидоформальдегидные полимеры в больших объемах применяют в производствах древесно-стружечных плит, мебели, синтетического шпона, слоистых пластиков, а также при облицовывании древесных материалов, склеивании древесных изделий и конструкций. Карбамидоформальдегидные полимеры имеют высокую скорость отверждения. В отвержденном состоянии не имеют запаха, бесцветны, стойки к воздействию окружающей среды, обладают хорошей биологической стойкостью. К недостаткам таких полимеров следует отнести малую водостойкость, невысокую термо- и теплостойкость и токсичность.

В производстве древесно-стружечных плит используют жидкие связующие. Важное значение в технологическом процессе имеет вязкость связующего, которая составляет 15...40 по ВЗ-4. Благодаря высокой скорости отверждения карбамидоформальдегидных связующих

они нашли широкое распространение в производстве древесно-стружечных плит. Время прессования плит на карбамидном связующем в технологическом процессе равно 0,25...0,4 мин на 1 м толщины, в то время как на фенольном клее — 0,5...0,6 мин/мм толщины.

В производстве древесно-стружечных плит должны использоваться карбамидные связующие, не содержащие свободного формальдегида или содержащие незначительное его количество, так как свободный формальдегид выделяется не только при изготовлении, но и при эксплуатации плит. Для снижения выделения формальдегида из готовых плит их покрывают лаками или облицовывают различными материалами.

Жизнеспособность связующего с отвердителем должна быть не ниже 5...7 ч, а при раздельном нанесении связующего и отвердителя — не ниже 1.5...2 ч.

Плитные материалы изготавливают с применением карбамидоформальдегидных смол, полученных периодическим способом в цехах смол на плитных предприятиях или непрерывным способом на химических предприятиях. В промышленности используется большой ассортимент смол марок КФ-МТ; КФ-МТ (БП); КФ-МТ-ПС; КФ-МТ-15; КФ-МТ-05; КФ-НП; КФ-ЕС; КФ-А; СК-75 и другие.

Смолы отличаются молярным соотношением карбамида и формальдегида, содержанием сухих веществ, временем желатинизации (отверждения), растворимостью в воде, вязкостью и содержанием свободного формальдегида. Различаются смолы и по назначению — для поддоного и бесподдонного способа изготовления плит. Существенно различаются используемые смолы по санитарно-химическим характеристикам. Стремление производителей снизить токсичность плит.

Меламиноформальдегидные полимеры

При конденсации меламина с формальдегидом в щелочной или кислой средах на первой стадии образуются метилольные производные меламина. Однако для образования из них олигомерных продуктов необходимо повышение температуры реакционной смеси, а для увеличения скорости роста реакции - создание кислой среды, так как в щелочной среде поликонденсация происходит медленно даже при повышенных температурах.

При взаимодействии формальдегида с меламином в зависимости от их молярного соотношения могут образоваться моно-, ди- и триметилломмеламины.

Скорости присоединения первой, второй и третьей молекул формальдегида к меламину достаточно велики и почти одинаковы. Например, их константы при 70°C соответственно равны $6,1 \times 10^{-3}$; $5,4 \times 10^{-3}$; $7,4 \times 10^{-3}$ моль/(л·с). Реакция образования первых трех метилломмеламинов является экзотермической и практически необратимой, так как равновесие сильно смещено в сторону образования метилломмеламинов ($K=0,04$). После замещения атома водорода в амидной группе меламина реакционная способность вторичных аминогрупп сильно уменьшается, поэтому дальнейшее присоединение формальдегида к меламину затруднено и происходит при большом его избытке. Так, пентаметилломмеламин образуется при 8-кратном избытке формальдегида, а гексаметилломмеламин - при 12-кратном избытке.

В связи с тем, что меламин плохо растворим в воде, температура оказывает существенное влияние не только на скорость присоединения формальдегида, но и на скорость его растворения. Поэтому скорость реакции при низких температурах (ниже 60 °C) практически определяется скоростью растворения меламина в воде.

Процесс поликонденсации метилольных производных меламина протекает аналогично процессу поликонденсации метилломмочевины и может иметь место как в кислой, так и в нейтральной и щелочной средах. Направление реакции зависит от pH среды. Так, в нейтральной и слабощелочной среде образуются преимущественно диметиленэфирные, а в кислой - метиленовые связи.

При поликонденсации триметилломмеламина образуются как метиленовые, так и метиленэфирные связи, причем их количественное соотношение зависит от условий проведения реакции, Диметилломмеламин при поликонденсации образует в основном метиленовые, а гексаметилломмеламин – диметиленэфирные связи.

Технологический процесс получения меламиноформальдегидных олигомеров.

Первую стадию реакции проводят при рН 8,1-8,6 и температуре 70-80 град. После достижения водного числа 5—10 реакционный раствор охлаждают до 60 град, снижают рН до 7,5 и охлаждают раствор до 30-35 град. Наименьшая скорость поликонденсации наблюдается при рН 9-10, скорость возрастает с увеличением или уменьшением концентрации водородных ионов. При рН 4—6 процесс протекает очень быстро с образованием геля или осаждением аморфного полимера из раствора.

На скорость процесса поликонденсации влияет также мольное соотношение формальдегида, взятого в реакцию с меламинам. С увеличением степени метилолирования снижается скорость дальнейшей поликонденсации. Это обусловлено большей реакционной способностью аминогрупп по сравнению с аминными и метилольными группами. Ввиду невысокой стабильности (2-4 недели) растворов меламинамных олигомеров их производство осуществляется непосредственно при получении пресс-материалов, пропитке бумаги и т. д. Технологический процесс может быть выполнен в виде непрерывного или периодического.

Формалин из хранилища поступает в нейтрализатор, разбавляется водой до 30 %-ной концентрации и нейтрализуется 10%-ным раствором соды до рН 7,8-8,0. Из нейтрализатора формалин подается дозировочным насосом в аппарат для растворения меламина, который подается в этот же аппарат дозатором. Растворение меламина происходит непрерывно при температуре 80-85 °С. Приготовленный раствор дозировочным насосом непрерывно прокачивается через трубчатый реактор и испаритель. Температура в реакторе поддерживается в пределах 100-120°С, давление 0,4-0,6 МПа температура в испарителе составляет 100-110 °С.

Для большей стабильности реакционный раствор в случае, если он подлежит хранению, нейтрализуют до рН 9-10.

Меламиноформальдегидные олигомеры отверждаются при повышенной температуре в присутствии кислых катализаторов. Если в процессе поликонденсации рН реакционного раствора не изменяется (рН 6-7), меламиноформальдегидные олигомеры могут отверждаться без введения в них катализаторов при температуре не ниже 120-130 °С.

При отверждении олигомеров при относительно невысоких температурах (130-150 град.) процесс сшивания макромолекул происходит в результате образования между ними диметиленэфирных связей, а при более высоких температурах (180 °С) образуются также метиленовые связи. Меламиноформальдегидные олигомеры, полученные при низких мольных соотношениях формальдегида к меламинам, быстрее желатинизируются и обладают большей химической стойкостью. Материалы на основе олигомеров, синтезированных при высоком мольном содержании формальдегида, имеют большую механическую прочность. Метилольные группы меламинамного олигомера, не израсходованные на отверждение, могут отщепляться в кипящей воде, выделяя свободный формальдегид, количество которого обратно пропорционально степени отверждения.

Свойства и применение меламиноформальдегидных олигомеров.

Меламиноформальдегидные олигомеры, полученные в виде растворов, имеют консистенцию сиропа различной вязкости. Наиболее стабильными при хранении (2-3 недели) являются частично обезвоженные олигомеры. После отверждения олигомеров меламиноформальдегидные полимеры имеют достаточно высокую водостойкость, она немного ниже, чем у фенолформальдегидных полимеров. По термостойкости такие полимеры можно отнести к средней группе. При температуре 140-150 град. в полимере происходит отщепление метилольных групп в виде формальдегида и разрушение диметиленэфирных связей с образованием метиленовых и выделением формальдегида. При температуре выше 200 град. начинается интенсивное разложение полимера по химическим связям. Недостатком меламиноформальдегидных полимеров является их высокая стоимость, небольшая стабильность клеевого раствора, токсичность и невысокая химическая стойкость к некоторым реагентам.

Меламиноформальдегидные полимеры используют в производстве пресс-композиций, слоистых пластиков, фанеры, декоративно-бумажных пластиков. Их применяют в больших количествах в смеси с феноло- и карбамидоформальдегидными олигомерами. Обладающие прекрасным блеском и прозрачностью меламиноформальдегидные полимеры с успехом

используются для облагораживания поверхности древесины. В чистом виде меламиноформальдегидные полимеры используют в производстве аминопластов, в частности мелолита, а также декоративных бумажно-слоистых пластиков (ДБСП). Олигомеры, идущие на производство пресс-материалов, синтезируют при мольном соотношении формальдегида к меламину 2,2 : 1, а для ДБСП соответственно 3:1.

Растворы олигомеров, используемые для пропитки бумаги, идущие на лицевую сторону ДБСП, должны удовлетворять следующим требованиям: вязкость раствора 50-100 сП, рН 8,5-9,5; сухой остаток 40-50%. При применении сухих полимеров перед употреблением их растворяют. В последние годы меламиноформальдегидные полимеры начали использовать для пропитки декоративной бумаги, имитирующей ценные породы древесины и идущей для отделки древесностружечных плит.

Модифицированные меламиноформальдегидные олигомеры.

Эти полимеры широко применяют в лакокрасочной промышленности. Модификация преследует те же цели, что и модификация карбаминоформальдегидных олигомеров - придание растворимости в органических растворителях, способности совмещаться с различными пластификаторами и другими олигомерами и полимерами. Это особенно важно, так как лаковые пленки, получаемые из меламиноформальдегидных олигомеров, в том числе и модифицированных, отличаются большой хрупкостью и низкой адгезией к различным материалам.

Хорошие результаты получаются при совмещении меламиноформальдегидных олигомеров с полиэфирами, иногда с добавкой карбаминоформальдегидных олигомеров. Лаки на основе таких совмещенных олигомеров, высыхающие при 80-110 °С, образуют твердые, блестящие пленки, устойчивые к действию влаги и химических реагентов (концентрированной соляной кислоты, разбавленных щелочей). Пленки выдерживают нагревание до 260 °С без заметного изменения свойств.

Модифицированные меламиноформальдегидные олигомеры для лаков получают двухстадийным синтезом. Сначала проводят конденсацию меламин с формальдегидом в щелочной среде с тем, чтобы получить метилолмеламины и избежать образования олигомеров. Такие метилолмеламины этерифицируют спиртом в кислой среде одновременно с этерификацией происходит поликонденсация по метилольным группам и образование олигомеров. Поскольку при этерификации часть метилольных групп связывается спиртом и, следовательно, уже не участвует в процессе образования олигомера, то для модификации используют пента- и гексаметилोलмеламины. В качестве этерифицирующего агента можно использовать бутиловый спирт, гликоли, глицерин, маннит. Обычно применяют бутиловый спирт.

Синтез модифицированных меламиноформальдегидных олигомеров сходен с получением модифицированных карбаминоформальдегидных продуктов. Олигомеры получают при соотношении исходных компонентов -формальдегида, меламин и бутилового спирта - равном 8 : 1 : 8. В качестве катализатора на второй стадии используют фталевый ангидрид (3,5-4% от массы меламин).

Технологический процесс проводят следующим образом.

В реактор загружают формалин, нейтрализуют его раствором щелочи, после чего при перемешивании вводят меламин и нагревают реакционную смесь при 80°С. Синтез метилолмеламинов считают законченным, когда прореагирует 60% формальдегида. Затем, не останавливая мешалки, постепенно загружают бутиловый спирт с растворенным в нем фталевым ангидридом. Процесс ведут при 85-90 °С до тех пор, пока проба смеси, взятой из реактора, не перестанет расслаиваться на два слоя - водный и олигомерный.

Слой, содержащий олигомер, промывают теплой водой и сушат при остаточном давлении 0,04-0,05 МПа. На стадии сушки отгоняют воду и частично бутиловый спирт до получения раствора олигомера нужной вязкости. В такой раствор вводят либо пластификатор (например, касторовое масло), либо раствор полиэфира (например, раствор глифталевого олигомера в толуоле).

Изменяя соотношение меламиноформальдегидного и глифталевого олигомеров, можно в широких пределах изменять твердость, эластичность и адгезию пленок. Лаковые пленки с наиболее благоприятным сочетанием твердости и эластичности получают из смесей, содержащих 55-80% глифталевых олигомеров.

Лакокрасочные материалы на основе меламиноформальдегидных олигомеров широко применяют для окраски приборов, машин, механизмов, радиоаппаратуры, автомобильные лаки изготавливают на модифицированных меламиноформальдегидных олигомерах, совмещенных нитратом целлюлозы.

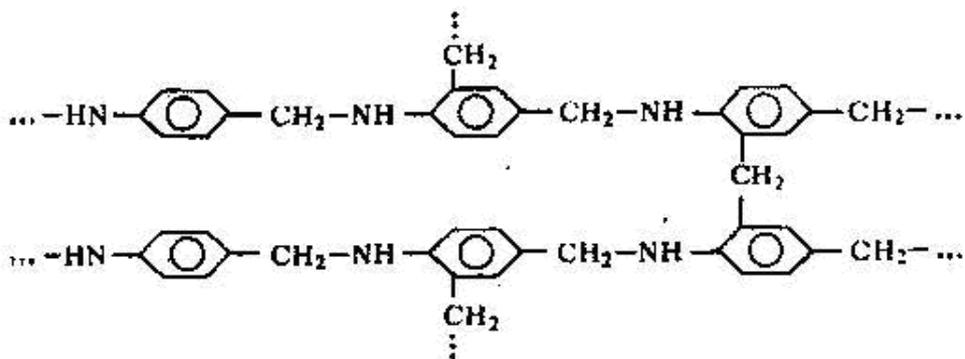
Анилиноформальдегидные полимеры.

Анилин легко вступает в реакцию с формальдегидом. При этом в зависимости от соотношения компонентов и условий проведения синтеза образуются низкомолекулярные вещества, или олигомеры, способные на нагревании прекращаться в полимеры.

В щелочной, нейтральной и слабокислой средах из анилина и формальдегида, взятых в соотношении 2:1 и 1:1, образуются метилендифенилдиамин и метиленаанилин.

В сильнокислой среде при мольном соотношении анилина и формальдегида, равном 1:1, в качестве промежуточного продукта образуется ангидроаминобензиловый спирт при его нагревании образуется термopластичный олигомер линейного строения.

При большом избытке формальдегида (мольное соотношение анилина и формальдегида равно 1 : 2 и более) и сильнокислой среде получают диметилolанилины, которые образуют олигомеры, способные переходить в пространственное строение



Отверждение олигомера протекает медленно даже при повышенных температурах. Отвержденный полимер не растворяется, но при нагревании незначительно размягчается.

Анилиноформальдегидные полимеры имеют хорошую водо- и щелочестойкость, высокую механическую прочность и диэлектрические показатели, они обладают низкой теплостойкостью и малой текучестью. Кислый водный поликонденсационный раствор анилиноформальдегидного можно использовать для пропитки бумаги. Пропитанную бумагу пропускают через ванну со щелочью и олигомер осаждается на бумаге, которую промывают затем водой и сушат. Листы, содержащие 45-50% связующего прессуют при 160°C и давлении 20 МПа., Полученный таким образом пластик имеет низкое водопоглощение и хорошие механические и диэлектрические свойства.

Техника безопасности при производстве и переработке аминальдегидных олигомеров.

Токсические свойства аминальдегидных олигомеров и полимеров определяются наличием в них свободных мономеров, отвердителей и других компонентов. Наибольшую токсичность имеет газообразный формальдегид, вызывающий раздражение глаз, дыхательных путей и приводящий к конъюнктивиту. Формалин, кроме растворенного формальдегида содержит еще метиловый спирт и муравьиную кислоту, поэтому не допускается попадания его на кожу.

Анилин - сильный яд, особенно опасен при вдыхании и попадании на кожу. При отравлении анилином оксигемоглобин превращается в метгемоглобин и наступает кислородное голодание (синюха, головная боль, головокружение, сердечно-сосудистая

недостаточность, иногда я в тяжелых случаях - психические расстройства) Предельно допустимая концентрация анилина в воздухе производственных помещений составляет 3 мг/м^3 . Сами карбаминоформальдегидные и меламиноформальдегидные полимеры в отвержденном состоянии нетоксичны.

При механической обработке изделий и материалов на основе аминопластов образуется пыль, длительное воздействие которой может привести к заболеванию дыхательных путей. Поэтому в производственных помещениях необходимо иметь приточно-вытяжную вентиляцию. Предельно допустимая концентрация пыли в воздухе производственных помещений 6 мг/м^3 .

Сырье для получения фенолоформальдегидных полимеров

Основным сырьем для фенолоформальдегидных полимеров являются фенол и формальдегид. Кроме того, применяют другие фенолы: крезол, ксиленол, резорцин. Из альдегидов все большее применение находит фурфурол. Для совместной поликонденсации с фенолом и формальдегидом также используется анилин.

Фенол $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$. В чистом виде фенол представляет собой бесцветные игольчатые кристаллы, обладающие характерным запахом.

Плотность его $1054,5 \text{ кг/м}^3$, температура плавления $40,9^\circ\text{C}$, температура кипения $182,2^\circ\text{C}$. На воздухе под действием света постепенно окрашивается в красноватый цвет; покраснение ускоряется в присутствии больших количеств аммиака, меди, железа. Фенол смешивается в любых соотношениях с водой (при температуре более 66°C), со спиртом. Хорошо растворим в эфире, хлороформе, глицерине, сероуглероде. По своим химическим свойствам фенол - очень слабая кислота (иногда его называют карболовой кислотой). Гидроксильная группа электронодонорная, направляющая реакции замещения в о- и п-положения. Фенол токсичен, обладает прижигающим действием. Предельно допустимая концентрация фенола паров в воздухе $0,005 \text{ мг/л}$.

Получают фенол из каменноугольной смолы и синтетическим путем. Каменноугольную смолу перегоняют, отбирая фенольную фракцию, кипящую при $160\text{-}250^\circ\text{C}$. В состав фенольной фракции входят фенол и его гомологи (25-40 %), нафталин (25-40 %) и органические основания (пиридин, хинолин). Нафталин отделяют фильтрованием, а остальные фракции обрабатывают 10-14%-ным раствором едкого натра оставшиеся феноляты отделяют от нейтральных масел и пиридинов продувкой острым паром и затем обрабатывают двуокисью углерода.

Выделенные сырые фенолы подвергают ректификации, отбирая последовательно фенол, крезолы и ксиленолы.

Крезол $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$. Технический крезол (трикрезол) представляет собой смесь трех изомеров (37-49 % м-крезола, до 35 % о-крезола и 25 % п-крезола)

Крезолы значительно слабее, чем фенол, растворяются в воде, однако в водных растворах щелочей, спирте и эфире растворяются хорошо. Ценность трикрезола определяется содержанием м-крезола, который способен образовывать терморезистивные смолы; о- и п-крезолы дают только термопластичные продукты.

Ксиленол $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{OH}$. Технический продукт - темная жидкость, маслянистая с неприятным запахом представляет собой смесь шести изомеров, из которых наиболее пригодным является 3,5 ксиленол, так как он способен образовывать терморезистивные полимеры.

Резорцин $(\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2)$ - кристаллическое вещество со слабым специфическим запахом и сладким жгучим вкусом, плавящееся при 110°C и кипящее при $276,5 \text{ град.С}$. При действии света и влажного воздуха резорцин краснеет. Хорошо растворяется в воде, спиртах, эфире, глицерине, но почти не растворяется в бензоле и хлороформе. В промышленности резорцин получают методом сульфирования до образования м-дисульфокислоты, которую после нейтрализации сплавляют с едким натром. Резорцин выделяют из раствора подкислением и очищают перегонкой в вакууме или кристаллизацией.

Фурфурол - бесцветная жидкость с характерным запахом, темнеющая на воздухе, температура плавления - $36,5^\circ\text{C}$, температура кипения 162°C .

Он хорошо растворяется в спирте, ацетоне, эфире, перегоняется водяным паром, в воде растворяется хуже. Фурфурол - хороший растворитель многих органических веществ, в том числе и синтетических смол. Его можно получить из любого растительного сырья: древесины, отходов сельского хозяйства (шелухи различных семян, скорлупы орехов, кукурузе стеблей), тростника. Кроме того, фурфурол является побочным продуктом на гидролизных заводах, вырабатывающих спирт из древесных отходов.

Закономерности поликонденсации фенолов с альдегидами Химическое строение сырья.

Фенольные гидроксилы, являясь заместителями первого рода, ориентируют присоединяющиеся молекулы формальдегида преимущественно в о- и п-положении. Число свободных реакционноспособных о- и п-положений в бензольном кольце (X) функциональность фенола и его гомологов при образовании поликонденсации.

С трифункциональными фенолами могут быть получены как термопластичные, так и терморезистивные олигомеры, Дифункциональные фенолы образуют только термопластичные олигомеры.

Из альдегидов только формальдегид и фурфурол способны образовывать неплавкие и нерастворимые олигомеры с трифункциональными фенолами. Другие альдегиды (уксусный, масляный) непригодны для получения терморезистивных олигомеров из-за пониженной активности и пространственных затруднений.

Молярное соотношение фенол: альдегид определяет получение различных начальных продуктов конденсации. При соотношении фенола и формальдегида 1 : 1 в начале реакции образуются главным образом о- и п-монооксидбензиловые спирты, преимущественно о-оксидбензиловый спирт (салогенин).

Монооксидбензиловые спирты способны вступать в реакцию с фенолом и между собой. В первом случае образуются изомерные диоксидифенилметаны а во втором - термопластичные смолы.

При молярном соотношении фенол: формальдегид 1 : 2 вначале происходит образование многоатомных метилфенолов (спиртов). Следует отметить, что метилфенольные группы могут занимать свободные положения в молекуле фенола, кроме мета-положения, в которых при дальнейшей поликонденсации образуются неплавкие и нерастворимые полимеры.

Кислотность среды, при которой происходит поликонденсация фенолов с альдегидами, оказывает существенное влияние на ход процесса. При проведении реакций в кислой среде ($pH < 7$) образующиеся из фенола и формальдегида фенолоспирты не устойчивы и быстро конденсируются между собой или с фенолом, образуя термопластичные олигомеры, В щелочной среде ($pH > 7$) фенолоспирты устойчивы, и дальнейшая их конденсация может происходить при нагревании или при добавлении кислых катализаторов.

Рассмотрим случаи образования термопластичных (новолачных) олигомеров:

а) при избытке фенола (соотношение фенол: формальдегид 1: 0,78...0,86) в присутствии кислотных катализаторов (при отсутствии избытка фенола образуются резольные олигомеры);

б) при большом избытке формальдегида (соотношение фенол: формальдегид 1:2...2,5) в присутствии сильных кислот в качестве катализатора. Получаемые в этом случае олигомеры не отверждаются при нагревании, но при добавлении к ним небольших количеств оснований быстро переходят в неплавкое и нерастворимое состояние.

Терморезистивные (резольные) олигомеры образуются в следующих случаях:

а) при поликонденсации избытка трифункционального фенола с формальдегидом и присутствии основных катализаторов (в щелочной среде терморезистивные олигомеры получают даже при очень большом избытке фенола, который в этом случае остается растворенным в продукте реакции);

б) при большом избытке формальдегида в присутствии как основных, так и кислотных катализаторов.

Новолачные олигомеры.

Молекулярная масса новолака увеличивается с повышением отношения формальдегид: фенол, но даже при значительном избытке фенола, например 10:1, не удается получить только диоксидифенилметан, так как образуются более высокомолекулярные продукты. В новолаках фенольные ядра связаны только метиленовыми мостиками, гидроксильные группы фенола не участвуют в реакции образования олигомеров.

При поликонденсации фенола с формальдегидом (при соотношении 1:5) в присутствии солей двухвалентных металлов (Mn, Zn, Cd, Pb и др.) при pH 4-7 образуются ортоноволаки, на основе которых готовят быстро прессующиеся материалы.

В зависимости от условий получения новолаки разделяются на фракционному составу, величине молекул и их разветвленности, а следовательно, по температуре плавления, содержанию свободного фенола, растворимости и вязкости растворов. Цвет олигомера зависит от применяемого катализатора. Минеральные кислоты (соляная и серная) вызывают потемнение олигомера, а органические (например, щавелевая) применяются для получения светлоокрашенных продуктов.

Наличие свободных реактивных центров в новолаках (в о- и п-положении к гидроксилу фенольного ядра) определяет способность этих мономеров переходить в неплавкое и нерастворимое состояние при обработке формальдегидом или уротропином. Механизм образования можно представить в следующем виде. В кислой среде происходит протонизация молекулы формальдегида с образованием карбониевого иона $\cdot \text{CH}_2\text{O} + \text{H}^+ \rightarrow \text{CH}^+\text{OH}$. Последний атакует фенольное кольцо, образуя метилолфенол.

Полученный метилолфенол в присутствии протона превращается в бензилкарбониевый ион, быстро реагирующий с другими фенолами по реакции электрофильного замещения с образованием дифенилметанов.

Резольные олигомеры.

Обычно их получают при конденсации фенола с избытком формальдегида в присутствии оснований и кислот. В состав резолов входят в основном моно-, ди- и триметилолфенолы. На количество присоединенного формальдегида большое влияние оказывает природа катализатора: в присутствии сильных оснований (NaOH, KOH) в реакцию вступает больше формальдегида, чем в присутствии аммиака, т. е. образуется больше ди- и триметилолфенолов.

При низких температурах (20-60°C) в щелочной среде образовавшиеся фенолоспирты не вступают в дальнейшую реакцию конденсации.

Резол - смесь сравнительно низкомолекулярных и разветвленных продуктов. Молекулярная масса их изменяется от 400 до 800-1600. В процессе отверждения резольных олигомеров различают три стадии.

В стадии А, называемое резольной, олигомер по своим физическим свойствам аналогичен новолаку, т. е. плавится и растворяется в щелочах, спирте и ацетоне. Однако в отличие от новолака резол представляет собой нестойкий продукт поликонденсации, который при нагревании переходит в неплавкое и нерастворимое состояние.

В стадии В полимер, называемый резитолом. Только растворяется в спирте и ацетоне, не плавится, но еще сохраняет способность при нагревании переходить в высокоэластичное, каучукоподобное состояние и набухать в растворителях.

В стадии С - конечной стадии отверждения - полимер, называем резитом представляет собой неплавкий и нерастворимый продукт, не размягчающийся при нагревании и ненабухающий в растворителях.

Механизм образования резолов можно представить следующим образом. В щелочной среде фенолы образуют феноляты, превращаются далее в хиноидные структуры. В присутствии оснований фенол находится в виде анионов.

При этом ионный заряд распространяется на всю сопряженную систему фенольного кольца, облегчая замещение в орто- и пара-положения. Эти анионы, обладающие нуклеофильными свойствами, легко реагируют с электрофильным формальдегидом с образованием анионов, которые могут превращаться в метиленхиноны. В результате этих реакций образуется смесь фенолоспиртов.

Производство новолаков.

Фенолоформальдегидные полимеры новолачного типа получают в промышленности периодическим и непрерывным способами. По периодическому способу поликонденсацию и сушку выполняют в одном аппарате. Технологический процесс состоит из следующих стадий: подготовки и загрузки сырья конденсации и сушки олигомера, слива, охлаждения и измельчения готового продукта.

Подготовка и загрузка сырья. Подготовка сырья включает операции, связанные с заполнением массных мерников и дозаторов. Поскольку фенол при обычных температурах представляет собой твердый продукт, перекачка его по коммуникациям связана с необходимостью обогрева и тщательной изоляцией трубопроводов, особенно в зимнее время. Для предотвращения затвердевания фенола в линии готовят смесь фенола с водным раствором формальдегида в определенном соотношении и после тщательного перемешивания подают ее в мерник.

Большое значение в производстве новолаков имеет правильный расчет количества сырья, загружаемого в реактор. Неточная дозировка, например увеличение количества формальдегида, может привести к получению вместо новолака резольного олигомера и к отверждению его непосредственно в аппарате. Такой продукт не может быть переработан в изделие из-за неплавкости и нерастворимости. Обычно при получении новолаков на 100 масс. ч. фенола приходится 25,0-27,5 масс. ч. Формальдегида, что соответствует мольному соотношению фенол: форме 1 : 0,78...0,86. Для некоторых марок новолаков мольное соотношение фенол: формальдегид составляет 1 : 0,91, т. е. очень близко к эквимольному. Количество катализатора составляет 0,2-1,5 мас. ч. на 100 масс. ч. фенола. В производстве новолачных олигомеров в качестве катализаторов используют как минеральные, так и органические кислоты. Из минеральных кислот чаще всего используют соляную. Она относится к числу сильно диссоциированных кислот, а поскольку скорость реакции поликонденсации фенола с формальдегидом пропорциональна концентрации водородных ионов, соляная кислота является одним из наиболее активных катализаторов. Обычно рН исходной смеси новолака составляет 1,5-1,8.

Поликонденсация фенола с формальдегидом при синтезе новолаков протекает со значительным выделением тепла, что при высокой скорости реакции сопровождается интенсивным кипением смеси и может привести к выбросу ее из аппарата. Поэтому соляную кислоту вводят обычно в два-три приема и ведут процесс при более низком коэффициенте заполнения аппарата.

Из органических кислот чаще всего применяют щавелевую. Она имеет сравнительно невысокую степень диссоциации, что дает возможность регулировать скорость процесса поликонденсации в широких пределах. Поскольку в присутствии щавелевой кислоты реакция протекает с невысокой скоростью, допускаются более высокие коэффициенты заполнения реактора, которые компенсируют увеличение длительности цикла.

Природа применяемого катализатора влияет не только на скорость поликонденсации, но и на некоторые технологические свойства полимеров. В связи с этим различают катализаторы легко- и трудноудаляемые из олигомеров. Соляная кислота легко удаляется в процессе сушки олигомера вместе с парами воды и выгодно отличается от щавелевой кислоты, при использовании которой получают продукты с относительно высокой кислотностью и, следовательно, сравнительно низкими диэлектрическими показателями. Вместе с тем использование щавелевой кислоты дает возможность получать более светлые и светостойкие новолаки, получаемые при применении соляной. К недостаткам, связанным с применением соляной кислоты в качестве катализатора, следует отнести корродирующее действие на аппаратуру.

Серную кислоту в производстве фенолоформальдегидных олигомеров применяют сравнительно редко. Она является менее активным катализатором, сильно корродирует аппаратуру и остается в олигомере в значительном количестве. Поэтому необходима последующая ее нейтрализация. К недостаткам серной кислоты следует отнести также получение при ее использовании интенсивно окрашенных темных полимеров.

После загрузки всех компонентов и интенсивного их перемешивания начинают нагревание смеси, на этой стадии процесса холодильник работает как обратный, возвращая исходное сырье и, следовательно, обеспечивая более полное его использование, а также достижение определенной степени поликонденсации.

Первичные продукты поликонденсации новолаков характеризуются гидрофобностью и нерастворимостью в реакционной смеси, поэтому в ходе реакции смесь расслаивается на более тяжелый олигомерный слой и водную фазу (воду, не вступившие в реакцию фенол, формальдегид и растворимые в воде начальные продукты конденсации). Однако поликонденсация может продолжаться и после резкого разделения слоев. Чем продолжительнее процесс, тем полнее связывается фенол и формальдегид, тем больше выход новолака и его средняя молекулярная масса. При одинаковых условиях поликонденсации чем больше отношение формальдегида к фенолу (в допустимых для новолачных олигомеров пределах), тем больше выход олигомеров по отношению к фенолу, тем выше температура размягчения образующегося новолака и его средняя молекулярная масса.

Реакция поликонденсации фенола с формальдегидом с образованием новолака - сильно экзотермический процесс, связанный с выделением 586,6 кДж тепла на 1 кг вступившего в реакцию фенола. Поэтому нагревание реакционной смеси прекращают при 55-65°C, после чего она нагревается до кипения (90-95°C) за счет теплоты реакции. Для предотвращения кипения в рубашку реактора иногда подают охлаждающую воду и проводят поликонденсацию под вакуумом, что приводит к понижению температуры вследствие более интенсивного испарения.

В ходе поликонденсации содержание фенола и формальдегида в водной фазе и конденсате постепенно уменьшается и через определенное время (примерно 1 ч) устанавливается почти на постоянном уровне свидетельствует об окончании первой стадии процесса поликонденсации. Сушат олигомеры при включенном прямом холодильнике. В процессе сушки удаляются летучие продукты: вода, формальдегид, некоторые побочные продукты реакции и часть непрореагировавшего фенола. Однако при этом происходит дальнейшая поликонденсация, сопровождающаяся увеличением вязкости олигомеров и снижается содержание свободного фенола. Повышению вязкости и особенно температуры каплепадения способствует увеличение температуры в конце сушки, поэтому процесс обычно заканчивают при 120-130°C. После сушки в олигомер вводят смазывающие вещества, например олеиновую кислоту.

Свойства новолаков. Фенолоформальдегидные олигомеры представляют собой твердые термопластичные продукты от светло до темно-коричневого цвета. Они хорошо растворяются в метиловом и этиловом спиртах, ацетоне, но нерастворимы в ароматических углеводородах, не отверждаются при длительном хранении и при нагревании до 180°C. Новолачные олигомеры технического назначения соответствуют следующим требованиям:

Температура каплепадения, °C.....95-105

Вязкость 50 %-ного спиртового раствора, сП.....70-160

Содержание бронурирующихся органических продуктов

а пересчете на свободный фенол, %, не более.....9

Понизить содержание свободного фенола в олигомере можно различными методами, например обработкой острым паром или удалением фенола за счет длительного прогрева олигомера в реакторе при 180-200°C. такая обработка позволяет уменьшить содержание фенола в готовом олигомере до 0,1 % и тем самым значительно повысить его тепло- и светостойкость.

Новолачные олигомеры в технике применяют ограниченно. По теплостойкости, химической стойкости и ряду других свойств они значительно уступают резольным. Поэтому превращение новолаков в резолы имеет большое практическое значение.

Известно три способа превращения новолачных олигомеров в резолы: 1) обработка жидких новолачных олигомеров 30-40 %-ным раствором формальдегида (этот способ применяется для получения клеев); 2) прекращение в резолы ненаполненных твердых новолачных олигомеров; 3) превращение новолаков в присутствии наполнителей. В последних двух случаях в качестве отвердителя используют главным образом

гексаметиленetetрамин. Взаимодействие новолачных олигомеров с гексаметиленetetрамином, приводящее к образованию неплавких и нерастворимых продуктов (резитов), происходит с высокой скоростью в процессе термообработки при 160-180°C, при этом скорость отверждения тем выше, чем ниже свободного фенола в новолаке.

Новолачные олигомеры с уротропином отверждаются гораздо быстрее, чем резольные.

Производство резолов

Получение фенолоформальдегидных олигомеров резольного типа зависит от условий и области их применения. Несмотря на различие способов поликонденсации, все применяемые (особенно в деревообрабатывающей промышленности) типы резольных олигомеров получают по одной общей технологической схеме.

Исходное сырье, предварительно проанализированное заводской лабораторией в соответствии с действующими ГОСТ и техническими условиями, дозируется только по массе массными мерниками. Конденсацию проводят в реакторах различной вместимости, снабженных мешалками, холодильником и приборами (термометрами, манометрами, вакуумметрами). Технологический процесс получения жидких резолов (твердые используются только для получения пресс-порошков) периодическим методом и заключается в следующем. Реактор нагревают до 40-45°C за счет подачи в его рубашку пара под давлением. Затем в реактор загружают расплавленный фенол (фенольную фракцию, трикрезол и др.) и при работающей мешалке раствор щелочного катализатора. Для растворения фенола и образования соответствующих фенолятов перемешивание продолжают 20-40 мин. Далее включают обратный холодильник и при работающей мешалке загружают воду и формалин. Смесь нагревают до температуры 50-70°C, после чего подачу пара прекращают. Так как процесс взаимодействия фенола с формальдегидом

сопровождается большим выделением тепла (реакция экзотермическая), для поддержания температуры в требуемых пределах вводят в рубашку реактора холодную воду.

После соответствующей выдержки реакционной смеси, которая соответствует периоду образования начальных продуктов и их частичной поликонденсации, температуру реакционной смеси повышают до кипения (96-98°C). При этом следят, чтобы кипение реакционной массы было равномерным. В процессе кипения ускоряется поликонденсация начальных продуктов, снижается содержание свободного фенола и формальдегида в продуктах реакции и нарастает вязкость. Продолжительность кипения зависит от реакционной способности фенольного сырья, количества катализатора и назначения готового олигомера. При загрузке формалина в два приема вторая партия добавляется обычно после охлаждения реакционной смеси до 70-85°C.

Процесс получения того или иного резольного олигомера заканчивают по достижении определенных вязкости и плотности. Плотность и вязкость реакционной смеси за период от начала нагревания до момента кипения изменяется незначительно. Первичные продукты поликонденсации имеют низкую молекулярную массу и хорошо растворяются в формалине. Однако по мере протекания реакции образуются более высокомолекулярные продукты, которые плохо растворяются в воде. Реакционная смесь расслаивается на более тяжелый смоляной слой и надсмольную воду, состоящую из воды и непрореагировавших фенола и формальдегида.

Фенолоформальдегидные резольные олигомеры представляют собой жидкие терморезистивные продукты, цвет которых изменяется в зависимости от используемого катализатора. Олигомеры, полученные в присутствии аммиачной воды и органических аминов, имеют желтый цвет, едких щелочей - красноватый, гидроокиси бария - светло-желтый. Олигомеры хорошо растворяются в спирте и ацетоне.

Отвержденные резолы (резиты) характеризуются высоко термической стойкостью. Изделия из резитов могут эксплуатироваться длительное время при температуре ниже 200°C. В интервале температур от 200 до 250°C продолжительность работы деталей измеряется сутками, от 500 до 1000°C - минутами, а от 1000 до 1500°C - секундами. Термообработка резитов при температуре выше 250°C сопровождается их деструкцией с превращением

первичной структуры во вторичную, представляющую собой высокотермостойкий механически прочный углеродистый остаток (кокс).

Для получения резолов повышенной концентрации и вязкости олигомеры подвергают вакуум-сушке, заключающейся в удалении воды, метилового спирта, формальдегида, фенола и некоторых побочных продуктов реакции. Этот процесс начинается с постепенного создания остаточного давления 0,04-0,05 МПа и температуры 70-75°C. Окончание сушки лучше всего определять по времени, заданному технологическим процессом, а контролировать по скорости отверждения. По окончании вакуум-сушки включают обратный холодильник и охлаждают полученный олигомер до 20-30°C, а затем сливают в соответствующие приемники.

Отверждение и отвердители

Взаимодействие фенола с альдегидами протекает, как правило, медленно. Поэтому для ускорения реакции и проведения ее в определенном направлении используют катализаторы. Общей особенностью поликонденсации как с кислотными, так и с основными катализаторами, является присоединение формальдегида к фенолу с образованием метилольных групп. Кислые катализаторы не только способствуют образованию метилольных групп, но и оказывают влияние на дальнейшее, также зависящее от температуры, протекание реакции между первичными фенолоспиртами и фенолами или между фенолоспиртами.

Кислыми катализаторами могут служить HCl, H₂SO₄, H₃PO₄, HCOOH, CH₃COOH, молочная, щавелевая, сульфаниловая, трихлоруксусная, в толуолсульфокислота, NH₄Cl, ZnCl₂, MgCl₂ и другие хлориды металлов кислого характера. Щелочными катализаторами служат гидроксиды щелочных или щелочноземельных металлов, NH₃, некоторые амины.

Скорость отверждения определяется, в первую очередь, реакционной способностью фенолов по отношению к формальдегиду и увеличивается в ряду: фенол - м-крезол - 3,5-ксиленол.

При отверждении резолов при нагревании (150-180°C) образуются в основном метиленовые и диметиленэфирные мостики. Последние чувствительны к высоким температурам - при 200°C и выше протекают реакции превращения, сопровождающиеся изменением цвета продукта до коричневого. Эти реакции уже не влияют на рост цепи. При этом наблюдается преимущественно окислительное восстановление хинонметидов являются типичные для подобных процессов группы и соединения: этиленовые (-CH₂-CH₂-), виниленовые (-CH=CH-), циклические хинонэфиры, а также метильные и формильные концевые группы. При температуре 300°C начинается деструкция.

Фенолофурфуrolьные полимеры

Кроме формальдегида, единственного альдегида, применяемого в производстве фенолоальдегидных полимеров перспективно также использование фурфурола. Фурфурол - исключительно реакционноспособное соединение. Под действием минеральных кислот и при нагревании он легко вступает в реакцию и образует гелеобразный неплавкий нерастворимый продукт. Поликонденсация фурфурола с фенолами трудно управляема, поэтому синтез фенолофурфуrolьных полимеров проводят в присутствии катализаторов кислотного и основного типа. Новолачные олигомеры получают при мольном соотношении фенол: фурфурол 1:0,9 образуются олигомеры, способные при температуре выше 180°C переходить в неплавкое и нерастворимое состояние.

Технологический процесс синтеза феноло-фурфуrolьных олигомеров новолачного типа состоит в следующем. Смесь фенола, фурфурола и катализатора, состоящего из едкого натра и гидроксида бария, загружают в реактор и при перемешивании нагревают в течение 20-40 мин до кипения. при температуре кипения (92-110°C) смесь выдерживают 5-6 ч при включенном обратном холодильнике. По достижении вязкости реакционной смеси равной 3 кНсм и выше. Начинают сушку, температуру в аппарате повышают до 125-130°C, после чего удаляют летучие продукты. Об окончании сушки судят по температуре каплепадения, которая должна быть 85-105°C.

фенолофурфурольные олигомеры используют только в производстве пресс-порошков, Фенолофурфурольные олигомеры в отличие от фенолоформальдегидных обладают лучшей текучестью, благодаря чему они хорошо пропитывают наполнитель. Изделия имеют однородный цвет и более красивый внешний вид.

Модифицированные фенолоформальдегидные полимеры

Промышленность предъявляет к полимерным материалам самые разнообразные требования. Они должны обладать теплостойкостью, механической прочностью, высокими диэлектрическими показателями, водостойкостью и химической стойкостью, а также сочетать морозостойкость с масло- и бензостойкостью и т.д. ни один из существующих материалов не отвечает всем этим требованиям, поэтому возникла необходимость модификации различных типов полимеров для получения материалов, обладающих комплексом этих свойств.

Для модификации фенолоформальдегидных олигомеров в промышленных масштабах применяют различные методы: 1) совместную поликонденсацию трех или более исходных продуктов (например, фенола и анилина с формальдегидом, фенола и карбамида с формальдегидом, фенола и фурфурола с формальдегидом); 2) полимер аналогичные превращения; 3) совмещение фенолоформальдегидных олигомеров с другими олигомерами и полимерами, в том числе и природными. Первый метод имеет особенно большое значение для синтеза фенолоаминоальдегидных полимеров, Второй метод используется для олигомеров, обладающих рядом специальных свойств.

Совмещенные полимеры сочетают в той или иной степени свойства полимеров, входящих в их состав. По своему механизму синтез совмещенных полимеров аналогичен получению блок- и привитых сополимеров. При полимеризации двух или более ненасыщенных мономеров или сополимеризации готового полимера с мономером. На практике терморективные фенолоформальдегидные олигомеры часто совмещают с термопластичными. И Естественно, что в этом случае получаемый полимер обладает тем меньшей способностью перехода в неплавкое (нерастворимое) состояние (отверждение), чем больше в его составе содержится термопластичного полимера.

Маслорастворимые фенолоформальдегидные полимеры. Олигомеры, получаемые поликонденсацией фенола с формальдегидом не растворяются в маслах и алифатических водородах. Для синтеза маслорастворимых олигомеров, которые могут быть использованы в лакокрасочной промышленности фенолоформальдегидные олигомеры модифицируют для уменьшения их полярности используя два основных метода: 1) блокирование фенольных гидроксиллов с образованием новолачных олигомеров, содержащих простые и сложные эфирные группы; 2) введение в исходный фенол больших неполярных групп в параположении по отношению к фенольным гидроксиллам.

Совмещенные полимеры. В промышленности такие совмещенные полимеры получают сплавлением полиамидов с новолачными фенолоформальдегидными олигомерами. Используют их в качестве связующих в производстве прессовочных порошков

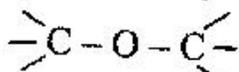
Продукты совмещения новолачных фенолоформальдегидных олигомеров с поливинилхлоридом отличаются повышенной водо- и химической стойкостью особенно с наполнителем (виброизмельченным коксом) - высокой стойкостью к действию оснований (растворов щелочных мыл, разбавленных содовых растворов). Совмещенные полимеры этого типа используют главным образом в качестве связующих в производстве прессовочных порошков (фенолита, декоррозита и др.). Совмещение проводят на вальцах при температуре холодного вальца 55-85°C и горячего 100-130°C. При этом происходит химическое взаимодействие молекул новолака с молекулами поливинилхлорида. Полимеры, совмещенные с каучуками. используют для получения прессовочных порошков, отличающихся высокой ударной вязкостью.

Для получения лаковых покрытий, отличающихся высокой кислото- и щелочестойкостью, используют эпоксидные олигомеры, совмещенные с фенолоформальдегидными. При этом фенолоформальдегидные олигомеры новолачного, так и резольного типов играют роль отвердителей для эпоксидных олигомеров. Отверждение при

175-200°C происходит за 20-30 мин. за счет взаимодействия между гидроксильными и эпоксидными группами олигомеров.

Техника безопасности при производстве фенолоальдегидных олигомеров и полимеров
Токсические свойства новолачных и резольных фенолоальдегидных олигомеров определяются в первую очередь наличием в них остаточных мономеров. Фенолы - сильные яды, которые могут вызвать поражение нервной системы как при попадании в дыхательные пути, так и на кожу. В процессе производства фенолоформальдегидных полимеров токсическое действие могут оказывать применяемые растворители и добавки.

Полиэфиры - высокомолекулярные соединения, содержащие в основной цепи



простую -C-O-C- или сложную эфирные связи. Известные в настоящее время полиэфиры разделяют на две группы - термопластичные и терморезактивные.

Термопластичные полиэфиры.

Термопластичные или линейные полиэфиры получают поликонденсацией дикарбоновых кислот с гликолями



Процесс поликонденсации проводят в токе инертного газа с примени определенном этапе вакуума для более полного удаления низкомолекулярных продуктов реакции и получения полимеров высокой молекулярной массы. Молекулярная масса образующегося полиэфира может быть различна в зависимости от соотношения исходных компонентов и их функциональности. Из термопластичных полиэфиров наибольший интерес представляют полиэтилентерефталат и поликарбонаты.

Полиэтилентерефталат. Сырьем для производства полиэтилентерефталата служит диметилтерефталат и этиленгликоль. Диметилтерефталат (CH₃ООС-С₆Н₄-ООСН₃) представляет собой белые кристаллы или чешуйки с температурой плавления 141-142°C; хорошо растворим в диметиловом эфире, хуже - в этиловом спирте и горячей воде. Получают его пропусканием соляной кислоты в метиловом спирте или же нагреванием терефталевой кислоты с метиловым спиртом в присутствии H₂SO₄.

Этиленгликоль (НОСН₂-СН₂ОН) - бесцветная малоподвижная жидкость, кипящая при температуре 197°C, плотностью 1113 кг/м³. Получают ее гидратацией окиси этилена.

Этиленгликоль гигроскопичен и хорошо смешивается с водой и этиловым спиртом.

Процесс получения полиэтилентерефталата заключается в переэтерификации диметилтерефталата и этиленгликоля с последующей поликонденсацией дигликольтерефталата.

Технологический процесс получения полиэтилентерефталата из диметилтерефталата (80 масс. ч.) и этиленгликоля (100 масс. ч) состоит из следующих стадий: подготовки сырья, переэтерификации диметилфталата этиленгликолем, поликонденсации дигликольтерефталата, охлаждения и измельчения полимера. В реактор, нагретый до 140 град. загружают диметилтерефталат (ДМТ). Отдельно в аппарате готовят раствор катализатора в этиленгликоле. Для этого этиленгликоль нагревают до 125°C и при перемешивании в него вводят катализатор (ацетат цинка 0,01 масс. ч.); раствор катализатора в этиленгликоле также подают в реактор.

Переэтерификацию проводят в токе азота или двуокиси углерода при 200-230°C в течение 4-6 ч. После отгонки метанола температуру повышают до 260-280°C и отгоняют избыточный Этиленгликоль. После загрузки реактора в течение 0,5-1 ч создается вакуум (остаточное давление ниже 0,045 МПа) для отгонки оставшейся части этиленгликоля. Этиленгликоль конденсируется в холодильнике и собирается в вакуум-сборнике. Поликонденсация проводится при 280°C в течение 3-5 ч до получения расплава заданной вязкости.

Расплавленный полиэтидентерефталат сжатым азотом выдавливается через щелевое отверстие в виде пленки на барабан, помещенный в ванну, охлаждаемую водой. Лента полиэфира идет на рубительную машину. Полученный продукт в виде крошки поступает на

подсушку и упаковку. Полиэтилентерефталат представляет собой вещество белого или светло-кремового цвета. Он нерастворим в обычных растворителях и образует растворы только в феноле, дифениле, концентрированной H_2SO_4 , м-крезоле и некоторых других органических жидкостях. Технический полиэтилентерефталат имеет среднюю молекулярную массу 15000-30000. Полиэтилентерефталат имеет следующие физико-механические свойства: плотность 1400 кг/м^3 ; предел прочности при растяжении (для ориентированной пленки) 120-190 МПа; относительное удлинение 70-130 %; водопоглощение 3-4 кг/м^3 (для пленки); коэффициент теплопроводности $0,15 \text{ кДж/м} \cdot ^\circ\text{C}$; обладает хорошей химической стойкостью к действию кислот (кроме соляной, серной, азотной), разбавленных щелочей и окисляющих агентов. Полиэтилентерефталат перерабатывают методом экструзии.

Поликарбонаты. Поликарбонаты представляют собой полиэфиры угольной кислоты и диоксисоединений жирного и ароматического рядов.

Основные технические способы получения поликарбонатов:

1. Прямое фосгенирование диоксисоединений в присутствии веществ, связывающих выделяющуюся при реакции кислоту.

2. Переэтерификация диэфиров угольной кислоты диоксисоединениями.

В зависимости от вида применяемого сырья можно получить различные поликарбонаты. Так, поликарбонат дифлон получают методом прямого фосгенирования дифенилолпропана (4,4'-диоксидифенилпропан), причем процесс получения поликарбоната дифлон может быть получен без растворителя (гетерогенным способом) и в среде растворителя (гомогенным способом), последний получил наибольшее распространение. Технологический процесс производства поликарбоната периодическим методом состоит из следующих стадий: фосгенирования дифенилолпропана, промывки раствора полимера, высаживания полимера и выделения его из суспензии, сушки полимера и регенерации растворителей и осадителей.

Поликарбонат дифлон - аморфный полимер с частично кристаллической структурой, устойчивый к действию разбавленных кислот, растворов минеральных солей, окислителей, смазочных масел, бензинов и углеводородов жирного ряда. Растворы щелочей, аммиак и амины разрушают дифлон, а растворители (ацетон, бензол и др.) вызывают набухание или кристаллизацию полимера. Он хорошо растворяется в хлорсодержащих полимерах жирного и ароматического рядов, диоксане, м-крезоле, тетрагидрофуране.

Дифлон хорошо перерабатывается литьем под давлением, экструзией, прессованием и другими методами. Температура переработки составляет $220-300^\circ\text{C}$, температура стеклования 149°C . Дифлон применяют для производства труб, санитарно-технической арматуры, пленок, а также клеевых композиций на их основе.

Термореактивные полиэфиры

Алкидные полимеры представляют собой продукты поликонденсации многоосновных кислот с многоатомными спиртами. Начиная с 1930-1933 гг. алкидные полимеры, модифицируют ненасыщенными жирными кислотами, широко применяются в лакокрасочной промышленности.

Наибольшее техническое применение имеют глифталевые полимеры, получаемые поликонденсацией глицерина с фталевым ангидридом.

Поликонденсацию проводят обычно при мольном соотношении фталевого ангидрида (3 моль) и глицерина (2 моль) при $150-180^\circ\text{C}$. На первой стадии образуются кислые эфиры, содержащие кислотные и гидроксильные группы, которые могут подвергаться дальнейшей этерификации сначала с получением полимеров линейного строения, а затем (при более высоких температурах) с превращением их в полимеры пространственного строения. Вторая стадия протекает значительно медленнее первой. Выделение воды начинается после завершения реакции примерно на 50 %, когда все ангидридные группы фталевого ангидрида практически израсходованы. Дальнейший процесс представляет собой этерификацию гидроксильных групп спиртовыми.

При 75-80 %-ной степени превращения (молекулярная масса 700-1000) происходит гелеобразование. Преждевременного гелеобразования можно избежать, вводя в реакционную смесь одноосновную кислоту, одноатомный спирт или другие добавки. При введении в

качестве модифицирующих веществ ненасыщенных жирных кислот (например олеиновой, линолевой) получают полиэферы, содержащие в боковых ответвлениях двойные связи.

Для модификации алкидных полимеров масла в значительно больших количествах, заменять высыхающие масла полувысыхающими и даже невысыхающими, что придает покрытиям на основе таких полимеров значительно большую эластичность. Скорость высыхания модифицированных алкидных полимеров является функцией содержания в них ненасыщенной кислоты. Для ускорения высыхания к ним прибавляют сиккативы.

В промышленности немодифицированные глифталевые полимеры получают конденсацией глицерина с фталевым ангидридом (2 моль: 3 моль). Реакцию проводят в реакторах изготовленных из алюминия или нержавеющей стали, которые снабжены пропеллерными или якорными ментиками. Глицерин загружают в реактор, нагревают до 110-120°C и при непрерывном перемешивании прибавляют к нему фталевый ангидрид. После растворения ангидрида реакцию смесь нагревают до 150-180°C и при этой температуре процесс ведут до тех пор, пока кислотное число не достигнет 90-120 мг КОН/г полимера, а температура каплепадения (по Уббеллоде) не составит 80-120°C. После этого полимер сливают на противни, охлаждают и измельчают.

Глифталевые полимеры хорошо растворимы в бензоле, петролейном эфире, ароматических углеводородах. Немодифицированные глифталевые полимеры имеют ограниченное применение из-за хрупкости, склонности к гелеобразованию. Они отверждаются только при длительной выдержке при высокой температуре. Эти недостатки можно устранить синтезом модифицированных глифталевых полимеров. Получают три типа модифицированных глифталевых олигомеров - тощие, средние и жирные, содержание модифицирующих масел в которых составляет соответственно менее 33, 33-50 и 50-70 %.

В деревообрабатывающей промышленности алкидные полимеры, совмещенные с карбамидоформальдегидными олигомерами в качестве защитно-декоративных покрытий. Алкидные полимеры применяют в качестве лаковых покрытий, эмалей в лакокрасочной промышленности. В электро- и радиотехнике алкидные полимеры применяют для электроизоляции. Их используют также в качестве клеев, заливочных масс, пластификаторов нитратов целлюлозы и поливинилхлорида, для изготовления композиций с каучуком.

Физико-механические свойства полимеров общего назначения:

Разрушающее напряжение, МПа:

при растяжении.....21-28

при сжатии.....112-140

при изгибе.....490-700

Ударная вязкость, кДж/м².....1,6-1,9

Тангенс угла диэлектрических потерь при 60 Гц 0,05-0,06

Диэлектрическая проницаемость при 60 Гц6,0-6,5

Водопоглощение за 24 ч, %0,08-0,1

Максимальная температура эксплуатации, °С.....176

Ненасыщенные полиэферы

В 1937г. Бредлей нашел, что ненасыщенные полиэферы способны переходить в неплавкое и нерастворимое состояние за счет наличия в них двойных связей.

Наибольшее применение нашли ненасыщенные полиэферы, получаемые поликонденсацией ненасыщенных дикарбоновых кислот, чаще всего малеиновой и фумаровой, или смеси ненасыщенной и насыщенной дикарбоновых кислот с многоатомным спиртом. Благодаря наличию в таких полиэферах двойной связи они способны к дальнейшей полимеризации к сополимеризации с различными мономерами. Обычно эти ненасыщенные полиэферы используют в виде их 60-75 %-ных растворов в различных мономерам, сополимеризуясь с которыми они образуют неплавкие и нерастворимые полимеры пространственного строения.

Ненасыщенные полиэферы отличаются от многих других термореактивных материалов тем, что они способны отверждаться при комнатной или сравнительно невысокой температуре без выделения каких-либо побочных продуктов. Это позволяет

изготавливать на их основе изделия, в частности, армированные пластики, при низких давлениях, что имеет большое значение с экономической и технологической точек зрения.

Ненасыщенные полиэфирные смолы получают в две стадии. Вначале осуществляют поликонденсацию малеиновой или фумаровой кислот или их смеси с модифицирующей ненасыщенной дикарбоновой кислотой каким-либо гликолем (этиленгликолем, диэтиленгликолем, пропиленгликолем, бутиленгликолем) или их смесями. Реакцию проводят в расплаве исходных компонентов при 170-230°C в инертной среде или при более низких температурах в присутствии растворителей, образующих азеотропные смеси с выделяющейся в процессе реакции водой.

Для облегчения удаления воды реакционную массу перемешивают, а в конце реакции нагревают в вакууме. Для ускорения процесса используют катализаторы (соли металлов, п-толуолсульфокислоту и др.) В среднем продолжительность поликонденсации в зависимости от природы исходных веществ и условий проведения реакции составляет 30 ч, кислотное число получаемого полимера равно 25-40 мг КОН/г. полимера. Молекулярную массу полимера можно регулировать: на определенном этапе процесса в реакционную смесь монокарбоновых кислот или одноатомных спиртов (например, циклогексанола). Следующей стадией приготовления ненасыщенных олигомеров является растворение ненасыщенного полиэфира в мономере. В качестве мономеров чаще всего применяют стирол. Кроме него используют винилтолуолы, метилметакрилат, акрилонитрил, диаллилфталат, триаллилцианурат, олигоэфиракрилаты.

Сополимеризация ненасыщенного полиэфира с мономером протекает в присутствии различных инициаторов (перекисей бензоила, третбутила, циклогексанона, кумола, гидроперекиси кумола, перекиси лаурила).

Вводя в состав композиций на основе ненасыщенных полиэфиров различные неорганические соединения сурьмы, фосфора, хлорированных парафинов, полифенилов можно значительно повысить их огнестойкость.

Этиленгликоль из хранилища подается на очистку в перегонный аппарат, который соединен с обратным кожухотрубным холодильником и приемником. Через мерник исходный спирт поступает в реактор. Туда же добавляют инертный разбавитель (например, ксилол). Содержимое реактора нагревают до 70°C и пропускают через реактор ток инертного газа (азот, двуокись углерода). Затем постепенно при перемешивании в реактор добавляют кислотные компоненты и, если необходимо, ингибитор полимеризации и катализатор поликонденсации. Процесс ведут при 190-210 град. В зависимости от химической природы исходных веществ продолжительность поликонденсации колеблется от 6 до 30 ч. Обычно поликонденсацию заканчивают по достижении кислотного числа реакционной смеси 25-45 мг КОН/г полимера. В конце процесса иногда применяют вакуум.

Промышленностью выпускаются ненасыщенные полиэфирные смолы различных марок, отличающиеся по свойствам и назначению. Отвержденные полиэфирные смолы являются твердыми прозрачными и непрозрачными материалами. Прозрачные материалы способны пропускать до 92 % света. Они устойчивы к действию минеральных и органических кислот, растворам солей, многих растворителей, бензина, масел; нестойки к действию щелочей, горячих кислот, хлорированных углеводородов.

Свойства неотвержденного и отвержденного полиэфира марки ПН-1:

	До отверждения	После отверждения
Плотность при 20°C, кг/м ³	1120-1150	1120-1150
Вязкость по вискозиметру ВЗ-1, с	20-40	-
Разрушающее напряжение при изгибе, МПа	-	70-100
Модуль упругости при изгибе, МПа	-	2200-2800
Ударная вязкость, кДж/м ²	-	6-12
Твердость по Бринеллю, МПа	-	140-180
Теплостойкость по Вика, °C	-	80-100

Ненасыщенные полиэфирные смолы находят широкое применение в качестве защитно-декоративных покрытий, в частности лаковых. Полиэфирные лаки имеют высокое содержание пленкообразующих веществ (от 50 до 94%), что позволяет получать за один

прием пленки толщиной 400 мк. Лаки на основе ненасыщенных полиэфиров применяют практически для всех видов древесины и древесных плит. В состав полиэфирных лаков, помимо основных компонентов (олигомера, инициатора, ускорителя), вводят небольшие количества веществ (0,1 % и более), способных образовывать твердую оболочку на поверхности покрытия (парафин, стеарин, воск), а также красители и пигменты.

В настоящее время полиэфирные лаки выпускают горячего и холодного отверждения. К полиэфирным лакам горячего отверждения относят полиэфирмалеинатные лаки ПЭ-220, ПЭ-219Н, ПЭ-214. Температура отверждения составляет около 60 °С. Жизнеспособность рабочих растворов таких лаков составляет 12-16 ч. Расход лака 600-700 г/м². Лаки горячего отверждения обладают высокой прочностью, устойчивостью к разбавленным растворам кислот и щелочей, тепло-, водо- и светостойкостью, высоким блеском.

К полиэфирным лакам холодного отверждения относят лаки ПЭ-246, ПЭ-236Н. Лаки холодного отверждения содержат в своем составе парафин и представляют собой многокомпонентные системы. Они предназначены для отделки мебельных деталей методом налива. Время высыхания лаковой пленки составляет 20-30 ч, расход лака 500-700 г/м².

Техника безопасности при производстве сложных полиэфиров

Основными исходными веществами для синтеза сложных полиэфиров являются многоатомные спирты или фенолы и поликарбоновые кислоты или их производные. Вдыхание паров этиленгликоля не приводит к острым отравлениям, но хроническое отравление возможно. При попадании через рот он действует как сосудистый и протоплазмальный яд. Поражает центральную нервную систему и почки. Токсичны как сам этиленгликоль, так и вещества, образующиеся из него в организме, в частности щавелевая кислота. При попадании внутрь возможны тяжелые и даже смертельные отравления. При длительном воздействии паров происходит раздражение глаз, верхних дыхательных путей, наблюдается повышенная сонливость, кратковременный наркоз.

Полиамиды

К полиамидам относятся белки, полимерные амиды аминокислот, амиды полиакриловой и полиметакриловой кислот, поливинилацетамид и др. Они содержат в составе основного звена амидную группу $-\text{CONH}_2$ или $-\text{CO-NH}-$. Если цепь макромолекулы построена из атомов углерода, а амидные группы находятся в боковых цепях, такие полиамиды носят название карбоцепных, если амидные группы расположены в основной цепи макромолекулы, полиамиды называются гетероцепными.

Американские химики, проводя исследования в области реакций образования циклических и линейных высокомолекулярных соединений, установили, что некоторые аминокислоты, а также смеси диамидов и двухосновных кислот в определенных условиях полимеры, представляющие значительный технический интерес. Так, из адипиновой кислоты и гексаметилендиамина был получен полиамид (полигексаметиленадипамид), первое промышленное производство которого было налажено в 1938 г. в США. Весь продукт перерабатывался на волокно нейлон.

В 1940г. было налажено производство капролактама, из которого готовилось волокно перлон, или капрон. Позднее производство полиамидных волокон было начато и в других странах (в СССР, например, в 1948г.).

Во Франции возникло производство полиамида из аминокислоты, а в СССР разработан синтез аминокислоты и поставлено опытное производство полиамида. Производится также полиамид из себациновой кислоты и гексаметилендиамина и смешанные полимеры различного состава.

Для обозначения химического состава полиамидов применяют числовую систему. Полиамид, полученный из аминокислоты, обозначают одним числом, соответствующим числу углеродных атомов в исходной аминокислоте. Например, полиамид 6 - полимер из ε-аминокапроновой кислоты $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_5\text{COOH}$ или ее лактама, полиамид 11 - полимер из аминокислоты $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$, полиамид 7 - полимер аминокислоты $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$.

Комбинация из двух чисел указывает на то, что полиамид получен из диамин и дикарбоновой кислоты. Отдельные числа указывают на содержание углеродных атомов в цепях диамина (первое число) и дикарбоновой кислоты. Например, полиамид 66 получается из гексаметилендиамина $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$ и адипиновой кислоты $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$, а полиамид 610 гексаметилендиамина и себаценовой кислоты.

Сополимеры обозначают комбинацией соответствующих чисел, после которых в скобках указывают соотношение массовых частей компонентов, взятых в реакцию поликонденсации. Например, полиамид 66/6 (60:40) получается из полиамида 66 (60 ч.) и капролактама (40 ч.).

Сырье для производства полиамидов

В качестве основного сырья для производства полиамидов применяют аминокислоты (аминокапроновую, аминокундекановую, аминокэнантовую), диамины (гексаметилендиамин) и дикислоты (адипиновую и себаценовую).

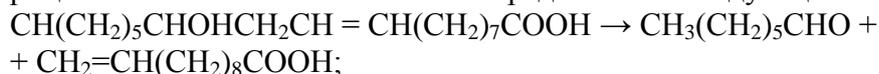
Капролактама . Поликапролактама получают из аминокэпроновой кислоты или лактама этой кислоты, причем последний предпочтительнее, так как его получение и очистка проще. Важнейшим методом получения капролактама является способ, в котором исходят из фенола

В настоящее время разработано несколько способов синтеза капролактама: из алкилбензолов - через нитроциклогексан и нитрозоциклогексан, из нитробензола и этилена на дегидрирующих катализаторах с одновременным получением окиси этилена. Предложен также усовершенствованный способ получения капролактама из анилина.

11-Аминокундекановая кислота. Исходным сырьем для ее получения служит касторовое масло, получаемое из семян клещевины, представляющее собой в основном глицериновый эфир рицинолевой кислоты. Масло омыляют концентрированным раствором едкого натра при 250°C , причем образуются рицинолевая кислота и глицерин. При нагревании до 300°C и давлении 0,013 МПа кислота распадается на энантиомерный альдегид и ундециленовую кислоту. Разделение продуктов распада производится персгонкой водяным паром.

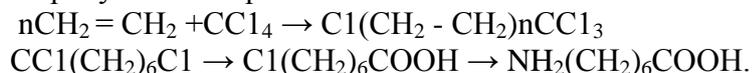
Ундециленовую кислоту обрабатывают бромистоводородной кислотой в присутствии перекиси или надбензойной кислоты, при этом получается с удовлетворительным выходом 11-бромундекановая кислота (температура плавления 50°C). Последняя после отделения от 10-бромундекановой кислоты переводится при взаимодействии с аммиаком в 11-аминокундекановую кислоту с выходом 35 %.

Чистая 11-аминокундекановая кислота плавится при $188-190^\circ\text{C}$ ее получение из рицинолевой кислоты может быть представлено следующей схемой:

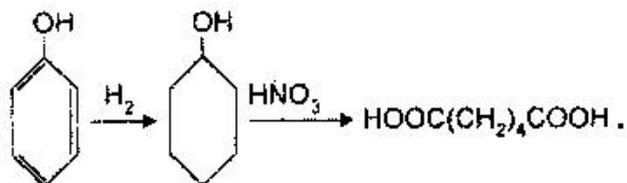


В России освоен синтез 11-аминокундекановой кислоты, на реакции взаимодействия этилена с четыреххлористым углеродом.

7-Аминокэнантовая кислота. В качестве исходных продуктов используют этилен и четыреххлористый углерод. Первая стадия процесса включает в себя полимеризацию этилена в присутствии четыреххлористого углерода под давлением 10-15 МПа при $90-100^\circ\text{C}$ в присутствии перекиси бензола:

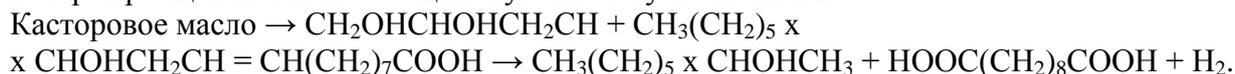


Адипиновая кислота. Эту кислоту можно получить из разнообразных химических продуктов: фенола, фурфурола, циклогексана, ацетилен, формальдегида и др. Из фенола синтез адипиновой кислоты производится через стадии фенол - циклогексанол - адипиновая кислота

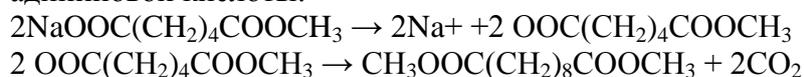


тетрагидрофуран может быть получен также из ацетилена и формальдегида под давлением 0,5-2 МПа и при 70-120°C в присутствии ацетиленидов тяжелых металлов в качестве катализаторов (например, ацетиленида меди).

Себациновая кислота. Промышленный способ получения себациновой кислоты основан на обработке касторового масла концентрированным раствором едкого натра в автоклаве при 250°C. Сначала в результате омыления масла образуется рицинолевая кислота, которая расщепляется на себациновую кислоту и октанол-2:

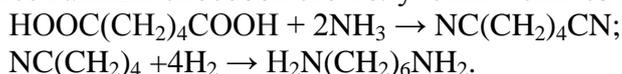


Другой перспективный метод синтеза себациновой кислоты - электролиз 20 %-ного метанольного раствора натриевой соли моноэтиленового или монометилового эфира адипиновой кислоты:



Кислоту, полученную омылением эфира, очищают перекристаллизацией (температура плавления 134°C).

Гексаметилендиамин широко применяется в производстве полиамидов. Один из наиболее важных способов его получения - синтез из адипиновой кислоты:



Свойства и применение полиамидов

Полиамиды представляют собой твердые роговидные непрозрачные продукты от белого до светло-желтого цвета, плавящиеся в узком температурном интервале. Температуры плавления промышленных образцов полиамидов, °С:

Полиамид 6	210-215
Полиамид 11	186-187
Полиамид 7	220-225
Полиамид 66	225-264
Полиамид 9	204-210
Полиамид 610	215-223

Температура плавления полиамидов зависит от количества водородных связей, возможность образования которых определяется стереохимией макромолекул. В зависимости от числа метиленовых групп в основном звене молекулы могут быть связаны водородными связями на 100 % или меньше.

Молекулярная масса технических полиамидов находится в пределах 8000-25000. Полиамиды обладают небольшой плотностью, высокой прочностью к ударным нагрузкам, хорошей масло- и бензостойкостью, низким коэффициентом трения и неплохими диэлектрическими показателями. Механические свойства полиамидов близки друг другу. Повышение рабочей температуры, модуля упругости и стабильности размеров изделий могут быть достигнуто диспергированием в полиамидах стеклянного волокна. Так, стеклонаполненный полиамид 11 имеет модуль упругости в 2-3 больший, чем стандартный полиамид 11.

Химическая реакционная способность полиамидов невелика, наиболее известная реакция - гидролиз амидных связей. Вода при тсмшв до 100°C не действует на амидные связи, но при 150°C и выше под давлением она может вызывать гидролиз. Щелочи лишь немного эффективнее воды, но кислоты заметно гидролизуют полиамиды. Особенно сильно действуют минеральные кислоты даже в разбавленных растворах. Сильные органические

кислоты (щавелевая, молочная) в водных растворах вызывают распад полиамидов на слабые органические кислоты почти не оказывают действия на амидную связь.

Водопоглощение полиамидов, особенно капрона и нейлона, довольно значительно. Диэлектрические свойства их ухудшаются с увеличением водопоглощения и повышением температуры.

Полиамиды можно перерабатывать в изделия различными способами: простым литьем, литьем под давлением, вальцеванием, каландрированием, экструзией, вытяжкой, штамповкой и центробежной отливкой. Последний метод позволяет получать из полиамида 6 крупногабаритные изделия диаметром до 1,2 м и массой до 30 кг.

Недостатки полиамидов - высокая температура плавления, небольшой интервал пластичности, трудная совместимость с пластификаторами и стабилизаторами. Часть указанных недостатков можно устранить, получив смешанные полиамиды (сополиконденсаты). Последние обладают более низкой температурой плавления, лучшей растворимостью и большей юной пластичности (до 30°C), поэтому их можно перерабатывать в изделия на обычном литевом оборудовании.

Смешанные полиамиды применяют как пленочные материалы, покрытия по дереву, металлу, бетону, керамике, коже, как прокладочные материалы и клеи. Они легко совмещаются с пластификаторами, стабилизаторами и пигментами.

В зависимости от природы применяемых исходных веществ, их соотношения, а также от условий проведения процесса можно получить низкомолекулярные полиамиды с различными свойствами, которые применяются в качестве отвердителей эпоксидных смол.

Полиамиды можно склеивать 85-98 %-ной муравьиной кислотой, или раствором полиамида в концентрированной муравьиной кислоте. Снижение концентрации муравьиной кислоты (ниже 85 %) приводит к потере клеящей способности. Для склеивания полиамидных деталей шероховатые поверхности следует смазать клеем и после кратковременного подсушивания соединить детали под легким нажимом. Склеивание улучшается при небольшой выдержке соединенных деталей при 100-110°C. Избыток муравьиной кислоты рано или поздно приводит к появлению хрупкости клеевого соединения.

Клей, не содержащий кислоты, может быть получен на основе резорцина и полиамидов, растворенных в определенных растворителях, например метаноле, этаноле, метилхлориде, бензоле и др., с добавлением небольших количеств воды. Такой клей обладает хорошей клеящей способностью, но долго схватывается и требует длительного нагревания при 100-110°C.

В последние годы полиамиды широко применяются в технике. Из них изготовляют волокно, детали машин и аппаратов, медицинское оборудование и различные предметы широкого потребления.

Волокно. Полиамидные волокна, обладая легкостью, высокой и изнаноустойчивостью и хорошим внешним видом, применяются в производстве чулочно-носочных изделий, белья, одежды и обивочных тканей.

Из полиамидного волокна вырабатывают технические ткани, имеющие высокую прочность в мокром состоянии и особенно пригодные для фильтрования нейтральных и щелочных жидкостей, изготовления рыболовных сетей, веревок и канатов, применяемых в китобойном промысле при буксировке планеров, в подъемных устройствах угольных шахт и шинный корд, позволяющий увеличить срок службы автомобильных шин в 1,5 раза.

Ткани из полиамидного волокна пригодны для изготовления приводных ремней для компрессоров, сепараторов и других машин, конвейерных лент с поливинилхлоридным покрытием, электроизоляции и др.

Антифрикционные изделия. Полиамиды широко применяются в машиностроении для изготовления антифрикционных изделий: подшипников скольжения, элементов шарнирных сочленений, частей ходовых винтов, различного рода ползунов, шестерен и т. д.

Промышленность изготавливает ряд марок полиамидов: П-54, П-54/21, П-548, П-68, АК-7, капрон, капролон В и С; некоторые из них применяются для изготовления антифрикционных изделий (П-68, ЛК-7, капрон).

Предельные нагрузки на подшипники при сухой смазке не превышают 2,5-4 МПа, при смазке водой 7-8 МПа, смазке маслом 10-12 МПа.

Капроновые подшипники могут удовлетворительно работать при температуре не выше 80-85°C.

Вводя в полиамиды порошкообразные наполнители (графит, тальк, свинец, дисульфид молибдена), можно увеличить коэффициент теплопроводности, но при этом несколько возрастает коэффициент трения.

Свойства наполненных полиамидов:

Марка полиамида	68ПО	68Т10	КГ10	КТ10
Предел прочности, МПа:				
при растяжении	50-60	50-60	45-50	50-55
при изгибе	90-100	100-110	80-85	110-120
при сжатии	80-90	100-110	-	-
Ударная вязкость, кДж/м ²	80-100	80-100	85-95	90-100

Основные преимущества полиамидных подшипников - небольшая масса, бесшумность работы, возможность эксплуатации без смазки, способность работать в воде, углеводородах и растворах щелочей, низкий коэффициент трения, хорошая прочность и устойчивость к абразивному действию твердых частиц.

Пленки. Капроновую пленку ПК-4 получают на растяжной машине методом отливки из расплава на вращающийся барабан с последующей вытяжкой в одном направлении. Она выпускается шириной 1200-1300 мм, длиной до 300 м и толщиной 0,05-0,12 мм. Ее применяют в качестве упаковочного, прокладочного и герметизирующего материала. В последнее время капроновая пленка используется для остекления парников благодаря проводимости световых и ультрафиолетовых лучей.

Клеи.

Вследствие низкой адгезии к различным материалам полиамиды не применяются в качестве клеев. Введение же в полиамиды метилольных групп, а также модификация их эпоксидными, фенолоформальдегидными и другими смолами делает полиамиды пригодными для изготовления клеев.

Добавление к спирторастворимому полиамиду 10-20 % жидкой эпоксидной смолы позволяет получать клеи с высокой прочностью при сдвиге и хорошей ударной вязкостью при низкой температуре. Метилольные группы вводят в полиамиды, обрабатывая их формальдегидом. Одна из марок метилолполиамида может быть получена при взаимодействии полиамида 54/10 (молекулярная масса 20000) с параформальдегидом (молекулярная масса 1500) при рН 5-6,5. Спиртоводный раствор этого полимера представляет собой клей.

Метилолполиамиды сохраняют обычные свойства полиамидов (устойчивость к ароматическим и хлорированным углеводородам, маслам, жирам, плесени и бактериям, высокую механическую прочность и приобретают высокую адгезию ко многим материалам, обусловленную введением полярных метилольных групп в макромолекулу полиамида. В России разработан ряд амидов (ПФЭ-2/10, АМП, МПЛ-20 МПФ-12, МПС-1 и др.), применяемых в качестве клеев, защитных покрытий, связующих, пропитывающих и герметизирующих материалов, а также активных пластификаторов, увеличивающих адгезию и эластичность жестких термореактивных полимеров. Метилолполиамиды благодаря наличию метилольных групп способны переходить в неплавкое и нерастворимое состояние. Отверждение их происходит при нагревании до 100-150°C в присутствии катализаторов (щавелевой, малеиновой, оксиметилфосфиновой кислот, аммонийных солей фосфорной кислоты и др.), вводимых в количестве 1-10 % по отношению к полимеру.

Клей ПФЭ-2/10 представляет собой 25-30 %-ный спиртовой раствор полимера вязкостью 20-60 Н·с/м². Полимер наряду с метилольными группами содержит метоксильные группы. Общий процент замещенных амидных групп достигает 42,5-49,7 %. Клей обладает хорошей адгезией ко многим материалам: силикатному и органическому стеклу, металлам, керамике, бетону, бумаге, тканям, химически обработанной резине и пластмассам (текстолиту, гетинаксу, пенополистиролу, аминопластам). Склеивать метилолполиамидным клеем можно при комнатной температуре. Отверждение клея происходит в присутствии

катализаторов. Пленка клея устойчива в течение длительного времени эксплуатации при 150-200°C. Свойства отвержденного метиллолполиамида ПФЭ-2/10:

Предел прочности пленки при растяжении, МПа:

при 18°C.....20-25
при 30°C.....50-60

Относительное удлинение пленки, %:

при 18 °C.....400-500
при 30°C.....100-125

Прочность склеивания, МПа:

алюминий (при 20°C).....2-2,5

алюминий (при 150°C).....9,5-10

силикатное стекло (при 150°C).....20-25

органическое стекло марки 1-53 (при 100°C).....17,5-20

древесина (дуб).....9-10

гетинакс.....2-3

Метиллолполиамидные клеи могут быть использованы в авиационной, машиностроительной, кожевенно-обувной, полиграфической, пищевой и других отраслях промышленности.

Введение в метиллолполиамидный клей ПФЭ-2/10 резольного фенолоформальдегидного олигомера (бакелитового лака) приводит к модификации. Метиллолполиамидно-фенолоформальдегидный клей МПФ-1, обладает высокой адгезией к металлам и эластичностью, может быть использован для склеивания стальных конструкций. Прочность на сдвиг при склеивании металлов (например, дюралюминия с дюралюминием) достигает 16-18 МПа.

Наибольшей эластичностью из всех метиллолполиамидных клеев обладает ацетонорастворимый клей АМП. Его чаще всего применяют в качестве пластификатора для жестких термореактивных полимеров, таких, как фенолофурфурольные, фурановые, резорцино-формальдегидные и др. этот клей, в частности, добавляют в композицию, используемую для изготовления шлифовальной шкурки, обладающей повышенной эластичностью и износостойкостью. Известны клеи на основе полиамидно-эпоксидных олигомеров, используемые для соединения металлов (стали и алюминия).

Метиллолполиамиды пригодны для изготовления слоистых пластиков, содержащих в качестве наполнителя стеклянную (А) и капроновую (Б) ткани.

Лаки.

Ряд полиамидов используют для приготовления лаков. Лак ПЛ-2, представляющий собой раствор полиамида 54 и резольного олигомера в этилцеллюлозе, пригоден для эмалирования медной проволоки. Лаки 54, 548, 548ст и 54/21 применяют для изготовления пленок, склеивания, пропитки тканей, нанесения покрытий по тканям, дереву и металлам. Покрытия отличаются бензино- и атмосферостойкостью (лак 548ст). Обычно чистые полиамидные лаки содержат 18-22% полимера. Получаемые из них пленки имеют предел прочности при растяжении 25-30 МПа и относительное удлинение не менее 250 %.

Техника безопасности при производстве полиамидов

В процессе производства полиамидов используются различные химические соединения - алифатические и ароматические диамины, кислоты, хлорангидриды кислот, лактамы, метанол и т. д. Многие из них токсичны. Так, гексаметилендиамин оказывает резкое раздражающее действие на кожу и слизистую оболочку глаз, вызывает изменения со стороны крови, а также сосудистые нарушения в легких, почках и сердце. Предельно допустимая концентрация гексаметилендиамина в воздухе рабочих помещений 1 мг/м³. Капролактамы может вызывать тошноту, изжогу, головные боли, а при остром отравлении - одышку, судороги. Предельно допустимая концентрация е-капролактама в воздухе производственных помещений 10мг/м³.

Полиамиды представляют собой порошки или мелкую крошку, поэтому при работе с ними необходимо пользоваться противопылевыми повязками или респираторами и спецодеждой из мягкой хлопчатобумажной ткани.

Полиамиды пожароопасны при контакте с открытым огнем. Пылевоздушные смеси их взрывоопасны, при нагревании взрывов не происходит.

Полиуретаны

Полиуретанами называют вещества, полученные взаимодействием диизоцианатов с соединениями, содержащими две гидроксильные группы и более. Свое название такие полимеры получили по уретановой группировке, входящей в состав основной полимерной цепи. Несмотря на то, что изоцианаты синтезированы в 50-е годы прошлого столетия, полиуретаны на основе их и гликолей были получены сравнительно недавно. В настоящее время полиуретаны производят практически во всех развитых странах.

Полиуретановые пенопласты, волокна, резины, клеи, лаки и другие материалы используются во многих отраслях промышленности.

Сырье для производства полиуретанов.

Основным сырьем в производстве полиуретанов служат диизоцианаты (главным образом толуилендиизоцианат и гексаметилендиизоцианат) и гидроксилсодержащие соединения полиацетали, касторовое масло, а также олигомерные сложные полиэфиры с молекулярной массой 3000. Изоцианаты получают фосфогенированием соответствующих аминов.

Изоцианаты - бесцветные жидкости с резким запахом, оказывающие раздражающее действие на кожу и слизистые оболочки.

Получение и отверждение полиуретанов.

Изоцианаты являются высокореакционными соединениями и легко взаимодействуют с веществами, содержащими подвижный атом водорода (спиртами, аминами, фенолами, водой). Реакция изоцианатов со спиртами приводит к образованию эфира карбаминовой кислоты (RNHCOOH) уретана.

С аминами изоцианаты образуют замещенные продукты ($-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-$).

С водой изоцианаты образуют неустойчивую карбаминовую кислоту.

Реакция взаимодействия изоцианатов с ди- и полигидроксилсодержащими соединениями протекает без образования промежуточных продуктов по ступенчатому механизму и происходит в результате миграции подвижного атома водорода гидроксильной группы к атому азота изоциананой группы.

Далее свободные гидроксильные группы образовавшегося диуретана реагируют с изоцианатными группами молекул диизоцианата. Этот процесс продолжается до тех пор, пока в реакции не израсходуются какие-либо из групп. При избытке спиртового компонента на концах полиуретановой цепочки будут находиться гидроксильные группы, а при избытке диизоцианата - соответственно изоцианатные группы. При использовании мономеров с тремя и более функциональными группами образуются полимеры разветвленного или пространственного строения.

Линейные термопластичные полиуретаны получают при соотношении исходных компонентов близком к эквимольному. При использовании низкомолекулярных диолов, в основном бутиленгликоля образуются твердые и жесткие полимеры. Мягкие и эластичные полиуретаны получают на основе простых и сложных олигоэфиров.

Процесс синтеза полиуретанов проводят как в массе мономеров, так и в среде растворителей. В первом случае в реактор загружают бутандиол, нагревают до $85-90^\circ\text{C}$ в атмосфере азота при интенсивном перемешивании и затем добавляют небольшими порциями в течение 30-60 мин гексаметилендиизоцианат. После окончания экзотермической реакции температуру повышают и образовавшийся полимер выдерживают при $190-210^\circ\text{C}$ до полного завершения реакции. Процесс контролируют по вязкости расплава или раствора пробы в

крезоле. По окончании реакции полимер вакуумируют (остаточное давление 0,003-0,005 МПа) для удаления пузырьков газа, затем выдавливают его из реактора сжатым азотом в виде ленты, охлаждают, дробят на куски и высушивают.

Синтез линейного полиуретана в смеси растворителей (хлорбензола и дихлорбензола) проводят следующим образом. Раствор бутиленгликоля нагревают до 60 °С, после чего постепенно добавляют эквимольное количество гексаметилендиизоцианата и нагревают реакционную смесь до кипения, при этом образовавшийся полимер выпадает в осадок в виде порошка или хлопьев. Его отфильтровывают, обрабатывают острым паром для удаления остатков растворителей и высушивают в вакууме при 65 °С.

Свойства и применение полиуретанов.

Свойства полиуретанов зависят от состава, строения и функциональности исходных мономеров. Они могут быть термопластичными и термореактивными, жесткими и эластичными.

Техническая характеристика полиуретанов:

	Жесткие	Эластичные
Плотность, кг/м ³	1210	1110-1220
Разрушающее напряжение, МПа:		
при растяжении	50-60	20-35
при изгибе	70-80	-
при сжатии	80-85	-
Относительное удлинение, %	50-150	400-650
Модуль упругости при натяжении, МПа	1250-1300	-
Ударная вязкость, кДж/м ²	50	не ломается
Твердость по Бринеллю, МПа	100-120	-
Водопоглощение, %	0,1	-
Температура плавления, °С	170-180	-
Температура размягчения по Вика, °С	150	-

Линейные полиуретаны имеют достаточно высокую температуру плавления вследствие образования водородных связей между карбонильными и амидными группами макромолекул. С увеличением числа метиленовых связей в полиуретанах понижается температура размягчения и улучшается растворимость полимера, а также увеличивается гибкость пленок и волокон из него. Присутствие фениленовых групп в макромолекуле способствует повышению жесткости и температуры плавления полимера.

Полиуретаны имеют незначительную гигроскопичность, что объясняется присутствием сложноэфирных групп в алифатической цепи полимера. Они отличаются высокой атмосферостойкостью, устойчивостью к воздействию кислорода воздуха и озона, кислот и щелочей.

Эластичные полиуретаны применяют в качестве изоляции узлов и деталей электро- и радиоаппаратуры, для покрытия дорог, троп, спортплощадок, при изготовлении кровли жилых домов и промышленных зданий. Из полиуретанов получают свободные пленки (наливом из раствора), а также устойчивые к старению волокна. Ткани с полиуретановым покрытием применяют в качестве искусственной кожи.

Из полиуретанов линейной структуры из гексаметилендиизоцианата и 1,4-бутандиола получают волокна, похожие на волокна из полиамидов 6 и 66. Такой полимер устойчив к действию минеральных и органических толст, разбавленных растворов щелочей, растворителей, масел, альдегидов и кетонов. Полимер растворим в фенолах, концентрированной серной кислоте и муравьиной кислоте.

Переработка в волокна затруднена т.к. полимер быстро кристаллизуется, волокно малогигроскопично и обладает хорошей химической стойкостью и поэтому из него изготавливают фильтры для горячей воды и кислот, а также кабельную изоляцию.

Линейные полиуретаны перерабатываются в изделия при 180~190°C. Изделия могут длительно работать при высокой влажности и температуре 100-110°C без существенного изменения физико-механических свойств. Пенопласты из полиуретанов разделяют на две группы: эластичные и жесткие. Пенопласта изготавливают смешением многоатомных спиртов с изоцианатами и водой, или смешением простых и сложных полиэфиров с полиизоцианатами и водой, иногда вместо воды используют фторсодержащие вспенивающие вещества. Эластичные пенополиуретаны с объемной массой до 35 кг/м³ применяют при температурах от 25 до 110°C для упаковки бьющихся изделий, изготовления обивочных материалов, подошв для обуви, сидений автомобилей, матрацов, теплоизоляционных материалов, обивки мебели и др. целей. Жесткие пенопласты применяют в самолето- и судостроении, заполняют внутренние полости крыльев, хвостового оперения, заполнения частей лодок, понтонов и кораблей от потопления в воде. Полиуретановые клеи и лаки нашли широкое применение в различных отраслях народного хозяйства, в том числе для склеивания и отделки древесины и древесных материалов. Различают два типа клеев: на основе изоцианатов и на основе смесей полиэфиров с диизоцианатами или их продуктами.

На основе полиэфироизоцианатов изготавливают клеи ПУ-2 и ПУ-2/10, имеющие высокие адгезионные свойства к различным материалам: металлам, полимерам, стеклотекстолитам, древесине и др. На основе полиэфиров и полиизоцианатов получают антикоррозионные и декоративные лаки.

Полиуретановые лаки предназначаются главным образом для атмосферостойких защитных и декоративных покрытий по дереву, металлу и другим материалам.

Благодаря хорошим электроизоляционным свойствам, водостойкости, теплостойкости, газонепроницаемости, Полиуретановые лаки нашли применение для эмалирования проводов.

Техника безопасности при производстве и применении полиуретанов.

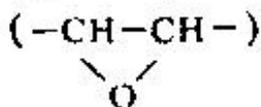
Диизоцианаты, используемые в производстве полиуретанов, являются токсичными веществами, оказывающими раздражающее действие на кожу, слизистые оболочки глаз и дыхательных путей. При длительном вдыхании они могут вызывать отравление. При отравлении диизоцианатами может развиваться астматический бронхит, а иногда и астма.

Предельно допустимая концентрация паров диизоцианатов в воздухе в помещении 0,0005 мг/м³. Наиболее опасным из них является сильно летучий гексаметилендиизоцианат.

Полиуретаны нетоксичны, но только до температуры их разложения. При температуре выше 200 °С они разлагаются и выделяют токсичные газы. При работе с диизоцианатами необходима хорошая вентиляция и обеспечение работающих индивидуальными средствами защиты от попадания диизоцианатов на кожу.

Эпоксидные полимеры.

Полиэпоксиды чаще всего имеют невысокую молекулярную массу (1000-3000) и являются в основном олигомерными веществами. Они получили название по эпоксидным группам



входящим в состав макромолекул полимера. Эпоксидные группы (α-окиси) обладают высокой реакционной способностью, особенно к веществам, содержащим подвижный атом водорода (амины, спирты, фенолы, кислоты и др.). Под действием отвердителей (химически активных веществ) эпоксидные олигомеры переходят в неплавкое и нерастворимое состояние.

Промышленное производство эпоксидных полимеров начато сравнительно недавно (с 1948 г., после освоения синтеза эпихлоргидрина, являющегося наиболее простым

эпоксисоединением. Благодаря ряду замечательных свойств, таких как высокая адгезионная прочность ко многим материалам, небольшая усадка при отверждении, высокая химическая стойкость и диэлектрические свойства, эпоксидные -полимеры нашли широкое применение в различных отраслях отечественной промышленности.

Сырье для производства эпоксидных полимеров.

В производстве эпоксидных полимеров наибольшее распространение получил эпихлоргидрин. Другим исходным веществом чаще всего служит 4,4-диоксидифенилпропан (дифенилолпропан), но могут быть и различные диамины, двухатомные спирты и дифенолы.

Бесцветная прозрачная жидкость, не смешивающаяся с водой, но растворимая в бензоле, толуоле, ацетоне, спиртах и других растворителях. Температура кипения его 117-118°C, плотность 1175-1185 кг/м³, показатель преломления 1,4382. В промышленности получают эпихлоргидрин из глицерина и пропилена.

Глицерин нагревают с соляной кислотой или галогенидами фосфора в ледяной уксусной кислоте и полученный дихлорпропанол обрабатывают щелочью, превращая его в эпихлоргидрин.

Синтез эпихлоргидрина из пропилена является наиболее перспективным методом и проводят его в проточном реакторе при 500°C и давлении 18МПа прямым хлорированием.

Дифенилолпропан - белый кристаллический продукт с температурой плавления 155°C, растворим в спирте, ацетоне, уксусной кислоте, эфире, бензоле.

Закономерности синтеза эпоксидных олигомеров.

Взаимодействие эпихлоргидрина с дифенилолпропаном протекает в несколько стадий. Сначала эпоксидные группы реагируют с гидроксильными группами бисфенола.

Затем диоксидхлоргидриновый эфир дифенилолпропана обрабатывают щелочью и в результате происходит дегидрохлорирование с образованием диглицидилового эфира дифенилолпропана.

Эпоксидные олигомеры имеют концевые эпоксидные группы и вдоль цепи - вторичные гидроксильные группы, находящиеся на значительном расстоянии друг от друга. Реакция образования эпоксидных олигомеров малоэкзотермична - она сопровождается выделением суммарно 18 кДж/моль тепла.

Промышленность выпускает вязкие низкомолекулярные (Мм 400-600), среднемолекулярные (Мм 600-1500) и высокомолекулярные (Мм 1500-4000) эпоксидные диановые олигомеры.

С увеличением степени поликонденсации эпоксидные олигомеры из низких превращаются в полутвердые и твердые продукты. Для таких полимеров применяют, термин «эпоксидное число» - число эпоксидных групп, содержащихся в 100 г олигомера.

Технология производства эпоксидных олигомеров.

Технологические процессы получения и аппаратное оформление производства эпоксидных олигомеров различных марок аналогичны друг другу и различаются последовательностью и скоростью загрузки исходных мономеров и температурным режимом. Процесс может быть осуществлен и периодической или непрерывной схеме, но периодический способ нашел наибольшее применение.

Технологический процесс производства жидких эпоксидных олигомеров периодическим методом состоит из загрузки и конденсации сырья, смывки, отгонки воды и растворителя, фильтрации и сушки. После тщательного перемешивания смеси до получения однородной суспензии в реактор вводят и раствор щелочи и постепенно повышают температуру до 60-65 град, а затем до 70-75°C под вакуумом, непрореагировавший эпихлоргидрин, пары которого охлаждаются в холодильнике, и конденсат собирается в приемнике.

Олигомер при 60-70°C промывают от хлорида натрия и побочных продуктов реакций смесью толуола и воды, взятых в соотношении 40:60. После отстаивания смеси образуется три слоя: верхний - олигомерный, нижний - водно-солевой (сливают в систему очистки сточных вод), средний - водно-толуольная эмульсия, содержащая часть эпоксидного

олигомера и продукты побочных реакций, которую подают на экстракцию для отделения олигомера.

Раствор олигомера в толуоле подают в аппарат для отгонки толуола (сушки). Пары толуола конденсируются в холодильнике, конденсат собирается в сборнике. Готовый эпоксидный олигомер фильтруют через латунные сетки и сливают в тару.

Отверждение, свойства и применение эпоксидных олигомеров.

Эпоксисоединения, в том числе и эпоксидные олигомеры, отличаются большой реакционной способностью. Они активно взаимодействуют с веществами, содержащими подвижные атомы водорода (аминами, фенолами, спиртами и др.)

Эти реакции используются при отверждении эпоксидных олигомеров. Полимеры приобретают ценные для практического применения свойства (механическую прочность, химическую стойкость, диэлектрические свойства и т. д.) лишь после образования пространственной структуры.

Для отверждения эпоксидных олигомеров применяют ряд методов в зависимости от реакционной способности и функциональности отвердителей. Наиболее распространен способ отверждения ди- и полифункциональными соединениями, способными взаимодействовать с эпоксидными и гидроксильными группами олигомера.

Отверждение полиаминами протекает с выделением тепла и большой скоростью, и при достаточной концентрации эпоксидных групп в олигомере отверждение может происходить при комнатной температуре. Реакция с аминами не сопровождается выделением побочных продуктов и поэтому полимеры при отверждении имеют минимальную усадку. Вторичные амины реагируют с полиэпоксидами медленнее и для достижения высокой степени отверждения процесс проводят при нагревании.

При отверждении третичными аминами происходит полимеризация окисного цикла по ионному механизму.

Недостаток отверждения аминами - большая токсичность многих из них, а также большой экзотермический эффект, приводящий к локальным перегревам и возникновению внутренних напряжений в полимере.

Для отверждения эпоксидных олигомеров часто используют ангидриды дикарбоновых кислот. Ангидриды кислот взаимодействуют с гидроксильными группами макромолекул с образованием сложноэфирной связи. Образовавшаяся при этом карбоксильная группа вступает в реакцию с эпокси группой, образуя новую гидроксильную группу.

Образовавшаяся гидроксильная группа может вновь реагировать со следующей молекулой ангидрида дикарбоновой кислоты.

При отверждении ангидридами дикарбоновых кислот процесс проводят при 150-200°C в течение 10-18 ч. Для ускорения процесса отверждения в олигомер добавляют небольшие количества (0,1-1%) спиртов, фенолов, третичных аминов, тиоколов и др.

Молекулярная масса исходного олигомера в значительной степени определяет свойства отвержденных полимеров. Из опыта установлено, что низкомолекулярные олигомеры лучше всего применять в качестве клеев и связующих, а более высокомолекулярные - для приготовления лаков.

Гидроксильные группы в макромолекулах обеспечивают хорошую адгезию эпоксидных полимеров к различным материалам. Эпоксидные полимеры имеют небольшое число поперечных сшивок макромолекул, которые находятся на значительном расстоянии друг от друга. Поэтому сегменты цепей между сшивками обладают некоторой подвижностью, а в результате полимеры менее хрупки и имеют высокую прочность при изгибе (до 100 МПа) и более высокую ударную вязкость по сравнению, например, с фенолформальдегидными полимерами.

В настоящее время промышленность выпускает большое количество различных марок эпоксидных олигомеров: а) диановые ЭД-8, ЭД-10, ЭД-14, ЭД-16, ЭД-20, ЭД-22 (цифра указывает нижний предел содержания эпоксидных групп), а также Э-40, Э-41, Э-49; б) эпоксиноволачные ЭН-6, УП-546, УП-642, ЭТФ; в) азотсодержащие ЭЦ, ЭА, УП-610, УП-

622 и- многие другие. Наибольшее распространение нашли диановые эпоксидные олигомеры.

Важнейшая область применения эпоксидных полимеров - клеи для склеивания стекла, керамики, древесины, металлов, бетона, пластмасс и т.д. Такие клеи успешно применяют для склеивания разнородных материалов: древесина - пластмасса, металл - пластмасса и др. Клеевой слой устойчив к действию воды, щелочей, неполярных растворителей, имеет высокую механическую прочность (особенно на сдвиг), устойчив к вибрационным нагрузкам. Эпоксидные полимеры применяют в качестве универсальных связующих для различных материалов, а также для получения лакокрасочных покрытий и пенопластов.

Техника безопасности при производстве и применении эпоксидных олигомеров.

Все эпоксидные олигомеры в неотвержденном состоянии, а также сырье для их производства, большинство отвердителей и катализаторов, разбавители и растворители - токсичные и огнеопасные вещества.

Эпихлоргидрин (легковоспламеняющаяся жидкость со слабым запахом спирта) - высокотоксичное вещество, обладающее сильным раздражающим действием. Проникая через кожу и дыхательные пути в организм человека, он вызывает головокружение, тошноту, слезотечение. Все работы с эпихлоргидрином надлежит производить в резиновых перчатках, фартуке и противогазе марки. А при попадании эпихлоргидрина на кожу его следует смыть теплой водой с мылом и протереть кожу спиртом. Предельно допустимая концентрация паров эпихлоргидрина в воздухе не должна превышать 1 мг/м³.

4, 4 - диоксифенилпропан - сильно пылящее кристаллическое вещество, раздражающе действующее на кожу, слизистые оболочки носа и глаз, поэтому работу с ним надо производить в очках, респираторе или противогазе.

Амины возбуждающе действуют на нервную систему, они могут также вызывать образование опухолей. Предельно допустимая концентрация аминов в воздухе 2 мг/м³.

При длительном воздействии на человека паров ангидридов карбоновых кислот содержание гемоглобина и число лейкоцитов в крови уменьшается. Предельно допустимая концентрация ангидрида в воздухе не должна превышать 1 мг/м³.

Эпоксидные олигомеры при попадании на кожу и длительном контакте вызывают дерматиты. При попадании на кожу загрязненный участок протереть сухим ватным тампоном и тщательно промыть горячей водой с мылом.

Раздел 4. Технология производства, свойства и применение эфиров целлюлозы.

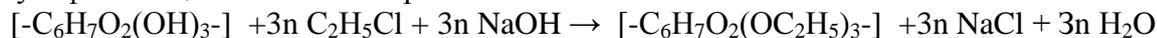
Простые эфиры целлюлозы

Простые эфиры целлюлозы представляют собой продукты алкилирования целлюлозы спиртами, главным образом метиловым, этиловым, бензиловым, а также гликолевой кислотой и окисью этилена. Они подразделяются на растворимые в органических растворителях и воде.

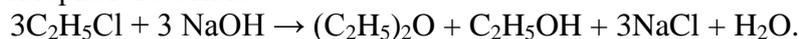
Все способы получения эфиров целлюлозы включают в себя подготовительную стадию обработки целлюлозы щелочью. Щелочную целлюлозу готовят обработкой целлюлозы 20-50%-ным раствором щелочи при 20°C. Через 1-3 ч после набухания целлюлозу отжимают и измельчают в аппаратах — измельчителях, снабженных мешалками и ножами, которые укреплены на лопастях мешалок и днище аппарата. Образующий порошок насыпной плотностью 280-300 кг/м³ подают на этерификацию в реактор.

Производство, свойства и применение этилцеллюлозы

Этилцеллюлозу (ЭЦ) получают взаимодействием щелочной хлопковой или сульфатной целлюлозы с хлористым этилом:



При алкилировании, кроме основной реакции, протекает побочная гидролиз хлористого этила:



Для снижения до минимума процесса гидролиза как при изготовлении щелочной целлюлозы, так и при алкилировании применяют 50%-ный раствор едкого натра. Избыток щелочи необходим и для нейтрализации образующейся при гидролизе соляной кислоты. Первичные гидроксильные группы целлюлозы замещаются на алкильные сравнительно легко, но дальнейшая реакция проходит значительно труднее. Поэтому реакцию проводят при 130°C в присутствии большого избытка хлористого этила (10-13 молей на 1 моль целлюлозы) в гомогенных (бензоле) и гетерогенных условиях.

Технологический процесс производства ЭЦ гомогенным способом состоит из следующих стадий: алкилирования щелочной целлюлозы, осаждения этилцеллюлозы, ее промывки и сушки. В реактор-автоклав загружают щелочную целлюлозу, этилирующую смесь (раствор хлористого этила в бензоле) и твердый едкий натр. Для получения ЭЦ со степенью замещения 2,5-2,6 концентрация щелочи должна быть не менее 60%. После герметизации реактора включают мешалку и реакционную массу нагревают в течение 1 ч до температуры начала реакции 80-85°C.

Алкилирование проводят при 110-130°C и давлении 1,3-1,6 МПа в течение 10-12 ч. Затем реакционную массу охлаждают до 70°C и образующийся раствор ЭЦ выгружают в осадитель, в который заливается холодная вода до достижения модуля ванны 1:20. Осаждение заканчивается выдержкой при 98-100°C в течение 1 ч. Летучие жидкости (эфир, спирт, бензол и хлористый этил) отгоняются и конденсируются в холодильнике, конденсат собирается в отстойнике и разделяется. Суспензия этилцеллюлозы в воде, содержащей щелочь и соль, подается в фильтр для разделения. Затем ее вновь заливают водой, нейтрализуют 0,2%-ным раствором соляной кислоты при 80-90°C, отбеливают 0,5%-ным раствором перманганата калия при 20°C, промывают водой и стабилизируют 0,2%-ным раствором едкого натра при 50°C. Стабилизированную ЭЦ дополнительно промывают горячей водой для удаления остатка щелочи и соли. После отжима на центрифуге ЭЦ влажностью 45-60% поступает в бункер, откуда пневмотранспортом или винтовым конвейером подается в сушилку. Сушка происходит в вакуум-сушильных агрегатах с перемешивающими лопастями при 80°C и остаточном давлении 0,03-0,04 МПа в течение 5-7 ч до остаточной влажности примерно 2%. После сушки просеивают и отделяют частицы диаметром более 4 мм, которые подвергают размолу.

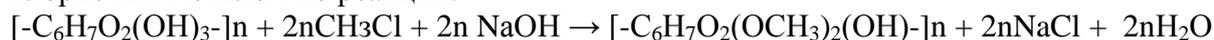
Этилцеллюлозу выпускают в виде твердых частиц желтоватого цвета насыпной плотностью 100-300 кг/м³. Наибольшее применение находит ЭЦ с высокой степенью замещения 2,3-2,6 (этоксильное число 45-50%), Она хорошо растворяется в бензоле, толуоле, хлорированных углеводородах, ацетоне и смесях растворителей (например, в спиртобензольной смеси), но не растворяется в бензине и других нефтепродуктах. ЭЦ не омыляется кислотами и щелочами, имеет хорошую адгезию к различным поверхностям. Температура размягчения ЭЦ 130-165°C, температура эксплуатации от -60 до +80 °C. Материалы на основе ЭЦ обладают хорошей водостойкостью, высокой ударной вязкостью, стойкостью к атмосферным и химическим воздействиям.

Этилцеллюлозу пластифицируют эфирами фталевой и фосфорных кислот, минеральным и касторовым маслом. Она совмещается с инденкумароновыми и фенолоформальдегидными полимерами. Газопроницаемость ее велика, в этом отношении ЭЦ превосходят только полиизобутилен и сополимеры бутадиена со стиролом.

Пластмассы на основе ЭЦ перерабатываются преимущественно литьем под давлением и экструзией. Применяется ЭЦ для литьевых и прессовочных материалов (этролов), лаков, пленок, паст, используется для покрытия упаковочной бумаги, при изготовлении искусственной кожи, лаков для отделки мебели, для консервации металлических деталей в качестве съемного защитного покрытия, наносимого из расплава, и др.

Метилцеллюлоза, карбоксиметилцеллюлоза и оксиэтилцеллюлоза: получение, свойства и применение

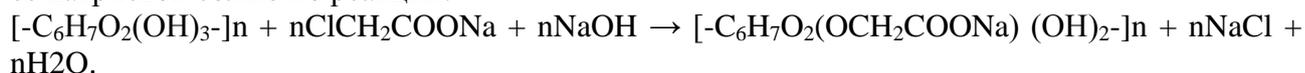
Метилцеллюлоза (МЦ) - водорастворимый полимер, содержащий 26-33% метоксильных групп (ОСН₃). Получают ее взаимодействием щелочной целлюлозы с хлористым метилом по реакции:



Хлористый метил при взаимодействии с щелочью образует диметловый эфир и метиловый спирт - побочные продукты в данном процессе.

Метилцеллюлозу чаще всего получают на основе сульфитной целлюлозы по схеме, аналогичной схеме производства ЭЦ. На 1 моль щелочной целлюлозы берут 8 молей хлористого метила (бензол не применяют). Реакцию проводят при 65-80°C в течение 7-6 ч. По окончании реакции отгоняют летучие продукты, оставшуюся щелочь нейтрализуют 5%-ной фосфорной кислотой при 90 °С и промывают МЦ водой с температурой не ниже 90 °С. После отделения жидкой фазы МЦ поступает на сушку в вакуум-сушилку, где при 90°C и остаточном давлении 0,04 МПа высушивается в течение 6 ч до остаточной влажности около 5 % .

Карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ) - простой эфир целлюлозы и гликолевой кислоты. Получают ее при взаимодействии щелочной целлюлозы с монохлоруксусной кислотой или ее натриевой солью по реакции:



Одновременно с основной протекает побочная реакция гидролиза монохлорацетата натрия до натриевой соли гликолевой кислоты. На практике получают натриевую соль КМЦ (NaКМЦ) со степенью замещения 0,4-1,0 периодическим или непрерывным методом.

Получение КМЦ происходит в гетерогенных условиях при обработке щелочной целлюлозы монохлорацетатом натрия в присутствии небольшого количества воды. Все компоненты тщательно перемешивают и перетирают в лопастных смесителях периодического действия в течение 1,5-2,5 ч. при 20 °С. При этом происходит карбоксиметилирование целлюлозы. Затем NaКМЦ сушат воздухом в течение 2-3 мин при 90-120°C и измельчают на молотковых мельницах. Технический продукт содержит в качестве примесей хлорид, гидрат окиси и гликолят натрия. Примеси удаляют экстракцией этиловым спиртом. Очищенную NaКМЦ отжимают в гидравлическом прессе под давлением 2 МПа, разрыхляют и сушат воздухом при 65-70°C.

Окись этилена реагирует как с гидроксильными группами целлюлозы, так и с первичной гидроксильной группой ОЭЦ. Таким образом, в отличие от других производных целлюлозы, ОЭЦ характеризуется не только степенью замещения гидроксильных групп в элементарном звене (она составляет 0,7-1,0), но и числом молей окиси, присоединенной к первичному гидроксилу уже образовавшейся ОЭЦ (оно составляет 2,0-2,8). Поэтому строение ОЭЦ может быть представлено следующим образом:



Оксиэтилирование щелочной целлюлозы проводят в вертикальном винтовом аппарате планетарного типа. В верхнюю часть аппарата подают целлюлозу и окись этилена. Температура поддерживается в пределах 20°C (верх) и 40°C (низ), вакуум 0, 1 МПа. На 1 моль целлюлозы вводят 1,5-2 моля окиси этилена. Продолжительность нахождения массы в аппарате 4,5-5 ч. ОЭЦ, выходящую из аппарата, охлаждают до 20°C, нейтрализуют 20%-ным раствором уксусной кислоты в ацетоне до рН 6-7, отжимают в прессе через капроновую ткань под давлением 4 МПа и экстрагируют смесью метилового спирта с ацетоном (1:1) при модуле ванны 1:10, отделяя полиэтиленгликоли и ацетат натрия. Сушка ОЭЦ проводится в вакуум-сушилке при перемешивании в течение 4 ч при 60°C и остаточном давлении 0,02 МПа.

Метилцеллюлоза выпускается в виде волокнистых хлопьев белого или желтоватого цвета (плотность 1290-1310 кг/м³), хорошо растворимых в воде при температуре не выше 40°C (лучше при 1 0°C). Другими растворителями служат безводные органические кислоты (муравьиная, уксусная), пиридин, бензиловый спирт, смесь метилового спирта с метилхлоридом. Метилцеллюлоза характеризуется разрушающим напряжением при растяжении 60-80 МПа и относительным удлинением 15%. Она находит разнообразное применение в различных областях промышленности: в текстильной (для шлихтования), бумажной (для склеивания и мелования бумаги), химической (как эмульгатор и диспергатор), косметической, фармацевтической, пищевой, в сельском хозяйстве и др.

Карбоксиметилцеллюлоза выпускается в форме целлюлозогликолевой кислоты (НКМЦ) и в виде ее натриевой соли (NaКМЦ). Наибольшее практическое значение имеет

NaКМЦ, представляющая собой белое вещество порошкообразной или волокнистой структуры, насыпной плотности 100-800 кг/м³, хорошо растворимое в воде. КМЦ применяют в тек-стильной промышленности (для шлихтования нитей и тканей, в качестве загустителя красок), в производстве моющих средств (как добавку). Очищенную КМЦ употребляют в производстве клеев и лаков.

Оксиэтилцеллюлоза - порошкообразное или волокнистое вещество плотностью 1340 кг/м³, растворимое в воде, диметилсульфоксиде, метилпирролидоне, этанолаmine, в водном растворе едкого натра. Используется главным образом как загуститель при изготовлении красок, фотоэмульсий и фотобумаги, как эмульгатор в производстве ПВХ, ПВА и других полимеров. Находит применение в текстильной промышленности, а также при изготовлении бумаги, клеев, паст, чернил и т. п. Пленки из ОЭЦ имеют хорошие механические свойства: разрушающее напряжение при растяжении 27-28 МПа, относительное удлинение 14-40 %.

Сложные эфиры целлюлозы

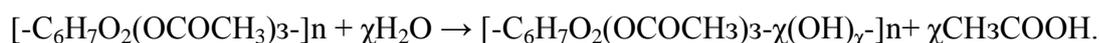
Сложные эфиры целлюлозы получают этерификацией целлюлозы минеральными кислотами или ангидридами органических кислот. Наибольшее техническое значение имеют нитраты, ацетаты, ацетобутираты, ацетопропианаты целлюлозы. На основе эфиров целлюлозы получают различные материалы: целлулоид -термопластичный материал из нитратов целлюлозы, этролы - термопластичный материал из сложных и простых эфиров целлюлозы с наполнителем.

Производство, свойства и применение ацетатов целлюлозы

Ацетаты целлюлозы (АЦ) получают при действии уксусного ангидрида на целлюлозу в присутствии катализатора (серной или хлорной кислоты). Образуется трехзамещенный эфир — триацетат целлюлозы (ТАЦ)



Для получения эфиров с меньшей степенью замещения ТАЦ подвергают гидролизу в присутствии серной или азотной кислоты:



Скорость образования АЦ по реакции ацетилирования уксусным ангидридом зависит от активности исходной целлюлозы и условий проведения процесса. Обычно в производстве АЦ активацию хлопковой целлюлозы осуществляют ледяной уксусной кислотой. При этом целлюлоза набухает и становится доступной для воздействия уксусного ангидрида. При набухании происходит разрыхление надмолекулярной структуры целлюлозы и частичное разрушение водородных связей. Эффективность активации зависит от состава активирующей смеси, температуры и продолжительности процесса. Активацию целлюлозы проводят замачиванием в большом избытке жидкости или обработкой парами жидкости.

При активации замачиванием в ледяной уксусной кислоте берут целлюлозу влажностью не более 5% и кислоту по массе в 10 раз больше по сравнению с целлюлозой.

Продолжительность активации зависит от температуры:

Температура, °С	20	30	80
Продолжительность активации, ч.	2-8	1-4	¼-1/3

При активации парами уксусной кислоты ее берут в меньшем количестве, чем это необходимо для смачивания целлюлозы.

Существуют гомогенные и гетерогенные промышленные способы производства ТАЦ, каждый из которых может быть оформлен в виде периодического, непрерывного или полунепрерывного процесса. При гомогенном способе получения АЦ в состав реакционной смеси входит растворитель (уксусная кислота и метиленхлорид), в результате чего по

окончании процесса ацелирования образуется гомогенный раствор продукта, так называемый сироп. Этот способ применяют для получения диацетата целлюлозы (ДАЦ).

При гетерогенном способе получения АЦ в состав реакционной смеси вводят вещества, препятствующие растворению продукта: бензол, толуол, ксилол. Этот способ применяют для получения ТАЦ. Технический процесс производства ТАЦ гетерогенным способом состоит из следующих стадий: активации целлюлозы, ацелирования целлюлозы, нейтрализации реакционной смеси, промывки ТАЦ бензолом и отгонки с острым паром частичного гидролиза ТАЦ, промывки и сушки.

Процесс осуществляют в аппарате-ацелиляторе, представляющем собой горизонтальный цилиндрический кожух вместимостью 5-7 м³ из специальной кислотоупорной стали с полым валом. Внутри него вокруг горизонтальной оси вращается перфорируемый барабан с регулируемой частотой вращения от 0,1 до 6 с⁻¹. В торцевых стенках кожуха и барабана имеются герметично закрывающиеся люки для загрузки целлюлозы и выгрузки готового продукта. В одну из торцевых стенок кожуха введена трубка малого диаметра для загрузки катализатора, а к верхней части подведены трубопроводы загрузки жидкостей, отвода паров воды и бензола и для соединения с атмосферой.

В ацелилятор загружают разрыхленную целлюлозу, а затем при медленном вращении барабана (0,2-0,25 с⁻¹) активирующую смесь, нагревают до 50-55°C, в количестве, достаточном для создания массового соотношения целлюлоза : смесь, равном 1:10 ... 1:14. Активирующая смесь содержит уксусную кислоту с небольшим количеством воды, бензол (до 20 %) и небольшое количество уксусного ангидрида.

Через 1 ч активирования целлюлозы при частоте вращения барабана 6,5 с⁻¹ удаляют избыток жидкости из ацелилятора и целлюлозу заливают ацелилирующей смесью, содержащей 45-47 % уксусного ангидрида, 18-20 % уксусной кислоты и 33-35% бензола, в количестве, необходимом для создания модуля ванны 1:14... 1: 15.

В реакционную массу, охлажденную до 23°C, постепенно, в течение 50 мин, вводят катализатор - хлорную кислоту в количестве 0,7-1% по массе целлюлозы в смеси с уксусной кислотой. При 35-36°C через 2-2,5 ч. образуется ТАЦ. Для улучшения его растворимости в ацелилятор подают серную кислоту (0,5-0,6% исходной целлюлозы), которая способствует частичной деструкции ТАЦ. По достижении требуемой вязкости растворов ТАЦ смесь нейтрализуют раствором ацетата натрия в течение 30 мин, а затем отжимают ТАЦ.

Для отмывки от остатка ацелилирующей смеси ТАЦ 3-4 раза промывают бензолом при модуле ванны 1:6...1:7 и продолжительности промывки 1 ч. Затем ТАЦ промывают водой. Для улучшения растворимости ТАЦ и получения прозрачных растворов в смеси метилхлорида с метиловым спиртом (9:1) проводят частичный гидролиз ТАЦ при 40-45 град. 10%-ным раствором азотной кислоты в течение 3-3,5 ч. Содержание ацетатных групп в ТАЦ составляет 58-59 %.

Частично гидролизованный ТАЦ после отжима от раствора азотной кислоты до 5 раз промывают обессоленной водой при 20°C. Последнюю промывку проводят подщелоченной водой (рН 7-7,5). После промывки и отжима содержание влаги в продукте составляет 50-60%. Сушат его в ленточной сушилке 4 воздухом при 120-135°C до содержания влаги не более 2 % в течение 15-20 мин.

Диацетат целлюлозы (ДАЦ) получают гидролизом ТАЦ, производимым гомогенным способом. Технологический процесс производства ДАЦ состоит из следующих стадий: активации целлюлозы, ацелирования целлюлозы, частичного гидролиза ТАЦ, нейтрализации реакционной смеси, отгонки метилхлорида, осаждения ДАЦ, его измельчения, промывки и сушки.

Ацетаты целлюлозы представляют собой волокнистые или порошкообразные вещества белого цвета плотностью 1290 - 1320 кг/м³. Средняя молекулярная масса АЦ составляет 50000 - 150000, причем более высокомолекулярные продукты получают гетерогенным методом. Ацетаты целлюлозы устойчивы к действию разбавленных кислот, бензина, бензола, масел и спиртов. Едкие щелочи омыляют ацетатные группы. Термостабильность АЦ невысокая; уже при 190 - 210°C изменяется окраска материала, а при 230°C начинается деструкция АЦ. Они воспламеняются в огне, но горят слабо и затухают при выносе из огня.

Свойства АЦ зависят от содержания в них связанной уксусной кислоты. С уменьшением степени этерификации улучшается их растворимость в органических растворителях, совместимость с пластификаторами, повышается гигроскопичность и степень набухания продуктов в воде, но ухудшаются прочностные свойства. ТАЦ содержит 62,4% связанной уксусной кислоты и имеет температуру размягчения 290°С. Из-за трудностей переработки и недостаточной растворимости его переводят в частично гидролизованый ТАЦ с содержанием 56 - 60,5% ацетатных групп, растворяющийся в хлорированных углеводородах (метилхлориде, хлороформе, дихлорэтаноле), муравьиной и уксусной кислотами. Такой ТАЦ обладает более высокими свойствами, чем ДАЦ, но он все же с трудом пластифицируется и недостаточно эластичен.

Диацетат целлюлозы с содержанием связанной уксусной кислоты 53- 56 % растворяется значительно лучше (практическое значение имеют его растворы в метил- и этилацетате, ацетоне). Он превосходит ТАЦ по эластичности, но уступает последнему по механической прочности и водостойкости.

Физико-механические свойства пленок из эфиров целлюлозы:

	ТАЦ	ДАЦ	НЦ
Плотность, кг/м ³	1280	1320	1580-1650
Разрушающее напряжение при растяжении, МПа	100-130	80-110	80-120
Относительное удлинение, %	25-45	20-40	15-30
Водопоглощение, %	3-4	12	1,0-2,0
Термостойкость, °С	150	150	-
Диэлектрическая проницаемость при 10 ⁶ Гц	2,5	2,5	7,0
Тангенс угла диэлектрических потерь при 10 ⁶ Гц	-	-	0,03-0,06

Пленки из ТАЦ готовят методом полива, а из ДАЦ с содержанием до 10% пластификатора — методами экструзии и полива. Пленки из АЦ обладают хорошей прозрачностью, блеском и механической прочностью, они имеют небольшую усадку при нагревании и стабильность размеров. Поверхность пленок не электризуется и хорошо воспринимает многие краски. Пленки легко склеиваются, металлизуются и дублируются с бумагой и алюминиевой фольгой.

Пленки из АЦ благодаря высокой прочности, прозрачности, малой деформируемости, долговечности, коэффициенту преломления, близкому к коэффициенту преломления фоточувствительных материалов и отсутствию самовоспламенения применяют в качестве основы для кино- и фотопленок, магнитофонных лент и различных упаковочных материалов, для изготовления канцелярских принадлежностей, а также в качестве клея для изоляции (межвитковая изоляция в катушках, конденсаторы и др.).

Диацетат целлюлозы широко применяют для получения этролов других видов пластмасс, лаков, огнестойких покрытий и искусственных волокон.

Производство, свойства и применение нитратов целлюлозы

Сложные эфиры азотной кислоты и целлюлозы - нитраты целлюлозы (НЦ) получают взаимодействием целлюлозы с концентрированной азотной кислотой:



Нитраты целлюлозы, содержащие 12,5-13,6% азота (пироксилин) используются для получения взрывчатых веществ. Нитраты целлюлозы, содержащие 10-12% азота (коллоксилин), применяются в качестве связующего в производстве целлулоида, этрола, а также лаков.

Нитрующая смесь состоит из смеси азотной и серной кислот и воды. Серная кислота не только связывает воду, выделяющуюся при реакции, и тем сдвигает равновесие в сторону

образования эфира, но и способствует набуханию целлюлозы, что ускоряет диффузию нитрующей смеси, а также повышает реакционную способность азотной кислоты. Степень замещения целлюлозы зависит от содержания воды в нитрующей смеси. Чем ее больше, тем меньше содержание азота в продукте и ниже степень полимеризации. Для получения коллоксилина применяют смесь следующего состава, % по массе: азотной кислоты 18 - 20; серной кислоты 60-63; воды 18-20. Соотношение серной и азотной кислот в смеси влияет главным образом на скорость нитрования.

Нитраты целлюлозы получают гомогенным и гетерогенным способами по периодической или непрерывной схеме. При гомогенном способе нитрующая смесь содержит растворитель, а при гетерогенном способе растворитель отсутствует. Гетерогенный способ нашел наибольшее применение в промышленности.

Технологический процесс производства коллоксилина периодическим методом состоит из следующих стадий: нитрования целлюлозы, стабилизации и обезвоживания коллоксилина.

Хлопковую целлюлозу в виде рыхлой массы, измельченной бумаги, содержащей 6-10 % влаги, подсушивают горячим воздухом до содержания влаги не более 1 % и подают в бункер. В нитратор загружают нитрующую смесь из мерника, а затем целлюлозу из бункера. Нитраторы вертикальные аппараты с коническим днищем, снабженные двумя мешалками, вращающимися в противоположные стороны. Продолжительность нитрования 60 мин при 40°C; модуль ванны 1:30...1: 35.

По окончании процесса массу спускают через нижний люк в центрифугу. Концентрированные отработанные кислоты направляют на регенерацию: их фильтруют и собирают в хранилище. Коллоксилин после выгрузки из центрифуги смешивается с водой в аппарате и по массопроводу направляется в промежуточный бассейн мутильника.

Цель стабилизации, состоящей из операций промывки и измельчения, - придать коллоксилину свойства, обеспечивающие возможность его длительного хранения без разложения. Для этого необходимо удалить минеральные кислоты и побочные продукты, которые могут вызвать разложение НЦ (иногда со взрывом). В процессе стабилизации происходят нейтрализация кислот, омыление сернокислых эфиров целлюлозы, нестойких продуктов окисления и гидролиза целлюлозы, отмывка примесей, а также снижение вязкости до необходимого значения.

Промывка НЦ горячей водой проводится в чане, имеющем ложное дно. В пространство между ложным дном и дном чана подается острый пар. После слива суспензии НЦ в чан и прогрева ее подачей пара воду сливают и загружают 0,2-1%-ный раствор разбавленной серной кислоты. После прогрева острым паром при 96-98°C в течение определенного времени сливают и подают 0,3 %-ный раствор соды, который по окончании обработки сливают, а НЦ промывают горячей и холодной водой. Промывные воды сливают в систему очистки промывных вод.

Промытый НЦ в виде суспензии из чана подают на окончательную стабилизацию или на измельчение в голландер. Он снабжен режущим механизмом, который состоит из барабана с ножами, закрепленными неподвижно на дне аппарата под барабаном. При вращении барабана суспензия НЦ проходит между барабаном и неподвижными ножами; волокно измельчается и раздавливается. При этом происходит наиболее полное удаление кислот из волокон.

Окончательная стабилизация заключается в промывке в течение 2-3 ч. при непрерывном размешивании НЦ с водой температурой 90-95°C в лавере (цилиндрическом вертикальном аппарате с мешалкой) В дне его имеется отверстие для спуска НЦ. В лавере проводится той НЦ, вода при этом удаляется из верхней части аппарата при помощи сифонного устройства.

После 5-7 горячих промывок и нескольких холодных получают НЦ с содержанием серной кислоты не более 0,05 %. Общая продолжительность процесса стабилизации 40-60 ч. После стабилизации 10%-ные суспензии НЦ из лаверов смешивают в одну партию в смесителе, а затем подают на центрифугу для отделения воды и промывки этиловым спиртом. Коллоксилин с содержанием спирта 25-30 % упаковывают в герметичную металлическую тару.

Коллоксилин представляет собой рыхлую, волокнистую массу белого цвета насыпной плотностью 120 кг/м³, напоминающую исходную целлюлозу. Он хорошо растворяется в ацетоне и метилэтилкетоне, спирто-камфорном растворе, смеси спирта с эфиром и других растворителях; в неполярных растворителях не растворяется и не набухает. Он совмещается с пластификаторами: камфорой, триацетином, трикрезилфосфатом и эфирами фталевой кислоты.

Коллоксилин мало устойчив к действию кислот и щелочей. Недостатки его - низкая термо- и светостойкость, горючесть и взрывоопасность. Введение стабилизаторов (дифениламина и др.) несколько повышает термостойкость НЦ. Горючесть коллоксилина снижают добавлением наполнителей и пластификаторов.

На основе коллоксилина получают целлулоид и нитроцеллюлозный этрол, лаки, применяемые в производстве древесных материалов для отделки древесных материалов.

Техника безопасности при производстве химически модифицированных природных полимеров

Пироксилин и коллоксилин взрыво- и огнеопасные материалы. Исходное сырье для производства эфиров целлюлозы и вспомогательные материалы — огне- и взрывоопасные или легколетучие вещества.

На всех производствах оборудование и освещение должны быть взрывобезопасными, исключая образование искр, а аппараты и арматура - герметичными.

Особую опасность не только при производстве, но и при переработке и эксплуатации представляют пироксилин и коллоксилин, которые разлагаются под действием тепла с выделением большого количества токсичных газов (закаиси и окиси азота, окиси углерода). Помещения по производству и переработке коллоксилина должны соответствовать требованиям, предъявляемым к производствам категории А.

В производстве ацетатов целлюлозы применяют уксусный ангидрид, уксусную, серную, хлорную кислоты, которые являются опасными и во избежание ожогов и отравлений с ними следует работать осторожно в соответствии с требованиями инструкций и предписаний.

В производствах простых эфиров целлюлозы применяют большое количество летучих, взрывоопасных и токсичных веществ (бензол, хлористый этил, хлористый бензил, этиловый спирт и др.), поэтому помещения должны быть оборудованы установками улавливания газов и эффективной приточно-вытяжной вентиляцией.

Целлюлозная пыль может образовывать с воздухом взрывоопасную смесь. Для безопасной работы необходимо очищать бункер от целлюлозной пыли и увлажнять помещение и оборудование.

4.3. Лабораторные работы

<i>№ п/п</i>	<i>Номер раздела дисциплины</i>	<i>Наименование лабораторной работы</i>	<i>Объем (час.)</i>	<i>Вид занятия в интерактивной, активной, инновационной формах, (час.)</i>
1.	1.	Определение краевого угла смачивания, вязкости, сухого остатка и зависимости между ними для воднорастворимых пленкообразователей.	2	-
2.	3.	Изучение физико-химических свойств карбамидоформальдегидных и фенолоформальдегидных смол (сухого остатка, внешнего вида, вязкости, времени желатинизации, показателя преломления,	4	

		кислотности (щелочности)).		
3.	4.	Определение работы адгезии и твердости полимерных покрытий различными способами.	2	-
ИТОГО			8	-

4.4. Семинары/ практические занятия

Учебным планом не предусмотрено

4.5. Контрольные мероприятия: курсовой проект (курсовая работа), контрольная работа, РГР, реферат

Учебным планом не предусмотрено

5. МАТРИЦА СООТНЕСЕНИЯ РАЗДЕЛОВ УЧЕБНОЙ ДИСЦИПЛИНЫ К ФОРМИРУЕМЫМ В НИХ КОМПЕТЕНЦИЯМ И ОЦЕНКЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ОСВОЕНИЯ ДИСЦИПЛИНЫ

<i>№, наименование разделов дисциплины</i>	<i>Кол-во часов</i>	<i>Компетенции</i>	<i>Σ комп.</i>	<i>t_{ср}, час</i>	<i>Вид учебных занятий</i>	<i>Оценка результатов</i>
		<i>ПК</i>				
		<i>5</i>				
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>5</i>	<i>6</i>	<i>7</i>	<i>8</i>
1. Полимеры в древесных материалах. Получение полимеров	31	+	1	31	Лк, ЛР, СР	экзамен
2. Технология получения полимеров по цепным реакциям.	46	+	1	46	Лк, СР	экзамен
3. Технология получения полимеров по ступенчатым процессам.	72	+	1	72	Лк, ЛР, СР	экзамен
4. Технология производства, свойства и применение эфиров целлюлозы	31	+	1	31	Лк, ЛР, СР	экзамен
<i>всего часов</i>	180	180	1	180		

6. ПЕРЕЧЕНЬ УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКОГО ОБЕСПЕЧЕНИЯ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ ОБУЧАЮЩИХСЯ ПО ДИСЦИПЛИНЕ

1. Клесов, А. Древесно-полимерные композиты : учебное пособие / А. Клесов; пер. с англ. - Санкт-Петербург : НОТ, 2010. - 736 с.
2. Чистова, Н. Г. Комплексное использование дополнительного сырья : учеб. пособие / Н. Г. Чистова, Ю. Д. Алашкевич, В. Н. Трофимук. - Красноярск : СибГТУ, 2003. - 148 с.

7. ПЕРЕЧЕНЬ ОСНОВНОЙ И ДОПОЛНИТЕЛЬНОЙ ЛИТЕРАТУРЫ, НЕОБХОДИМОЙ ДЛЯ ОСВОЕНИЯ ДИСЦИПЛИНЫ

№	<i>Наименование издания</i>	<i>Вид занятия</i>	<i>Количество экземпляров в библиотеке, шт.</i>	<i>Обеспеченность, (экз./ чел.)</i>
1	2	3	4	5
Основная литература				
1.	Кулезнев, В. Н. Химия и физика полимеров : учеб. пособие для вузов / В. Н. Кулезнев, В. А. Шершнеv. - 2-е изд., перераб. и доп. - М. : КолосС, 2007. - 367 с.	Лк, ЛР	5	0,5
Дополнительная литература				
2.	Азаров В.И. , Цветков В.Е.. Полимеры в производстве древесных материалов. – М.: МГУЛ, 2005. – 236с.	Лк, СР	28	1
3.	Семчиков, Ю. Д. Высокомолекулярные соединения : учебник для вузов / Ю. Д. Семчиков. - 3-е изд., стереотип. - М. : Академия, 2006. - 368 с.	Лк, СР	75	1
4.	Кондратьев В.П., Кондращенко В.И. Синтетические клеи для древесных материалов. Химия и технология. Оборудование. Методы получения. Физико-технические свойства. Способы модификации. Условия применения : научное издание – М.: Научный мир, 2004. – 520с.	Лк, СР	10	1
5.	Куренков, В. Ф. Практикум по химии и физике высокомолекулярных соединений : учебник для вузов / В. Ф. Куренков, Л. А. Бударина, А. Е. Заикин. - М. : КолосС, 2008. - 395 с.	ЛР, СР	15	1
6.	Цветков, В. Е. Лабораторный практикум по дисциплине "Технология и применение полимеров в деревообработке" : практикум / В. Е. Цветков, А. Ю. Комаров, С. А. Рыженкова. - М. : МГУЛ, 2000. - 47 с.	ЛР, СР	25	1
7.	Азаров, В.И. Химия древесины и синтетических полимеров [Электронный ресурс] : учебник / В.И. Азаров, А.В. Буров, А.В. Оболенская. – Электрон. дан. – СПб. : Лань, 2010. – 619 с. http://e.lanbook.com/books/element.php?pl1_id=582	Лк	ЭР	1
8.	Зуев В.В., Успенская М.В., Олехнович А.О. Физика и химия полимеров: Учебное пособие. - СПб.: СПбГУ ИТМО, 2010. - 45 с. http://window.edu.ru/resource/977/71977	Лк	ЭР	1
9.	Сутягин В.М. Химия и физика полимеров в вопросах и ответах: учебное пособие / В.М. Сутягин, Л.И. Бондалетова. - Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2007. - 122 с http://window.edu.ru/resource/919/73919	Лк	ЭР	1

10.	Химия древесины и синтетических полимеров: учебно-методическое пособие. Часть 2. Строение и химия древесины и ее компонентов / Р.Г. Алиев, Е.А. Павлова, Э.П. Терентьева, Н.К. Удовенко; СПбГТУРП. - СПб., 2011. - 37 с. http://window.edu.ru/resource/218/76218	ЛР	ЭР	1
11.	Химия древесины и синтетических полимеров. Часть 1. Строение, свойства, химические реакции и производные целлюлозы: учебно-методическое пособие / З.И. Евстигнеев, Е.А. Павлова, Н.К. Удовенко, Р.Г. Алиев; ГОУ ВПО СПбГТУРП. - СПб., 2010. - 47 с. http://window.edu.ru/resource/223/76223	Лк	ЭР	1

8. ПЕРЕЧЕНЬ РЕСУРСОВ ИНФОРМАЦИОННО-ТЕЛЕКОММУНИКАЦИОННОЙ СЕТИ «ИНТЕРНЕТ» НЕОБХОДИМЫХ ДЛЯ ОСВОЕНИЯ ДИСЦИПЛИНЫ

1. Электронный каталог библиотеки БрГУ
http://irbis.brstu.ru/CGI/irbis64r_15/cgiirbis_64.exe?LNG=&C21COM=F&I21DBN=BOOK&P21DBN=BOOK&S21CNR=&Z21ID=
2. Электронная библиотека БрГУ
<http://ecat.brstu.ru/catalog>.
3. Электронно-библиотечная система «Университетская библиотека online»
<http://biblioclub.ru>.
4. Электронно-библиотечная система «Издательство «Лань»
<http://e.lanbook.com>.
5. Информационная система "Единое окно доступа к образовательным ресурсам"
<http://window.edu.ru>.
6. Научная электронная библиотека eLIBRARY.RU <http://elibrary.ru>.
7. Университетская информационная система РОССИЯ (УИС РОССИЯ)
<https://uisrussia.msu.ru/>.
8. Национальная электронная библиотека НЭБ
<http://xn--90ax2c.xn--p1ai/how-to-search/>.

9. МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ДЛЯ ОБУЧАЮЩИХСЯ ПО ОСВОЕНИЮ ДИСЦИПЛИНЫ

9.1. Методические указания для обучающихся по выполнению лабораторных работ

Лабораторная работа №1 Определение краевого угла смачивания, вязкости, сухого остатка и зависимости между ними для воднорастворимых пленкообразователей.

Цель работы: научиться определять краевой угол смачивания, вязкость и сухой остаток воднорастворимых пленкообразователей.

Задание:

1. Определить величину краевого угла смачивания лакокрасочных материалов;
2. Определить вязкость ЛКМ;
3. Определить массовую долю сухого остатка ЛКМ;

Порядок выполнения:

Формирование покрытия предусматривает адгезионное закрепление лакокрасочного материала на поверхности древесины. Под адгезией жидкости подразумевают взаимодействие жидкой и твердой фаз на границе их раздела.

Адгезия и смачивание – это две стороны одного и того же явления, возникающего при контакте жидкости с твердым телом. Смачивание является следствием адгезии и происходит на границе трех фаз: твердой, жидкой, газообразной. Растекание и смачивание лакокрасочных материалов по поверхности древесины – необходимое, хотя и не единственное условие адгезии и образования равномерных по толщине покрытий.

Жидкость тем лучше смачивает твердое тело, чем меньше значение краевого угла смачивания.

Краевой угол смачивания служит объективным критерием при оценке смачивания тех или иных подложек конкретными лакокрасочными материалами, а косинус краевого угла смачивания позволяет количественно оценить качество розлива лакокрасочного материала. В этой связи целью данной лабораторной работы является приобретение практических навыков измерения краевого угла смачивания и изучения факторов, влияющих на смачивающую способность определенного лакокрасочного материала.

Каждая жидкость, помещенная на идеально гладкую однородную твердую поверхность, расположенную горизонтально, принимает форму тел вращения. Угол между касательной к поверхности жидкости и смоченной поверхностью твердого тела называется *краевым углом* (см. рис. 1).

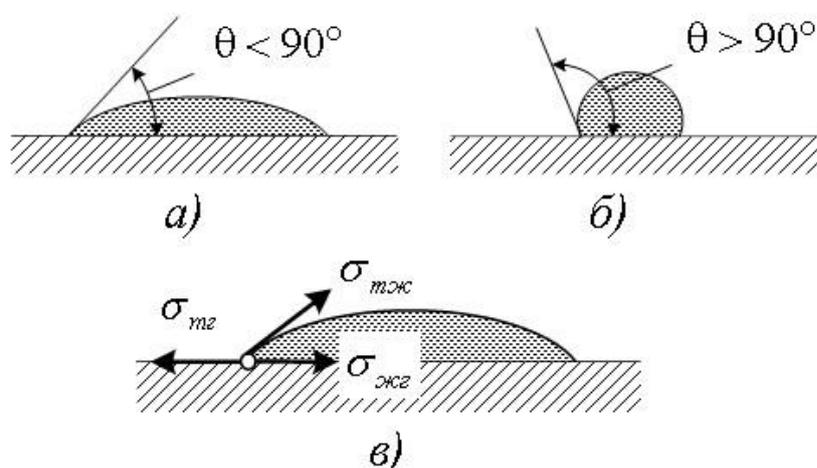


Рис. 1 Различные случаи смачивания: а – $\theta < 90^\circ$; б – $\theta > 90^\circ$; в – схема сил, действующих при смачивании

Формирование покрытия предусматривает адгезионное закрепление лакокрасочного материала на поверхности древесины. Под адгезией жидкости подразумевают взаимодействие жидкой и твердой фаз на границе их раздела.

Различают равновесные и неравновесные углы смачивания. Равновесный угол зависит только от поверхностных натяжений на границе раздела фаз, участвующих в смачивании, и поэтому для каждой системы при данных внешних условиях равновесный краевой угол имеет одно определенное значение.

Краевые углы, изменяющиеся в процессе растекания жидкости по поверхности твердого тела, называются динамическими. Для них характерно то, что их изменения происходят при перемещении линии (периметра) смачивания.

В зависимости от значений краевого угла различают три случая:

1. Несмачивание (плохое смачивание) – краевой угол тупой; $180^\circ > Q > 90^\circ$ (например, вода на парафине)
2. Смачивание (ограниченное смачивание) – краевой угол острый; $90^\circ > Q > 0^\circ$ (например, вода на стекле)
3. Полное смачивание. Равновесный угол не устанавливается, капля растекается в тонкую пленку.

Зависимость равновесного угла Q от поверхностного натяжения на границе раздела фаз, участвующих в смачивании, описывается уравнением Юнга.

$$\cos Q = \frac{\sigma_{\text{тг}} - \sigma_{\text{жт}}}{\sigma_{\text{жг}}}$$

где: $\sigma_{\text{тг}}$; $\sigma_{\text{жт}}$; $\sigma_{\text{жг}}$ - поверхностные натяжения на границе раздела фаз.

Но поверхность реальных твердых тел, к которым относятся и древесина, не соответствует той модели, что использована при выводе уравнения Юнга.

Разнообразные шероховатости, поры, неоднородности химической природы, следы механической обработки, трещины оказывают сильное влияние на смачивание. Прежде всего изменяется значение краевого угла. Более того, при смачивании одной и той же поверхности при одинаковых значениях параметров окружающей среды (давление, температура) статистические краевые углы, могут иметь различные значения в зависимости от условий их формирования. Это обусловлено наличием на поверхности различных препятствий, затрудняющих растекание жидкости.

Существенное влияние на смачивание древесины оказывает макрорельеф поверхности, определяемый природой материала и условиями обработки поверхности. Так, при механической обработке древесины наблюдается вскрытие полости сосудов, перерезанные сосуды, трахеиды и волокна либриформа, а также риски и трещины, образовавшиеся при резании древесины.

Шероховатость древесины характеризуется ее микрорельефом, который обычно представляет собой сложное физическое чередование выступов и впадин. Для характеристики микрорельефа обычно используют коэффициент шероховатости K – отношение фактической площади (с учетом выступов и впадин) к проекции на горизонтальную плоскость.

Неровности шероховатой поверхности приводят их к увеличению площади фактического контакта жидкости с твердым телом по сравнению с гладкой поверхностью в K раз, что в свою очередь приводит к пропорциональному увеличению поверхностного натяжения.

Уравнение Венцеля-Дерягина позволяет рассмотреть краевой угол применительно к капле на шероховатой поверхности в состоянии равновесия:

$$\cos Q^{\text{ш}} = K \cos Q_0$$

где: Q_0 и $Q^{\text{ш}}$ - краевые углы на гладкой и шероховатой поверхности.

Уравнение показывает, что при отсутствии смачивания ($Q_0 > 90^\circ$) увеличение шероховатости приводит к увеличению краевого угла. Если жидкость смачивает данный материал ($90^\circ > Q_0 > 0^\circ$), увеличение коэффициента шероховатости вызывает уменьшение краевого угла. При достаточно большом коэффициенте шероховатости $K=1/\cos Q_0$ и $Q_0 < 90^\circ$ выполняется термодинамическое условие полного смачивания.

1.1.1. Оборудование и материалы

1. Лакокрасочный материал.
2. Образец.
3. Предметный столик.
4. Плита с регулировочными винтами.
5. Горизонтальный микроскоп МПБ –3 .
6. Пипетка.
7. Экран.

Определение краевого угла смачивания осуществляется по методу лежащей капли.

После изучения теоретической части, преподаватель выдает задание для выполнения экспериментальной части работы.

Первоначально следует установить предметный столик 3 при помощи плиты 4 и горизонтальный микроскоп 5 строго по уровню (рис. 2).

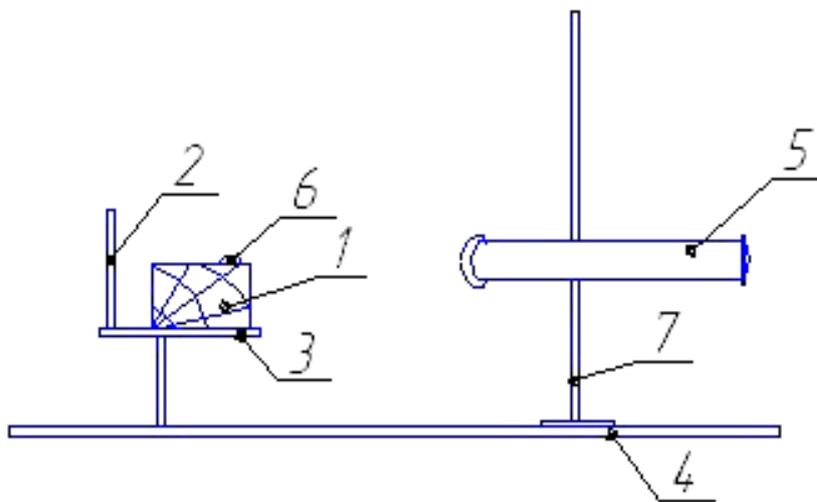


Рис. 2

1 – образец; 2 – экран; 3 – предметный столик; 4 – плата;
5 – горизонтальный микроскоп МПБ-2; 6 – капля лакокрасочного материала; 7 – штатив.

После чего устанавливают шкалу прибора в положение, удобное для отсчета, настраивают резкость шкалы и горизонтальный микроскоп так, чтобы виден был край образца. Затем на образец с помощью пипетки нанести каплю испытываемого лакокрасочного материала 6. После достижения каплей равновесного состояния определяют высоту и диаметр капли с помощью микроскопа, имеющего определенную степень увеличения. Краевой угол смачивания Q определяют через тангенс угла Q , который рассчитывают по формуле:

$$\operatorname{tg} Q = \frac{4 \cdot d \cdot h}{d^2 - 4 \cdot h^2}$$

где: d – диаметр капли, мм;

h – высота капли, мм.

Необходимо сделать не менее 10 замеров для получения достоверного результата.

После того, как непосредственно будут проведены исследования влияния различных факторов на величину краевого угла смачивания, необходимо по экспериментальным данным построить графики зависимости краевого угла смачивания от определенного фактора.

Результаты исследований оформляются в виде таблицы.

Таблица 1

Наименование переменного фактора	Диаметр капли, мм				Высота капли, мм				tg Q	Q
	d ₁	d ₂	d ₃	d _{ср}	h ₁	h ₂	h ₃	h _{ср}		

1.2. Определение вязкости лкм

Вязкость – свойство текучих тел оказывать сопротивление при перемещении внутренних слоев друг относительно друга.

В качестве единицы вязкости в системе СИ принят Па с или Н см²

Вязкость л.к.м. имеет большое практическое значение, она влияет на растекаемость материала, на качество покрытия, обуславливает способ нанесения л.к.м.

Наибольшее распространение в лакокрасочной технике получил вискозиметр ВЗ-4 (см. рис.3), применяемый для контроля условной вязкости.

Метод определения условной вязкости заключается в определении продолжительности истечения (в секундах) определенного объема жидкости через сопло заданного размера.

На практике широко используется экспресс-метод определения условной вязкости с применением вискозиметров-воронок ВЗ–4 и ВЗ–1 (ГОСТ 8420-74). Принцип определения на этих вискозиметрах одинаковый, только ВЗ–1 используется для более вязких составов.

В данной лабораторной работе мы пользоваться вискозиметром ВЗ – 4. В отчет вносится значение условной вязкости (сек) и динамической вязкости (Па сек). Перевод условной вязкости в динамическую осуществляется с помощью табл. 2.

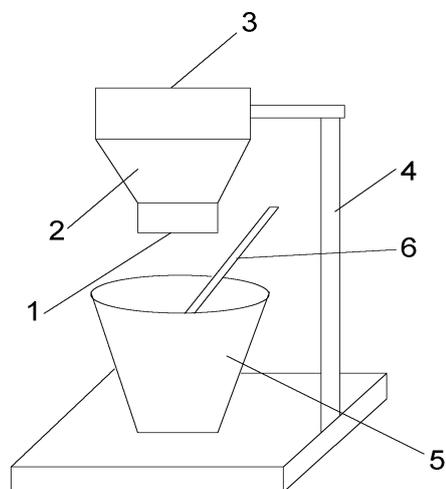


Рис. 3 Общий вид установки для определения условной вязкости

Вискозиметр ВЗ – 4 (ГОСТ 9070-75) (рис. 3) представляет собой цилиндрическую воронку, переходящую в конус, емкостью 100 мл в нижней части которой имеется сопло из нержавеющей стали, внутренним диаметром 4 мм, а в верхней цилиндрической части желоб для слива избытка испытуемого продукта. Вискозиметр перед испытанием тщательно промывают и высушивают. Испытания должны проводиться в помещении с температурой 18 – 22⁰ С.

Материал перед испытанием тщательно перемешивают, доводят до температуры 20 ± 2⁰ С и выдерживают в течение 5 – 10 минут до выхода пузырьков воздуха. Под сопло вискозиметра ставят сосуд вместимостью не менее 110 мл. Отверстие сопла снизу закрывают пальцем, а вискозиметр с избытком наливают смолу, чтобы образовался выпуклый мениск над верхним краем вискозиметра. Затем открывают отверстие сопла и одновременно с началом истечения материала включают секундомер. В момент первого прерывания струи секундомер останавливают и отсчитывают время истечения с погрешностью не более 0,2 с.

За величину условной вязкости принимают среднее арифметическое значение трех параллельных определений времени истечения испытуемого материала и вычисляют его по формуле:

$$\eta = t_{cp} \cdot k ,$$

где t_{cp} – среднее арифметическое значение времени истечения испытуемого материала, с;
 k – поправочный коэффициент вискозиметра.

Допустимые отклонения отдельных определений не должны превышать ± 2,5%.

Величина поправочного коэффициента в пределах от 0,9 до 1,7 указывается в паспорте на вискозиметр или в соответствующем документе о проверке прибора.

Пересчет различных показателей вязкости можно осуществить с помощью табл. 2.

Значение показателей вязкости, определенных различными методами

Динамическая вязкость (система СИ), Па с	Условная вязкость по ВЗ – 1, с	Условная вязкость по ВЗ – 4, с
0,050	4,5	18
0,053	5,0	20
0,065	5,3	23
0,085	5,6	25
0,100	6,0	29
0,125	8,5	34
0,140	9,0	36
0,180	11,0	44
0,200	12,5	51
0,225	13,2	54
0,250	14,2	58
0,275	15,5	64
0,300	15,6	68
0,320	17,8	72
0,340	18,3	74
0,370	19,5	80
Динамическая вязкость (система СИ), Па с	Условная вязкость по ВЗ – 1, с	Условная вязкость по ВЗ – 4, с
0,400	21,2	86
0,425	22,1	90
0,435	23,1	92
0,470	23,7	96
0,500	27,0	110
0,550	34,5	140

1.3. Определение массовой доли сухого остатка

Сухим остатком называют процентное содержание нелетучих веществ в лакокрасочном материале.

Расход лакокрасочных материалов, применяемых для отделки столярных изделий, зависит от вида отделки, способа нанесения и связанных с ним потерь материала, содержания в нем сухого остатка и породы древесины.

Большое внимание на расход лакокрасочных материалов оказывает подготовка поверхности древесины. Под ней понимают не только такие виды механической обработки как пиление, строгание, фрезерование, но и крашение, грунтование, парозаполнение. Назначение последней скрыть неровности поверхности древесины, выколы, трещины и другие дефекты.

Чем лучше и тщательнее подготовлена поверхность древесины и древесных материалов, тем меньше может быть расход лакокрасочных материалов и выше качество защитно-декоративного покрытия.

1.3.1. Используемые приборы и материалы

1. Сушильный шкаф.
2. Лакокрасочные материалы.
3. Весы технические.
4. Разновес.

5. Термометр.
6. Щипцы.
7. Жестяные чашки диаметром 6-8 см с высотой бортика 0,6-1,0 см.
8. Стеклянные пластинки.

Испытуемый лакокрасочный материал в количестве около 2 г помещают в чистую жестяную чашку и взвешивают с точностью до 0,01 г. Чашечку с навеской помещают в сушильный шкаф на 5 мин., затем вынимают, и, установив на подставку, охлаждают. После этого взвешивают с той же точностью. Сушку повторяют в течение 3-5 мин до тех пор, пока разница между двумя последующими взвешиваниями будет не более 0,01 г.

При испытании высоковязких нитроцеллюлозных материалов навеску помещают на одну из двух предварительно взвешенных (обе вместе) стеклянных пластинок. Навеску покрывают другой пластинкой, которую плотно прижимают к первой пластинке: при этом лак распределяется в виде круга и пластинки, не разъединяя, снова взвешивают. Если часть лака выдавливается через края пластинок, то перед взвешиванием края пластинок тщательно.

После взвешивания края пластинок разъединяют, помещают в сушильный шкаф лакокрасочным слоем вверх и сушат, как описано выше.

Содержание растворителя в лакокрасочном материале в процентах X_1 вычисляют по формуле:

$$X_1 = \frac{m_2 - m_3}{m_2 - m_1} * 100 \%$$

где: m_1 – вес чашки чистых пластинок,

m_2 – вес чашки или пластинок с испытуемым материалом до сушки, г;

m_3 – вес чашки или пластинок с испытуемым материалом после сушки, г;

Содержание сухого остатка в процентах S вычисляют по формуле:

$$S = 100 - X_1;$$

где: X_1 – содержание растворителя в лакокрасочном материале в процентах.

За результат испытаний принять среднее арифметическое двух определений.

1.4. Общие указания к выполнению лабораторной работы

Получить у старшего лаборанта для испытания лакокрасочный материал.

Определить по предложенным выше методикам вязкость (η), краевой угол смачивания (θ), поверхностное натяжение (σ) и сухой остаток (S) исходного л.к.м.

Добавить к исходному л.к.м. указанное преподавателем количество растворителя (наполнителя) и вновь определить характеристики л.к.м. (η , θ , σ , S).

По полученным данным построить графические зависимости:

а) η от количества вводимого растворителя (наполнителя);

б) θ от η ;

в) σ от η ;

г) S от количества вводимого наполнителя (растворителя).

Сделать выводы по работе.

Форма отчетности:

Формой отчетности по лабораторной работе является Отчет, который должен содержать цель работы, оборудование и материалы, порядок выполнения, расчеты, результаты, выводы.

Основная литература

1. Кулезнев, В. Н. Химия и физика полимеров : учеб. пособие для вузов / В. Н. Кулезнев, В. А. Шершнева. - 2-е изд., перераб. и доп. - М. : КолосС, 2007. - 367 с.

Дополнительная литература

1. Куренков, В. Ф. Практикум по химии и физике высокомолекулярных соединений : учебник для вузов / В. Ф. Куренков, Л. А. Бударина, А. Е. Заикин. - М. : КолосС, 2008. - 395 с.
2. Цветков, В. Е. Лабораторный практикум по дисциплине "Технология и применение полимеров в деревообработке" : практикум / В. Е. Цветков, А. Ю. Комаров, С. А. Рыженкова. - М. : МГУЛ, 2000. - 47 с.
3. Химия древесины и синтетических полимеров: учебно-методическое пособие. Часть 2. Строение и химия древесины и ее компонентов / Р.Г. Алиев, Е.А. Павлова, Э.П. Терентьева, Н.К. Удовенко; СПбГТУРП. - СПб., 2011. - 37 с.

<http://window.edu.ru/resource/218/76218>

Контрольные вопросы для самопроверки

1. Что такое вязкость л.к.м.?
2. Что такое условная вязкость материала?
3. Что такое сухой остаток, как он определяется?
4. Что такое нелетучие вещества л.к.м.? Назовите виды пленкообразователей.
5. Что называется поверхностным натяжением л.к.м.? Объясните понятие свободной поверхностной энергии.
6. Дайте определение понятия краевого угла смачивания.
7. Каковы основные случаи смачивания.
8. Что влияет на величину краевого угла?
9. Расскажите о законе *Юнга* для краевого угла смачивания.

Лабораторная работа №2 Изучение физико-химических свойств карбамидоформальдегидных и фенолоформальдегидных смол (сухого остатка, внешнего вида, вязкости, времени желатинизации, показателя преломления, кислотности (щелочности)).

Цель работы: изучить физико-химические свойства карбамидо- и фенолформальдегидных смол

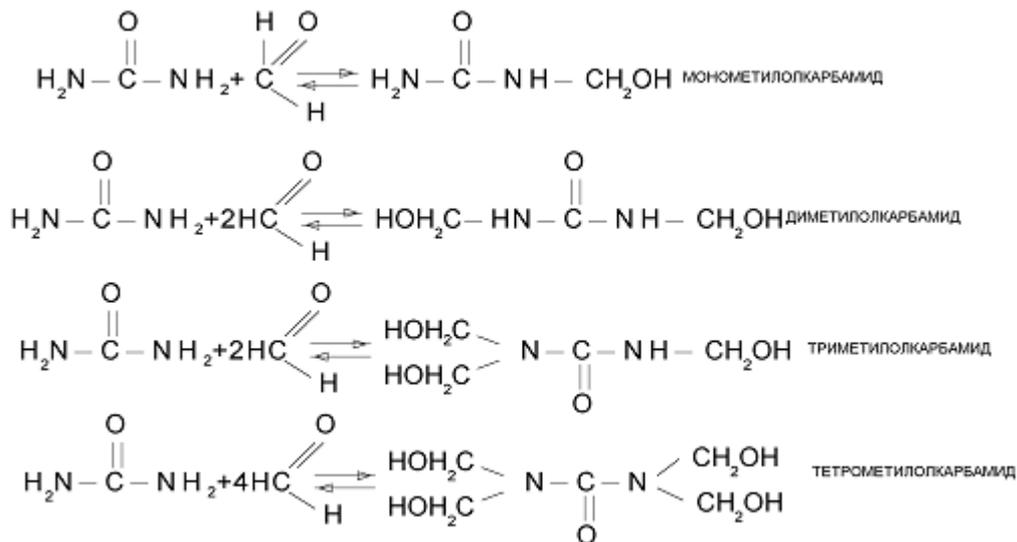
Задание:

1. Определить внешний вид смолы;
2. Определить сухой остаток смол;
3. Определить вязкость смол;
4. Определить время желатинизации смол;
5. Определить концентрацию смол;
6. Определить кислотность /щелочность смол.

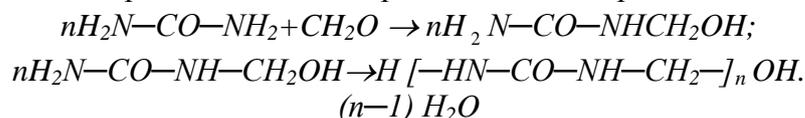
Порядок выполнения:

Карбамидоформальдегидные полимеры получают путем конденсации карбамида с формальдегидом.

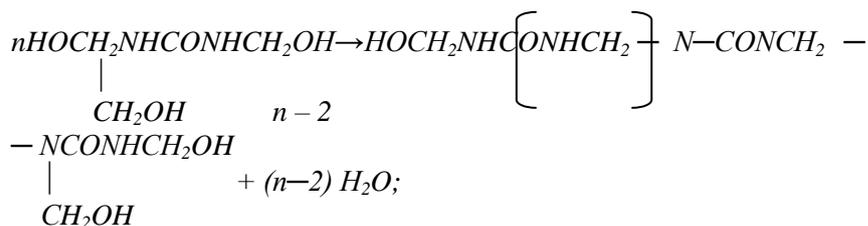
При проведении реакции в нейтральной или слабощелочной средах (рН7-8) в зависимости от соотношения исходных мономеров могут образовываться от моно- до тетрапроизводных карбамида (тетраметилкарбамида), что можно представить следующими уравнениями:



Поликонденсация карбамида с формальдегидом при эквимолекулярном соотношении компонентов приводит к образованию полимеров линейного строения:



Поликонденсация диметилолкарбамидов приводит к образованию олигомеров, способных под влиянием кислых катализаторов и особенно быстро при повышенных температурах переходить в отвержденное состояние:



Карбамидоформальдегидные смолы (клеи) широко применяются в деревообрабатывающих производствах для различных видов склеивания. Эти смолы позволяют получать высокопрочные, достаточно водоупорные клеевые соединения; они обладают высокой скоростью отверждения и для их изготовления не требуется дорогостоящих и дефицитных материалов.

Все карбамидоформальдегидные клеи могут применяться, как для горячего, так и для холодного склеивания. Способ склеивания в основном зависит от вида отвердителя.

В последнее время наиболее применимы смолы (клеи): КФ-МТ, КФ-Б, КФ-БЖ, КФ-Ж. В соответствии с ГОСТ 14231-78 Обозначение карбамидоформальдегидных смол состоит из наименования продукта – КФ и обозначения основного свойства смолы: Б – быстроотверждающиеся, Ж – повышенной жизнеспособности, МТ – малотоксичная.

Для марок КФ-МТ и КФ-Ж, преимущественно применяемых для изготовления древесностружечных плит (П), фанеры (Ф), мебели (М), литейного производства (Л) добавляют соответствующую букву, указывающую назначение.

В деревообработке находят применение и такие карбамидоформальдегидные смолы (клеи), как М-70, М-60, ММС, КС-МО, З-П (бывшая УКС-73).

Для характеристики качества смолы проводятся ее испытания с целью определения следующих физико-химических и механических показателей:

- внешнего вида (состояние, цвет, запах),
- массовой доли сухого остатка,
- коэффициента рефракции,
- массовой доли свободного формальдегида,

- условной вязкости при 20°C,
- концентрации водородных ионов (рН),
- времени желатинизации (отверждения) при 100°C и при 20°C,
- смешиваемости воды со смолой

Свойства карбаминоформальдегидной смолы должны отвечать нормам, обусловленным соответствующими техническими требованиями (см. табл. 3, 4).

Таблица 3

Технические требования на карбаминоформальдегидные смолы

Наименование показателей	Норма для смолы марки			
	КФ-МТ	КФ-Б	КФ-Ж	КФ-БЖ
1. Внешний вид	Однородная суспензия от белого до светло-желтого цвета без посторонних включений			
2. Массовая доля сухого остатка	66±1	67±2	67±2	67±2
3. Массовая доля свободного формальдегида, %, не более	0,3	0,9	1,0	0,8
4. Вязкость условная при 20±5°C, с:				
а) по вискозиметру ВЗ-4 после изготовления	30-50 (П)	40-90	-	-
после хранения в течение 60 суток, не более	45-70 (Ф)	200	-	-
б) по вискозиметру ВЗ-1 (сопло 5,4 мм)	150(П)		-	-
после изготовления	180(Ф)		15-40 (Ф)	
после хранения в течение 60 суток, не более	-		40-60(М)	
	-		120 (Ф)	40-55
	-		180 (М)	225
5. Концентрация водородных ионов, рН	6,5-8,5	6,5-8,0	7,0-8,5	7,0-8,5
6. Время желатинизации: при 100°C, с	35-55	25-40	45-70	30-45
при 20°C±1°C, ч не менее	8	2	10	10
7. Смешиваемость смолы с водой при 20±1°C в соотношении по объему 1:2			Полная	
8. Предел прочности при скалывании по клеевому слою фанеры после вымачивания образцов в воде в течении 24 ч, Мпа, не менее	1,6	1,6	1,5	1,5

Примечания.

1. Справочные показатели карбаминоформальдегидных смол приведены в табл. 4.
2. Нормы по показателю условной вязкости по вискозиметру ВЗ-4 после изготовления и после хранения в течении 60 суток для смолы марки КФ-МТ, предназначенной для производства древесностружечных плит методом бесподдонного прессования, должны быть 45-70 и не более 180 с соответственно.

Таблица 4

Справочные показатели смол

Наименование показателей	Норма для марок			
	КФ-МТ	КФ-Б	КФ-Ж	КФ-БЖ
1. Плотность при 20°C кг/м ³	1260-1280	1270-1280	1260-1280	1270-1290

2 Вязкость дин-я при 20°С, сП	180-320 (П) 230-400 (Ф)	200-475	230-700 (Ф) 700-1100 (М)	700-1000
3. Температура замерзания, °С	От - 14 До - 18	От - 14 До - 18	От - 14 До - 18	От - 14 До - 18

Фенолформальдегидные смолы образуются при взаимодействии фенола или его производных с формальдегидом в присутствии катализатора.

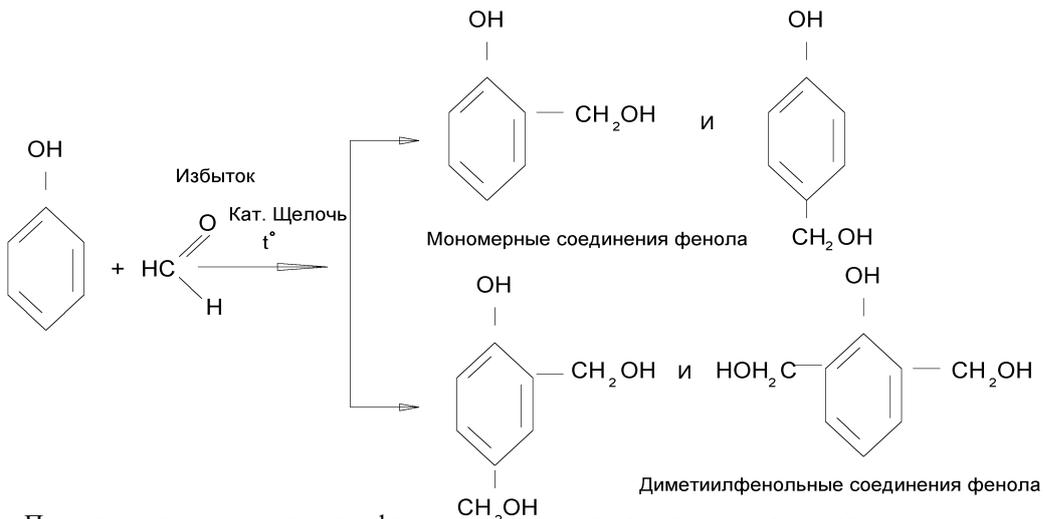
В зависимости от условий реакции могут быть получены два типа смол – *термопластичные* и *термореактивные*.

При избытке формальдегида в присутствии щелочного катализатора образуются смолы *резольного* типа, а при избытке фенола в кислой среде – *новолачные*.

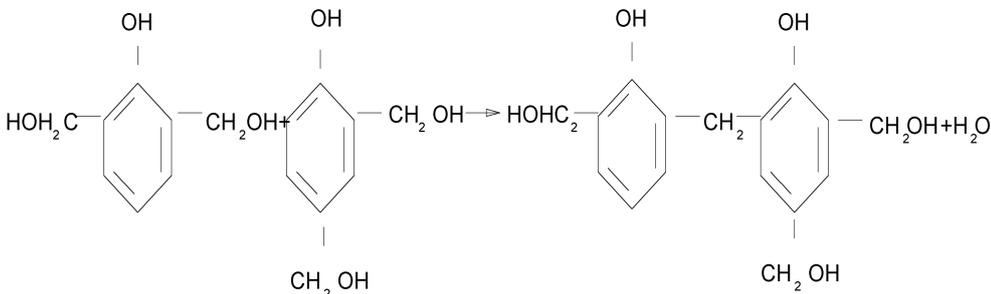
Термопластичные (новолачные) смолы при нагревании не отверждаются, а затвердевают лишь при последующем охлаждении.

Термореактивные (резольные), напротив, под воздействием тепла переходят из жидкого в нерастворимое, неплавкое и необратимое состояние.

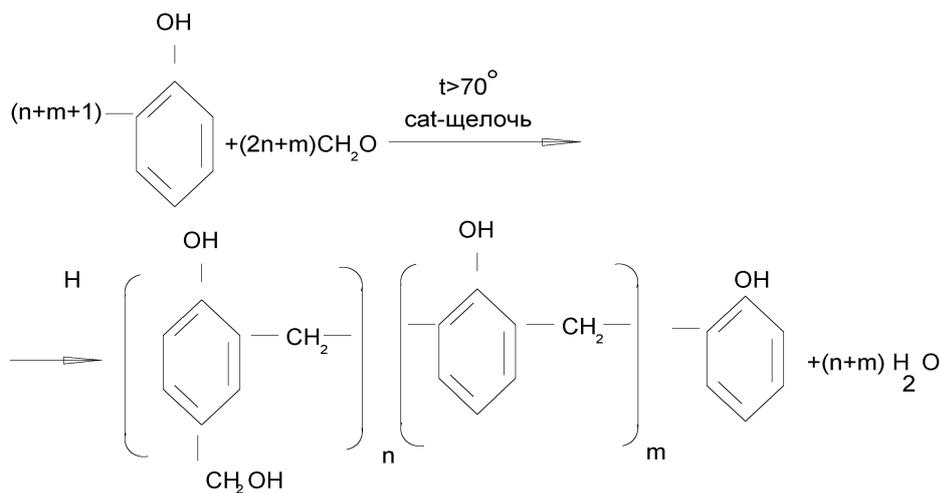
Для получения клеев применяют главным образом фенолформальдегидные смолы резольного типа. При резольной конденсации на первой стадии образуется смесь фенолспиртов преимущественно в виде монометилфенола и диметилфенола.



При повышении температуры фенолспирты подвергаются поликонденсации:



Общий вид реакции поликонденсации при избытке формальдегида следующий:



$$n = 2 \div 5; m = 4 \div 10$$

Фенолформальдегидные смолы и клеи на их основе способны образовывать водо-, атмосферо-, биостойкие и прочные клеевые соединения.

Они химически стойки, устойчивы к термитам, плесени, гниению. Кроме того, они обладают более высокой термостойкостью, твердостью по сравнению с другими видами синтетических смол. Отвержденные ФФС полностью безвредны.

Водорастворимые смолы негорючи и невзрывоопасны.

К недостаткам фенолформальдегидных смол следует отнести большее время отверждения и большую стоимость по сравнению с карбамидоформальдегидными. В отвержденном состоянии они сильно затупляют режущий инструмент, и имеют темный клеевой шов. ФФС применяют в производстве фанеры, фанерных труб, древесностроительных пластиков, древесностружечных плит (ДСтП), древесноволокнистых плит (ДВП), строительных деревянных конструкций повышенной прочности.

Марки наиболее применяемых в деревообработке смол и их нормативные показатели основных свойств приведены в таблицах 2.1 и 2.4.

Обозначение марок смол состоит из букв СФЖ – смола фенолформальдегидная жидкая и через тире трех- или четырехзначного числа. Первые две цифры обозначают тип смолы, а последующие – номер рецептуры внутри вида.

Определение внешнего вида производится визуально

Испытываемую смолу или клей наливают в стеклянный цилиндр емкостью 100 мл по ГОСТ 1770 – 74 и рассматривают жидкость в проходящем свете. Рекомендуется применять стеклянную палочку, которую помещают в испытуемый материал, а затем, поднимая палочку над поверхностью, следят за истечением струи с палочки.

Оценивают цвет, прозрачность, однородность, отсутствие сгустков, комочков.

Обращают внимание на пятна на поверхности жидкости, ее запах, а также наличие различных посторонних включений примесей (волокон, щепок, песка и т.п.). Результаты наблюдения заносят в отчет.

Определение массовой доли сухого остатка

Приборы и материалы:

- сушильный шкаф;
- аналитические весы ВЛКТ – 500;
- выпаривательные чашки;
- смола.

Тщательно высушенную чашку взвесить, налить 1 – 2 г смолы и снова взвесить, покачиванием чашки распределить смолу равномерным слоем по внутренним стенкам и поставить в шкаф, нагретый до $t = 105 \pm 2^{\circ}\text{C}$. Смолу сушить до постоянного веса не менее 2 часов. Содержание сухого остатка в смоле рассчитать по формуле 2.1.

$$x = \frac{(m - m_1) \cdot 100}{m_2 - m_1},$$

где x – содержание сухого остатка смолы, %;

m – масса чашки с сухим остатком, г;

m_1 – масса чашки, г;

m_2 – масса чашки со смолой до сушки, г.

За результат испытаний принять среднее арифметическое двух определений.

Определение вязкости смолы

Метод определения условной вязкости заключается в определении продолжительности истечения (в секундах) определенного объема жидкости через сопло заданного размера.

Для определения вязкости на практике широко используется экспресс-метод определения условной вязкости с применением вискозиметров-воронок ВЗ – 4 и ВЗ – 1 (ГОСТ 8420-74). Принцип определения на этих вискозиметрах одинаковый, только ВЗ – 1 используется для более вязких составов.

В данной лабораторной работе мы пользоваться вискозиметром ВЗ – 4. В отчет вносится значение условной вязкости (сек) и динамической вязкости (Па сек). Перевод условной вязкости в динамическую осуществляется с помощью табл. 5.

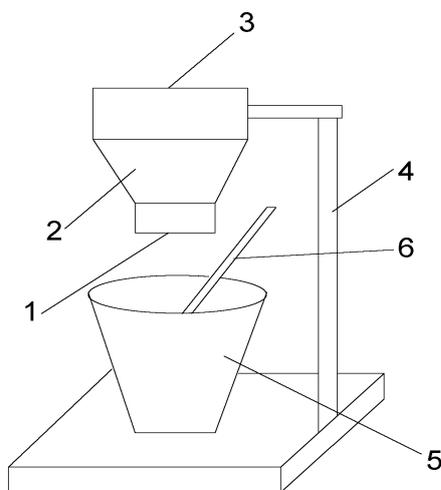


Рис. 4 Общий вид установки для определения условной вязкости

Вискозиметр ВЗ – 4 (ГОСТ 9070-75) (рис. 2.1) представляет собой цилиндрическую воронку, переходящую в конус, емкостью 100 мл в нижней части которой имеется сопло из нержавеющей стали, внутренним диаметром 4 мм, а в верхней цилиндрической части желоб для слива избытка испытуемого продукта. Вискозиметр перед испытанием тщательно промывают и высушивают. Испытания должны проводиться в помещении с температурой $18 - 22^{\circ}\text{C}$.

Материал перед испытанием тщательно перемешивают, доводят до температуры $20 \pm 2^{\circ}\text{C}$ и выдерживают в течение 5 – 10 минут до выхода пузырьков воздуха. Под сопло вискозиметра ставят сосуд вместимостью не менее 110 мл. Отверстие сопла снизу закрывают пальцем, а вискозиметр с избытком наливают смолу, чтобы образовался выпуклый мениск над верхним краем вискозиметра. Затем открывают отверстие сопла и одновременно с

началом истечения материала включают секундомер. В момент первого прерывания струи секундомер останавливают и отсчитывают время истечения с погрешностью не более 0,2 с.

За величину условной вязкости принимают среднее арифметическое значение трех параллельных определений времени истечения испытуемого материала и вычисляют его по формуле:

$$\eta = t_{cp} \cdot k,$$

где t_{cp} – среднее арифметическое значение времени истечения испытуемого материала, с;
 k – поправочный коэффициент вискозиметра.

Допустимые отклонения отдельных определений не должны превышать $\pm 2,5\%$.

Величина поправочного коэффициента в пределах от 0,9 до 1,7 указывается в паспорте на вискозиметр или в соответствующем документе о проверке прибора.

Пересчет различных показателей вязкости можно осуществить с помощью табл. 3/

Таблица 5

Значение показателей вязкости,
 определенных различными методами

Динамическая вязкость (система СИ), Па с	Условная вязкость по ВЗ – 1, с	Условная вязкость по ВЗ – 4, с
0,050	4,5	18
0,053	5,0	20
0,065	5,3	23
0,085	5,6	25
0,100	6,0	29
0,125	8,5	34
0,140	9,0	36
0,180	11,0	44
0,200	12,5	51
0,225	13,2	54
0,250	14,2	58
0,275	15,5	64
0,300	15,6	68
0,320	17,8	72
0,340	18,3	74
0,370	19,5	80
0,400	21,2	86
0,425	22,1	90
0,435	23,1	92
0,470	23,7	96
0,500	27,0	110
0,550	34,5	140

Определение времени желатинизации смолы

Отвесить 50,0 г смолы, поместить в стакан, добавить в нее 0,25 г хлористого аммония (1% от веса смолы), затем тщательно перемешать. Далее отвесить 2г клея, поместить в пробирку и закрыть пробкой, через которую пропущен термометр, имеющий на конце проволочную мешалку. Вставить пробирку в колбу с кипящей водой и включить секундомер. Уровень воды в колбе должен быть на 1-2 см выше уровня смолы в пробирке. Перемешивать смолу вращением термометра. Остановить секундомер и зафиксировать время и температуру в момент перехода смолы в твердое состояние. За время желатинизации при $t=100\text{ }^{\circ}\text{C}$

принимают время в секундах от момента погружения пробирки в кипящую воду до момента потери текучести клеевого раствора.

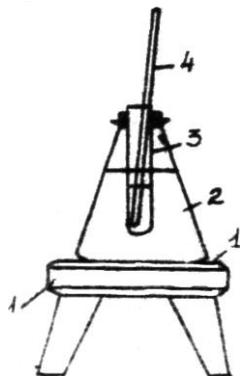


Рис. 5. Оценка времени отверждения карбамидоформальдегидных смол:

1 – электроплитка; 2 – колба; 3 – пробирка с испытуемым раствором; 4 – стеклянная палочка.

1. Включить прибор в сеть и установить необходимую для испытания температуру плиты (t должна быть равной $150 \pm 2^\circ\text{C}$);

2. Около 1,5 г смолы, взвешенной в фарфоровом тигле, поставить на центральную часть плиты и включить секундомер. Смолу равномерно распределить стеклянной палочкой в пределах площади, ограниченной квадратом и непрерывно перемешивать;

3. Когда смола начнет густеть, из неё периодически вытягивают нити на высоту не более 2 см;

4. Когда при дальнейшем нагревании, смола начнет терять пластичность (нити обрываются) секундомер выключить;

5. Время в секундах, прошедшее с момента нанесения смолы на плиту прибора до момента обрыва нитей, принять за время желатинизации (отверждения) смолы. За результаты испытания принять среднее арифметическое результатов трех параллельных определений.

6. Остатки смолы снять с плиты латунным скребком, затем протереть плиту чистой тканью.

Определение концентрации смолы

Для определения концентрации (сухого остатка) существуют два метода:

- весовой ;
- рефрактометрический

При применении первого метода необходимо взвесить на аналитических весах стеклянную или металлическую пластину, нанести на нее равномерным тонким слоем смолу в количестве 1,5-2 г. Произвести взвешивание пластинки со смолой, затем поместить пластинку в сушильный шкаф на 2 часа при $t=100 \pm 5^\circ\text{C}$. После сушки пластину со смолой охладить и взвесить с точностью до 0,01 г. Повторные взвешивания производить через каждые 30 минут до получения постоянного веса.

Содержание сухого остатка в смоле рассчитывается по формуле:

$$X = \frac{A}{B} \cdot 100\%$$

где: A - вес смолы до высушивания, г.;

B - вес смолы после высушивания, г.

Для сравнительно быстрого определения концентрации различных жидких смол применяется рефрактометрический метод. Этот метод основан на явлении внутреннего отражения или преломления светового луча. Коэффициент рефракции или коэффициент преломления для исследуемых растворов на рефрактометре ИРФ-22 находятся в пределах от 1,300 до 1,540.

Прибор ИРФ-22 представляет собой современную модель рефрактометра Аббе (рис. 2.6). Он состоит из следующих основных частей: корпуса 1, измерительной головки 2 и зрительной трубы 3 с отсчетным устройством. В измерительной головке находится

призмный блок Аббе, который жестко связан со шкалой отсчетного устройства, расположенной внутри корпуса. Шкала подсвечивается зеркалом 14 и проектируется специальной оптической системой в поле зрения трубы.

Таким образом, в поле зрения трубы одновременно видны граничная линия, крест нитей, деления шкалы и визирный штрих шкалы. Чтобы найти границу раздела и совместить ее с перекрестием, необходимо вращая маховичок 10, наклонить измерительную головку. Окрашенность наблюдаемой границы устраняется поворотом компенсатора с помощью маховичка 11. Вместе с компенсатором одновременно вращается барабан 12 со шкалой, по которой в случае необходимости можно измерить дисперсию вещества. Подсветка исследуемого вещества осуществляется с помощью зеркала 13 дневным светом или от электрической лампы накаливания.

Порядок измерений показателя преломления прозрачных жидкостей на ИРФ-22

На поверхность измерительной призмы наносят несколько капель исследуемой жидкости и осторожно закрывают головку; наблюдают в окно 15, чтобы жидкость полностью заполнила зазор между измерительной и осветительной призмами. Осветительное зеркало 13 устанавливают перед окном 15 так, чтобы поле зрения трубы было равномерно освещено, затем зеркало закрепляют винтом 16. Вращая маховичок 10, находят границу раздела света и тени, маховичком 11 устраняют ее окрашенность. Точно совмещая границу раздела с перекрестием сетки, снимают отсчет по шкале показателей преломления. Индексом для отсчета служит неподвижный визирный штрих сетки. Целые, десятые, сотые и тысячные доли значения показателя преломления отсчитываются по шкале, десятитысячные доли оцениваются на глаз. Шкала рефрактометра проградуирована для температуры. Так как показатель преломления в значительной мере зависит от температуры, в приборе предусмотрено термостатирование призмного блока с помощью камер, через которые пропускается вода, идущая от термостата. В учебных целях, если не требуется высокая точность при определении показателя, измерения могут проводиться без термостатирования. 20°

По окончании измерений тщательно вытирают рабочие поверхности блока Аббе мягкой тряпочкой или фильтровальной бумагой. Полированную грань измерительной призмы надо вытирать очень осторожно, чтобы не повредить полировку. Затем призмы промывают спиртом или эфиром, протирают и оставляют блок на некоторое время открытым для просушки. После этого измерительную головку осторожно закрывают, и прибор накрывают футляром.

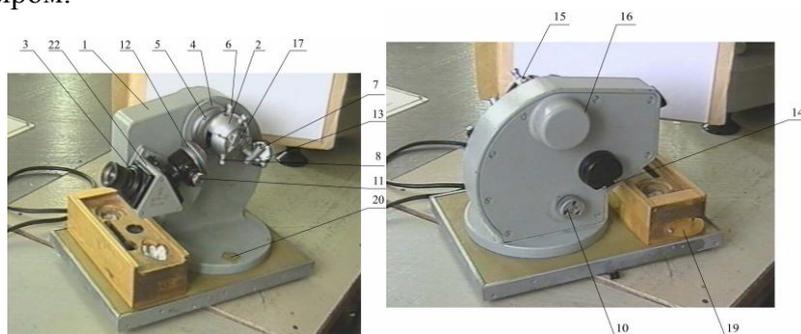


Рис.6. Внешний вид рефрактометра Аббе типа ИРФ-22

Коэффициент рефракции смолы зависит от природы основного вещества, концентрации, температуры. Концентрация раствора смолы (клея) в процентах устанавливается по значению коэффициента рефракции.

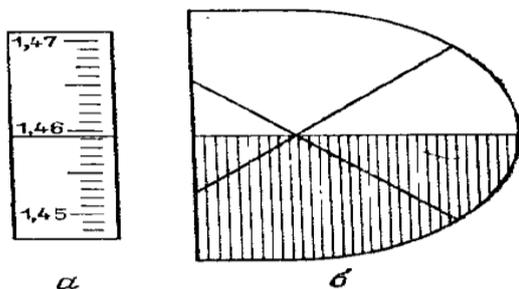


Рис. 7 Снятие отсчета на рефрактометре ИРФ-22
а – шкала; б – вид перекрестия с границей света и тени

Необходимо учитывать, что на точность измерения коэффициента рефракции существенное влияние оказывает температура. Поэтому измерения осуществляют при температуре $20 \pm 0,2^\circ\text{C}$. Если температура контролируемого раствора отличается от рекомендуемой, то влияние температуры учитывают при пересчете по формуле:

$$n_t = n_{20} \cdot (20 - t) \cdot 0,0002$$

где: n_{20} - коэффициент рефракции при 20°C ;

t - температура, при которой производилось измерение, $^\circ\text{C}$.

Перед испытанием смолы или клея проводят проверочную настройку прибора путем измерения показателя преломления дистиллированной воды, который при 20°C равен 1,3330. Для этого штуцера измерительных камер резиновыми шлангами соединяют со штуцерами термостата. После достижения температуры 20°C на промытую и высушенную фильтровальной бумагой измерительную призму пипеткой наносят 2-3 капли дистиллированной воды.

Смыкают призмы и зеркалом направляют свет в окно осветительной камеры. Глядя в окуляр, устанавливают резкость изображения шкалы. Если граница светотени размыта и окрашена в цвета спектра, то вращением дисперсионного лимба добиваются обесцвечивания и четкости границы. Перемещая рукоятку окуляра вдоль шкалы, совмещают визирные метки с границей светотени. Метки должны остановиться на значении показателя преломления 1,3330. Если этого не случилось, то прибор регулируют при помощи специального ключа, прилагаемого к нему.

После настройки прибора удаляют воду из разъемной призмы фильтровальной бумагой и помещают 2-3 капли испытуемой смолы или клея. Проводят аналогичные измерения коэффициента рефракции, определяя среднее арифметическое от результатов трехразового измерения. Массовую долю сухого остатка смол устанавливают по переводным графикам.

На рис. 2.9 представлены такие графики для карбамидоформальдегидных смол.

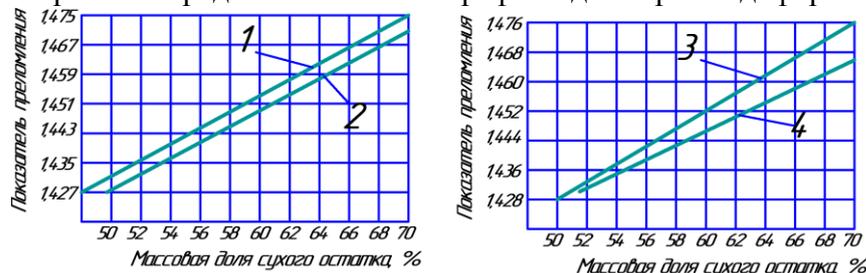


Рис. 8. Зависимость показателя преломления (коэффициента рефракции) от массовой доли сухого остатка карбамидоформальдегидных смол: 1 – КФ-БЖ; 2 – КФ-МТ; 3 – КФ-Ж; 4 – КФ-Б.

Определение щелочности смолы

Для измерения рН наибольшее распространение получили колориметрический и потенциометрический методы. Колориметрический метод чаще всего применяют для оценки рН смол и клеев белого цвета или бесцветных. Он основан на добавлении к

контролируемому раствору индикаторов (лакмуса, фенолфталеина, метилоранжа и т.п.) с последующим сравнением окраски с эталонной цветовой шкалой. Для этого в фарфоровую чашку помешают 2-3 мл смолы, добавляют 3-4 капли универсального индикатора и устанавливают по ней рН смолы.

Водородный показатель смолы может быть установлен с помощью бумажного индикатора и цветовой шкалы. Для этого опускают полоску универсальной индикаторной бумаги в раствор смолы, затем снимают избыток смолы палочкой и сравнивают полученную окраску индикаторной бумаги с окраской эталонов шкалы. Подобрав наиболее похожий по цвету эталон, записывают соответствующую ему величину рН.

Для определения водородного показателя с большой точностью пользуются потенциометрическим методом с применением ионметра например, ЭВ-74. Этот метод основан на измерении электродного потенциала, возникающего при опускании в контролируемый раствор специальной электродной системы. Электродвижущая сила электродной системы зависит от концентрации ионов водорода в растворе.

При использовании рН-метра марки ЭВ-74, согласно инструкции, прилагаемой к прибору, подсоединяют прибор к сети с напряжением 220 В, поворачивают тумблер прибора в положение «включен», при этом должна загореться сигнальная лампочка.

Промывают электроды дистиллированной водой и промокают фильтровальной бумагой.

На штатив прибора помещают стеклянный стакан емкостью 50 мл с испытуемой смолой и погружают в нее электроды.

Ручку «Температура раствора» переводят в соответствие с температурой испытуемой смолы.

Устанавливают переключатель в положение измерения величина рН в диапазоне – 1...14 и отмечают значение рН по положению стрелки на нижней шкале с точностью до 0,5. Показания снимают через 2-3 минуты после погружения электродов в жидкость.

Для более точного определения рН (до 0,01) переводят переключатель на узкий диапазон измерений. Отсчет производят по верхней шкале, при этом нулевое давление шкалы соответствует нижнему значению данного диапазона.

По окончании измерений тщательно промывают электрода и погружают их в стакан с дистиллированной водой.

Форма отчетности:

Формой отчетности по лабораторной работе является Отчет, который должен содержать цель работы, оборудование и материалы, порядок выполнения, расчеты, результаты, выводы.

Основная литература

1. Кулезнев, В. Н. Химия и физика полимеров : учеб. пособие для вузов / В. Н. Кулезнев, В. А. Шершнева. - 2-е изд., перераб. и доп. - М. : КолосС, 2007. - 367 с.

Дополнительная литература

1. Куренков, В. Ф. Практикум по химии и физике высокомолекулярных соединений : учебник для вузов / В. Ф. Куренков, Л. А. Бударина, А. Е. Заикин. - М. : КолосС, 2008. - 395 с.
2. Цветков, В. Е. Лабораторный практикум по дисциплине "Технология и применение полимеров в деревообработке" : практикум / В. Е. Цветков, А. Ю. Комаров, С. А. Рыженкова. - М. : МГУЛ, 2000. - 47 с.
3. Химия древесины и синтетических полимеров: учебно-методическое пособие. Часть 2. Строение и химия древесины и ее компонентов / Р.Г. Алиев, Е.А. Павлова, Э.П. Терентьева, Н.К. Удовенко; СПбГТУРП. - СПб., 2011. - 37 с.

<http://window.edu.ru/resource/218/76218>

Контрольные вопросы для самопроверки

1. Реакция получения карбаминоформальдегидных смол. Низкомолекулярные продукты конденсации.
2. Виды отвердителей для КФС.
3. Что означает универсальность КФС по отношению к условиям отверждения.
4. При каких значениях рН происходит наиболее эффективное отверждение.
5. Причины токсичности отвержденных КФС смол во время эксплуатации.
6. Стадии отверждения КФС.
7. Реакции получения фенолоформальдегидных олигомеров новолачного и резольного типа. Условия получения.
8. Низкомолекулярные продукты конденсации ФФС.
9. Отвердители для горячего и холодного отверждения.
10. Обладают ли ФФС универсальностью по отношению к условиям отверждения?
11. Стадии отверждения ФФС, их характеристика.

Лабораторная работа №3 Определение работы адгезии и твердости полимерных покрытий различными способами.

Цель работы: научиться определять работу адгезии и твердость полимерных покрытий

Задание:

1. Определить адгезию методом решетчатого надреза;
2. Определить адгезию методом параллельных надрезов;
3. Определить адгезию прибором АР-1М;
4. Определить твердость лакокрасочного покрытия на приборе М-3
5. Определить склерометрическую твердость ЛКП;

Порядок выполнения:

Существуют прямые и косвенные методы определения адгезионной прочности. В первом случае об адгезионной прочности судят по усилию, под действием которого в адгезионном слое возникают нормальные или касательные напряжения, вызывающие разрушение соединения, во втором - по косвенным характеристикам: скорости и интенсивности эмиссии электронов, значению разрядного потенциала, характеру и активности поверхности, образующейся в результате расслоения адгезива и субстрата, и др.

Наиболее распространены прямые методы, при которых отделение пленки от подложки производят при воздействии статической или динамической нагрузки. В зависимости от способа нарушения адгезионных связей различают неравномерный отрыв, равномерный отрыв и сдвиг. Сопrotивление, которое приходится преодолевать при равномерном отрыве или сдвиге (усилие распределяется равномерно по всей поверхности образца), выражается в Па. В случае неравномерного отрыва, когда нагрузка прилагается лишь к части образца и распространяется последовательно по его поверхности, единицей адгезионной прочности служат Н/м (или кН/м).

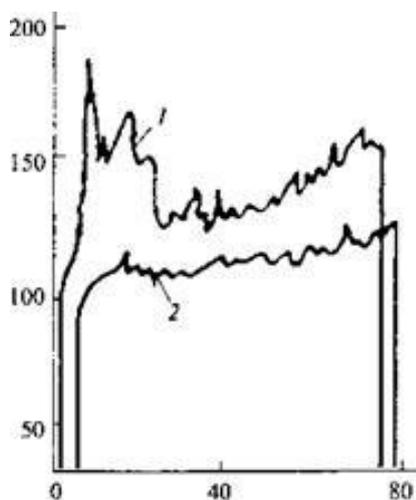


Рис. 9. Варианты определения адгезионной прочности покрытий методом постепенного отслаивания

Существует много разных методов определения адгезионной прочности. Широкое практическое применение, однако, получили лишь немногие из них.

Метод постепенного отслаивания. Этот метод основан на оценке усилия отслаивания (расслаивания) адгезионно связанных поверхностей. Отслаивают или пленку от подложки

(если она достаточно гибкая), или подложку от пленки. В последнем случае применяют гибкие подложки: мягкую алюминиевую, отожженную стальную, медную фольгу или фольгу других металлов; толщина фольги 20-50 мкм. Отслаивание можно проводить под разными углами. Наиболее часто угол отслаивания принимают равным 180°. Если отслаиваемая пленка обладает недостаточной прочностью, то ее армируют полосками марли или стеклоткани.



Различные варианты метода отслаивания схематично представлены на рис. 6.1. Определения проводят с помощью приборов - динамометров и адгезиометров. Пригодны, в частности, разрывные машины РМИ-5, 2М-40, динамометр Поляни и др. Специально разработанные адгезиометры позволяют в широких пределах варьировать скорости и углы отслаивания покрытий и получать точные, воспроизводимые результаты.

Примеры адгезиограмм при отслаивании покрытий приведены на рис. 10.

Рис. 10. Адгезиограммы при отслаивании эпоксидного покрытия от стальной фольги (1) и полиэтиленового покрытия от алюминиевой

Фольги (2) /,мм

Значения адгезионной прочности при определениях зависят от толщины покрытий (если отслаивают пленку), модуля упругости материала фольги (если отслаивают подложку), скорости и угла отслаивания α . При всех вариантах метода усилие отслаивания является суммой затрат усилий на преодоление адгезионной связи и на деформацию (изгиб) отслаиваемого материала (пленки или подложки). Скорость отслаивания часто принимают равной 6,5-7,0 мм/мин, при ее увеличении усилие отслаивания возрастает.

Разновидностью метода расслаивания является метод клина, при котором отделение пленки от подложки осуществляют на принципе механического расклинивания резцом. Метод клина положительно зарекомендовал себя при определении адгезии жестких хрупких покрытий на недеформируемых подложках. Его удобно применять, когда адгезионная прочность превышает когезионную прочность материала пленки.

Метод одновременного отрыва. В зависимости от способа приложения нагрузки этот метод имеет ряд разновидностей (рис. 11). Применяют нормальный отрыв при растяжении или сдвиге (грибковый метод, метод штифтов, по отрыву диска), отрыв центробежной силой (метод ультрацентрифуги), вибрацией (ультразвуковой метод), за счет инерции движущегося образца (метод пневматического ружья). Общим для них является то, что сила отрыва действует сосредоточенно и распределяется равномерно по площади адгезионного контакта. Результаты выражают отношением усилия отрыва к площади адгезированной пленки. Каждый из этих методов имеет свои особенности.

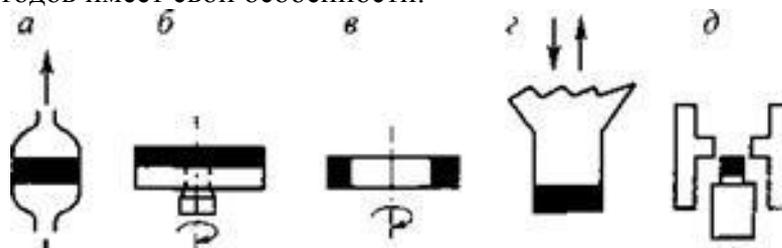


Рис. 11. Варианты определения адгезионной прочности покрытий методом одновременного отрыва:

А - грибковый метод; Б - метод штифтов; В - метод ультрацентрифуги; Г - ультразвуковой (или вибрационный) метод; Д-метод пневматического ружья

Определения по методу грибков (адгезиметр ОР, измерения по ГОСТ 28574, ISO 4624) удобно проводить на покрытиях из красок, не содержащих растворителей (порошковых, на жидких олигомерах и др.). Погрешность при определениях не превышает 10%. Метод штифтов дает воспроизводимые результаты в случае жестких прочных покрытий толщиной

более 100 мкм. Для менее жестких покрытий лучше подходит прибор по отрыву диска (определение по DIN 53232).

Определения адгезионной прочности на принципе воздействия центробежной силы проводят с помощью ультрацентрифуг УЦ-1 и УЦ-И с частотой вращения ротора 104-10э об/мин; метод достаточно трудоемкий. Другие разновидности метода одновременного отрыва (ультразвуковой, инерционный), применяемые за рубежом, не получили распространения в нашей стране.

Прочие методы. В исследовательской практике оправдал себя оптический метод, согласно которому адгезионную прочность оценивают по значению критических внутренних напряжений, вызывающих самоотслаивание покрытия. Ограничение метода - то, что адгезионную прочность можно измерять лишь на поверхности полированного оптического стекла - призмы.

Стандартным (ГОСТ 15140-78, DIN 53211) и распространенным при определении адгезионной прочности покрытий является метод решетчатых и параллельных надрезов. Суть метода заключается в том, что на поверхности покрытия режущим инструментом делают на расстоянии 1 или 2 мм (в зависимости от толщины пленки) надрезы в виде решетки или параллельных линий. По степени отслаивания или удержания образующихся элементов пленки судят об адгезионной прочности, которую выражают в баллах. Наилучшей адгезионной прочности соответствует 1 балл. На этом принципе разработаны адгезиметры АД-1, АД-2, адгезиметр РН. Они обеспечивают удобство и повышенную точность измерений.

Разновидностью метода решетчатых надрезов является определение адгезионной прочности по ISO 2409. Образец с покрытием, на котором сделаны надрезы, подвергают вытяжке на прессе Эриксона (глубина вдавливания 5 мм), после чего оценивают адгезионную прочность по шестибальной шкале (в зависимости от площади отслаивания пленки). Наиболее высокий балл - 0, когда отслаивание отсутствует. Определение проводят на деформируемых образцах из металла - пластинках толщиной 0,5 мм. Метод особенно себя зарекомендовал при оценке адгезионной прочности покрытий, получаемых из порошковых красок.

При любых сочленениях двух твердых разнородных материалов обычно возникают напряжения, обусловленные различием их физических свойств и наличием адгезионного контакта. Лакокрасочные покрытия в этом отношении не представляют исключения. Возникающие в них напряжения могут быть вызваны как внешними воздействиями (нагрузка, деформация подложки), так и внутренними факторами (испарение растворителей, охлаждение и кристаллизация, протекание химических реакций и т. д.). Последний вид напряжений носит название внутренних или остаточных. Они были обстоятельно рассмотрены в работах отечественных ученых В. А. Каргина и М. И. Карякиной, С. А. Шрейнера, П. И. Зубова, А. Т. Санжаровского.

По своему происхождению внутренние напряжения бывают двух видов: 1) усадочные, возникающие вследствие усадки материала пленки при формировании или эксплуатации покрытия, и 2) термические, появляющиеся при изменении температуры в результате несоответствия в значениях термических коэффициентов линейного расширения подложки и покрытия. В покрытиях, сформированных при повышенных температурах, внутренние напряжения авн нередко являются суммой усадочных и термических напряжений.

Внутренние напряжения в покрытиях - преимущественно напряжения растяжения. Они опасны тем, что снижают когезионную и адгезионную прочность, а следовательно, и долговечность покрытий. Нередко внутренние напряжения достигают настолько больших значений, что происходит самопроизвольное растрескивание или отслаивание покрытий уже в процессе их формирования. Уменьшение и исключение напряжений представляет важную задачу в технологии покрытий.

3.1. Определение адгезии методом решетчатого надреза (ГОСТ Р 54563-2011 (ИСО 2409:2007))

ГОСТ Р 54563-2011 Устанавливает метод определения адгезии (устойчивости к отслаиванию) однослойного, многослойного лакокрасочных покрытий и системы покрытий к окрашиваемой поверхности и/или между слоями при решетчатом надрезе (прямоугольная

решетка). надрез должен доходить до окрашиваемой поверхности. метод предназначен для покрытий, нанесенных на твердую (например, металл), и на мягкие (например, древесина, штукатурка и пластмасса) окрашиваемые поверхности. для различных окрашиваемых поверхностей испытания проводят по разным методикам. метод не применим при толщине покрытия более 250 мкм и для текстурированных (шероховатых) покрытий. метод может быть использован по схеме: - проходит/не проходит; - как испытание (при необходимости), в ходе которого определяют адгезию по шестибальной шкале.

Метод предназначен для покрытий, нанесенных на твердую (например, металл), и на мягкие (например, древесина, штукатурка и *пластмасса*) окрашиваемые поверхности. Для различных окрашиваемых поверхностей испытания проводят по разным методикам.

Метод не применим при толщине покрытия более 250 мкм и для текстурированных (*шероховатых*) покрытий.

3.1.1 Аппаратура и материалы

1. Режущий инструмент

Режущая часть инструмента должна иметь определенную форму, режущие кромки должны быть хорошо заточены.

Однолезвийный режущий инструмент толщиной лезвия ($0,43 \pm 0,03$) мм и углом заточки кромки (режущая часть) $20^\circ - 30^\circ$ [рисунок 1а)], например, бритвенное лезвие, скальпель, специальные ножи с требуемым углом заточки кромки.

При износе кромки на 0,1 мм инструмент необходимо снова заточить или заменить в случае использования бритвенного лезвия.

Многолезвийный режущий инструмент должен иметь шесть режущих кромок, расположенных на расстоянии 1, 2 или 3 мм друг от друга.

Поперечная ширина шести режущих кромок для инструмента с расстоянием между режущими кромками 1 мм должна составлять 5 мм и 10 мм - для инструмента с расстоянием между режущими кромками в 2 мм.

При износе кромки на 0,1 мм инструмент необходимо снова заточить.

Направляющие и режущие кромки должны находиться на одинаковом расстоянии от центра.

2. Металлическая линейка.

3. Мягкая кисть

4. Прозрачная липкая лента, приклеивающаяся при надавливании

5. Ручная лупа

Лупа с 2-кратным или 3-кратным увеличением.

3.1.2 Проведение испытаний

Число надрезов *длиной не менее 20 мм* в каждом направлении решетчатого рисунка должно равняться шести. Расстояние между надрезами в каждом направлении должно быть одинаковым и зависит от толщины покрытия и типа (*твердости*) окрашиваемой поверхности.

Зависимость расстояния между надрезами от толщины покрытия и типа окрашиваемой поверхности:

до 60 мкм - расстояние 1 мм для твердых поверхностей (например, металл);

до 60 мкм - расстояние 2 мм для мягких поверхностей (например, древесина или *пластмасса*);

от 61 до 120 мкм - расстояние 2 мм для твердых и мягких поверхностей;

от 121 до 250 мкм - расстояние 3 мм для твердых и мягких поверхностей.

Испытания проводят не менее чем на трех участках покрытия на пластинке. Если результаты не совпадают *на любых двух участках* и различие превышает один балл, определение повторяют на трех других участках этой же пластинки или другой. Записывают результаты всех определений.

Выполняют надрезы вручную, учитывая следующие указания:

- при испытании покрытий на древесине или аналогичном материале надрезы выполняют под углом 45° к направлению волокна материала. Повторяют указанную операцию под углом 90° к первоначальным надрезам для получения решетки;

- при испытании покрытий на твердой поверхности *или пластмассе* надрезы выполняют в произвольном направлении. Повторяют указанную операцию под углом 90° к первоначальным надрезам для получения решетки.

Примечание - При нанесении надрезов на покрытие, нанесенное на мягкую окрашиваемую поверхность, допускается возможность ее прорезать.

Осторожно очищают пластинку мягкой кистью, проводя несколько раз вперед и назад вдоль обеих диагоналей решетки.

Центр отрезанной ленты помещают на решетку параллельно одному из направлений надрезов, и разглаживают ленту пальцем по поверхности решетки и на расстоянии не менее 20 мм за решеткой.

Для проверки плотности контакта с покрытием прижимают ленту с нажимом кончиком пальца или ногтем. Цвет покрытия, видимый через ленту, является показателем полного контакта.

Через 5 мин после нанесения ленты ее удаляют, взяв за свободный конец и отрывая плавно за 0,5 - 1,0 с под углом отрыва, по возможности, близким к 60°.

3.1.3 Обработка результатов

В таблице 6.1 приведена 6-балльная шкала оценки результатов. Первые три балла вполне достаточны для оценки по схеме «проходит/не проходит». При необходимости (для специальных целей) можно пользоваться всей 6-балльной шкалой.

Оценку результатов проводят следующим образом:

- мягкая окрашиваемая поверхность (*например, пластмасса*) - немедленно после обработки кистью;

- твердая окрашиваемая поверхность и древесина - сразу после удаления липкой ленты.

Тщательно визуально исследуют внешний вид поверхности надрезов испытуемого покрытия при хорошем освещении или по согласованию между заинтересованными сторонами, пользуясь лупой. При осмотре поверхностей надрезов поворачивают пластинку таким образом, чтобы углы зрения и падающего света не ограничивались одним направлением. Поверхность испытуемого покрытия классифицируют в соответствии с таблицей 1, сравнивая с рисунками.

За результат испытания принимают значение адгезии в баллах, соответствующее большинству совпадающих значений, при этом расхождение между значениями не должно превышать один балл.

При расхождении значений адгезии, превышающем один балл, испытание повторяют. За окончательный результат принимают среднее округленное значение, полученное в результате шести определений (на одной или на двух пластинках).

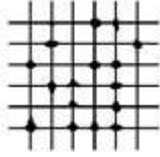
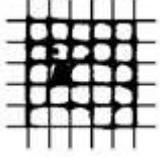
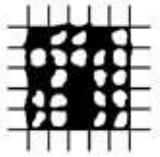
При испытании многослойного покрытия или системы покрытия указывают поверхность раздела слоев, на которой произошло расслаивание (между покрытием и окрашиваемой поверхностью или между слоями).

Если результаты испытания отличаются, то указывают каждый результат.

Таблица 6

Классификация результатов испытания

Классификация	Описание	Внешний вид поверхности разрезов с отслаиванием (пример для шести параллельных надрезов)
0	Края надрезов полностью гладкие; ни один из квадратов в решетке не отслоился	-

1	Отслоение мелких чешуек покрытия на пересечении надрезов. Площадь отслоений немного превышает 5 % площади решетки	
2	Покрытие отслоилось вдоль краев и/или на пересечении надрезов. Площадь отслоений немного превышает 5 %, но не более 15 % площади решетки	
3	Покрытие отслоилось от краев надрезов частично или полностью широкими полосами и/или отслоилось частично или полностью на различных частях квадратов. Площадь отслоений превышает 15 %, но не более 35 % площади решетки	
4	Покрытие отслоилось вдоль краев надрезов широкими полосами и/или некоторые квадраты отделились частично или полностью. Площадь отслоений превышает 35 %, но не более 65 % площади решетки	
5	Любая степень отслаивания, которую нельзя классифицировать 4-м баллом шкалы	-

3.2. Определение адгезии методом параллельных надрезов (ГОСТ 32299-2013)

Сущность метода заключается в нанесении на готовое лакокрасочное покрытие параллельных надрезов и визуальной оценке состояния покрытия по 3-балльной системе.

3.2.1. Аппаратура и материалы

Используют образцы лакокрасочных покрытий; нож с углом заточки режущей части 2СН30°С и кромкой лезвия толщиной 0,05-0,1 мм; кисть волосяная; лупа с 2,5-4-кратным увеличением; лента липкая.

3.2.2. Проведение испытания

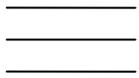
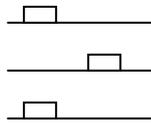
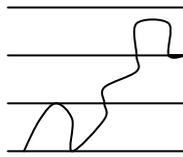
На поверхности образца на расстоянии от края пластины не менее 10 мм делают с помощью режущего инструмента не менее 5 параллельных надрезов длиной не менее 20 мм до подложки на расстоянии 1, 2 или 3 мм друг от друга.

Перпендикулярно надрезам накладывают полоску липкой ленты, плотно ее прижимают, оставляя один конец полоски неприклеенным. Быстрым движением ленту отрывают перпендикулярно от покрытия. Адгезию по методу параллельных надрезов оценивают по 3-балльной шкале (табл. 7).

3.2.3. Обработка результатов

После нанесения надрезов для удаления отслоившихся кусочков покрытия проводят мягкой кистью по поверхности решетки по диагонали пять раз в прямом и обратном направлениях. Адгезию оценивают в соответствии с табл. 6.2, используя при необходимости лупу.

Оценка адгезии покрытия

Балл	Описание поверхности лакокрасочного покрытия после нанесения надрезов и снятия липкой ленты	Внешний вид покрытия
1	Края надрезов гладкие	
2	Незначительное отслаивание пленки по ширине полосы вдоль надрезов (не более 0,5 мм)	
3	Отслаивание покрытия полосами	

3.3. Метод определения адгезии прибором AP-1M

Принцип действия прибора основан на измерении усилия, необходимого для среза с основы участка пленки покрытия.

3.3.1. Аппаратура и материалы

Для определения адгезии лакокрасочных и пленочных материалов к древесине используется адгезиометр AP-1M (рис. 12, табл. 8).

Таблица 8.

Техническая характеристика AP-1M

Пределы измерения силы, Н	10-120
Ширина резца, мм	10
Расстояние между прорезающими ножами, мм	10
Угол заострения резца, град	20
Габариты прибора, мм	200x20x20
Масса прибора, кг	0,25

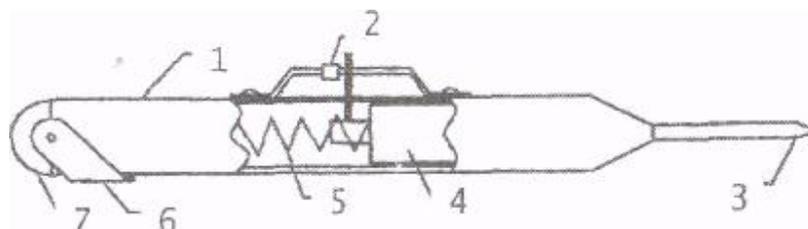


Рис. 12. Общий вид прибора AP-1M:

1 - рукоятка; 2 - отметчик; 3 - резец; 4 - шток; 5 - пружина; 6 - вилка с подрезающими ножами; 7 – упор

Внутри рукоятки AP-1M установлена тарированная пружина 5, взаимодействующая со штоком 4. Шток оканчивается сменным резцом.

При воздействии на корпус прибора пружина начинает сокращаться, шток резца перемещается в полую рукоятку и движет по шкале отметчик 2 до тех пор, пока сила отрыва не превысит силу адгезии покрытия к подложке. Ограниченный рисками квадрат исследуемого покрытия при этом отстает от подложки, шток резца возвращается под воздействием пружины в первоначальное положение.

Для прорезания пленки покрытия перед измерением работают прорезающие ножи в виде откидной вилки 6.

В зависимости от вида исследуемого покрытия в конструкции адгезиометра предусмотрены сменные резцы и прорезающие ножи.

Перед измерением необходимо прорезать исследуемое покрытие для подложки таким образом, чтобы получился квадрат со стороной 10 мм. Для этого откинутой в рабочее положение вилкой прорезают попарно перпендикулярные риски. После прорезания пленки покрытия вилка с ножами убирается в нерабочее положение, а на рукоятку устанавливается упор. Прибор устанавливается под углом $15 \pm 5^\circ$ к исследуемой поверхности заточенной гранью резца в одну из прорезанных рисок. Воздействуя на корпус прибора, плавно увеличивают усилие до момента отслаивания пленки покрытия (рис. 13).

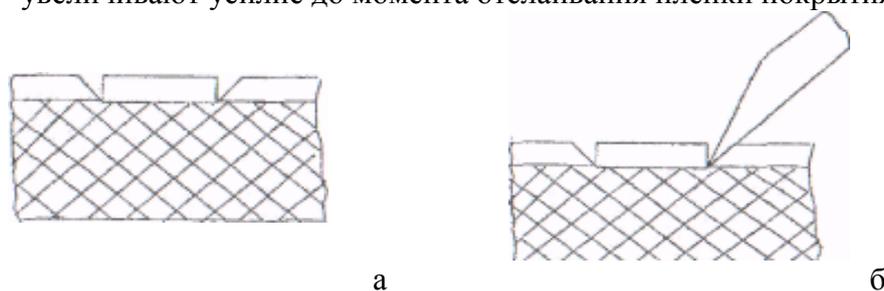


Рис. 13. Схема надрезов лакокрасочного покрытия и определение усилия

3.3.3. Обработка результатов

После срезания исследуемого участка величину адгезии покрытия к основе определяют по положению отметчика. Шкала прибора проградуирована в единицах адгезии ($\text{Н}/\text{см}^2$; $\text{кгс}/\text{см}^2$).

После окончания измерения прибор укладывают в футляр.

3.4. Определение твердости лакокрасочного покрытия на приборе М-3

Одной из основных эксплуатационных характеристик покрытий является твердость.

Высокая твердость лакокрасочного покрытия - необходимое условие его долговечности. Недостаточно твердое покрытие в процессе эксплуатации будет легко царапаться и разрушаться от механических воздействий. Твердость характеризует степень отверждения покрытия.

Твердость не только характеризует эксплуатационные свойства пленки, но и существенно влияет на технологические процессы облагораживания покрытий. Как правило, более твердые пленки лучше шлифуются и полируются.

Сущность метода заключается в определении времени (числа колебаний), в течение которого амплитуда затухающих колебаний маятника, помещенного на лакокрасочное покрытие, уменьшается на заданную величину.

3.4.1. Аппаратура и материалы

Для определения твердости покрытий применяют маятниковый прибор с термостатированием типа МЭ-3. Для определения условной твердости покрытий при $20-200^\circ\text{C}$ используют маятниковый прибор типа М-3. Для определения условной твердости покрытий при $20 \pm 2^\circ\text{C}$ применяют маятниковый прибор типа МА-3 с автоматическим отсчетом.

3.4.2. Проведение испытания

Маятник прибора М-3 (рис. 14) имеет две точки опоры в виде стальных шариков. Маятник устанавливают в нулевое положение с помощью рамки, к которой плотно приставляется соединительная планка в местах вырезов. С помощью грузиков регулируют время затухания маятника.

Маятниковый прибор посредством винтов устанавливают по отвесу в горизонтальное положение. Шкала разделена на градусы. В центре шкалы находится нуль, в обе стороны от которого нанесены деления.

Для исключения влияния движения воздуха маятниковый аппарат помещен в застекленный футляр.

Перед началом работы производят поверку маятникового прибора по «стеклянному числу» - времени затухания колебаний маятника от 5 до 2° , точки опоры которого лежат на пластинке из фотостекла. Определяют «стеклянное число» так же, как и твердость покрытия (см. ниже). «Стекло число» прибора должно быть равно 440 ± 6 с. Если «стеклянное число» не укладывается в указанные пределы, то движением грузиков вверх или вниз по длине маятника его доводят до нормы. Стеклопластинки, применяемые для проверки «стеклянного числа» и определения твердости пленки, перед испытанием тщательно промывают этиловым эфиром или чистым бензином и высушивают.

Шарики маятника периодически осматривают. При изнашивании поверхности шариков в точке соприкосновения их незначительно поворачивают. Перед каждым испытанием шарики тщательно протирают ватой, смоченной этиловым эфиром или чистым бензином, а затем сухой чистой марлей.

На стеклянную пластинку наносят испытуемый лакокрасочный материал. Метод нанесения, способ и время сушки, количество слоев, толщину пленки, срок выдержки покрытия до испытания выбирают в соответствии с установленными требованиями стандарта или технических условий на лакокрасочный материал.

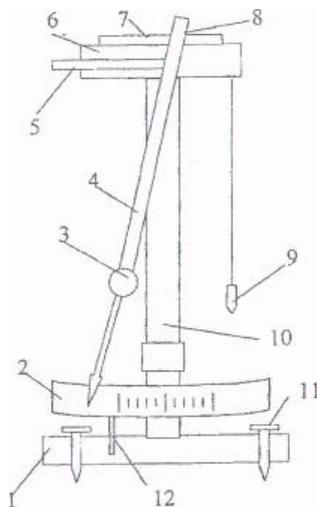


Рис. 14 Маятниковый прибор типа М-3:

- 1 — основание; 2 — шкала; 3 — груз; 4 — двухстрелочный маятник;
5 - соединительная планка; 6 — рамка; 7 — столик; 8 — стальные шарики;
9-отвес; 10-штатив; 11 - установочные винты; 12 - пусковой механизм

После высыхания покрытия окрашенную стеклянную пластинку кладут на плиту прибора пленкой вверх под стальные шарики. Шарики устанавливают на поверхности пленки так, чтобы маятник находился вблизи нуля шкалы. Затем поднимают рамку, прижимают к ней соединительную планку и устанавливают маятник на нуль. Придерживая соединительную планку, маятник с помощью пускового приспособления осторожно отводят влево до деления шкалы 5° ; при этом следят, чтобы шарики не сдвинулись с места. Затем рамку опускают, маятник освобождают, заставляя его свободно качаться, и одновременно с этим включают секундомер. Когда амплитуда колебаний маятника достигает 2° , секундомер останавливают.

3.4.3. Обработка результатов

Величину твердости покрытия X в условных единицах вычисляют по формуле:

$$H = \frac{t}{t_1}$$

где t - время затухания колебаний маятника (от 5 до 2°), точки опоры которого лежат на испытуемом лакокрасочном покрытии, с; t_1 - время затухания колебаний маятника (от 5 до 2°), точки опоры которого лежат на пластинке из фотостекла, «стеклянное число», с.

За результат испытания принимают среднее арифметическое из двух определений, расхождение между результатами которых не должно превышать 3 %.

Результаты сравнивают с нормативными документами на испытуемые материалы.

3.5. Определение склерометрической твердости лакокрасочного покрытия

Сущность метода заключается в определении ширины царапины, оставленной иглой склерометра под действием нагрузки.

3.5.1. Аппаратура и материалы

Определение твердости производят на образцах, изготовленных из тех же материалов и по тем же технологическим процессам, что и детали (изделия). Для проведения испытаний берется один образец. Размер контролируемой поверхности должен быть не менее 70x70 мм. Используется аппаратура:

- прибор типа Клемен-Кейля (рис. 15, 16);
- игла корундовая (ГОСТ 7765-70) с радиусом закругления 0,018 см, длиной 1,5 см или игла типа 1, алмазная (ГОСТ 23936-79);
- измерительный микроскоп МОВ-1-15 с общим увеличением не менее, чем в 30 раз;
- разновесы (50, 100, 500 г).

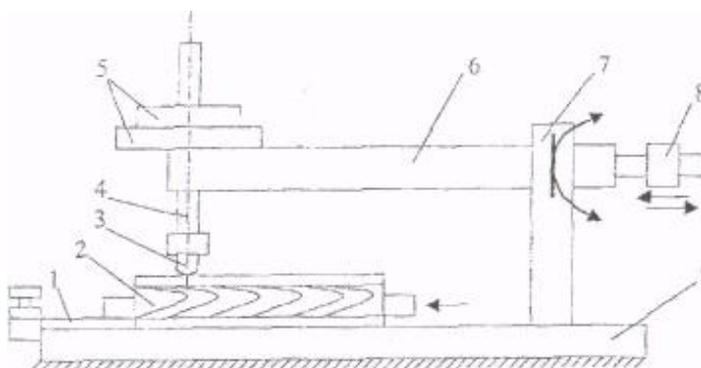


Рис. 15. Общий вид установки:

- 1 - каретка (со скоростью перемещения 12 ± 2 мм/с); 2 - испытуемый образец; 3 — игла;
4 — держатель иглы; 5 — груз; 6 - коромысло; 7 - центр вращения коромысла; 8 - противовес; 9 — подставка

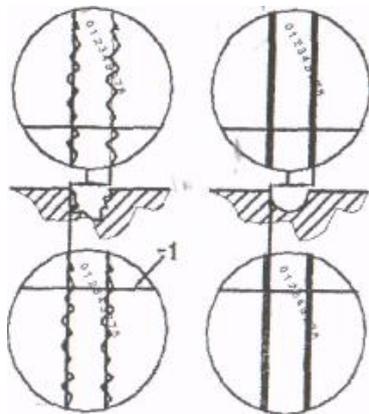


Рис. 16. Действительная картина в поле зрения микроскопа:
а — действительная царапина; *б* - вмятина; *1* - визирная нить

Подвижной столик перемещают в сторону коромысла до упора. Образец помещают на столик до упора о его бортик. В коромысло закрепляют держатель с алмазной иглой. Вращением противовесов уравнивают коромысло так, чтобы острие иглы касалось поверхности образца без нагрузки. Придерживая коромысло рукой, устанавливают на держатели разновесы с расчетом образования царапины шириной от 40 до 50 мкм. Плавно перемещают подвижной столик с равномерной скоростью так, чтобы путь 50 мм занимал 10-15 с. При этом нагруженная игла царапает поверхность образца.

Снимают груз с коромысла, откидывают коромысло вверх и снимают образец. Протирают процарапанную поверхность образца мягкой тряпкой. Замеряют с помощью микроскопа ширину царапины. Испытания повторяют, причем нагрузку выбирают таким образом, чтобы получить канавку шириной от 50 до 60 мкм. Измерения проводят в середине царапины и на расстоянии не менее 1 см от ее концов.

В приведённых примерах показаны планировочные решения только основного технологического оборудования без подсобных и /вспомогательных участков, бытовых помещений и т.п.

Форма отчетности:

Формой отчетности по лабораторной работе является Отчет, который должен содержать цель работы, оборудование и материалы, порядок выполнения, расчеты, результаты, выводы.

Задания для самостоятельной работы:

1. Подготовить образцы лакокрасочных материалов для определения характеристик
 Основная литература

1. Кулезнев, В. Н. Химия и физика полимеров : учеб. пособие для вузов / В. Н. Кулезнев, В. А. Шершнева. - 2-е изд., перераб. и доп. - М. : КолосС, 2007. - 367 с.
 Дополнительная литература

1. Куренков, В. Ф. Практикум по химии и физике высокомолекулярных соединений : учебник для вузов / В. Ф. Куренков, Л. А. Бударина, А. Е. Заикин. - М. : КолосС, 2008. - 395 с.
2. Цветков, В. Е. Лабораторный практикум по дисциплине "Технология и применение полимеров в деревообработке" : практикум / В. Е. Цветков, А. Ю. Комаров, С. А. Рыженкова. - М. : МГУЛ, 2000. - 47 с.
3. Химия древесины и синтетических полимеров: учебно-методическое пособие. Часть 2. Строение и химия древесины и ее компонентов / Р.Г. Алиев, Е.А. Павлова, Э.П. Терентьева, Н.К. Удовенко; СПбГТУРП. - СПб., 2011. - 37 с.
<http://window.edu.ru/resource/218/76218>

Контрольные вопросы для самопроверки

1. Методика определения прочности лакокрасочных пленок при изгибе.
2. Методика определения прочности лакокрасочных пленок при ударе.
3. Методика определения прочности лакокрасочных покрытий на истирание.
4. Методика определения влагопоглощения лакокрасочных покрытий
5. Показатели качества лакокрасочных покрытий
6. Как получить покрытие с объемным светоотражающим эффектом?

9. ПЕРЕЧЕНЬ ИНФОРМАЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ПРИ ОСУЩЕСТВЛЕНИИ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО ПРОЦЕССА ПО ДИСЦИПЛИНЕ

Информационно-коммуникативные технологии (ИКТ) преподаватель использует для:

- получения информации при подготовке к занятиям;
- создания презентационного сопровождения лекционных занятий;
- работы в электронной информационной среде;
- ОС Windows 7 Professional;
- Microsoft Office 2007 Russian Academic OPEN No Level;
- Антивирусное программное обеспечение Kaspersky Security.

11. ОПИСАНИЕ МАТЕРИАЛЬНО-ТЕХНИЧЕСКОЙ БАЗЫ, НЕОБХОДИМОЙ ДЛЯ ОСУЩЕСТВЛЕНИЯ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО ПРОЦЕССА ПО ДИСЦИПЛИНЕ

<i>Вид занятия</i>	<i>Наименование аудитории</i>	<i>Перечень основного оборудования</i>	<i>№ ЛР</i>
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>
Лк	Лаборатория покрытий древесины и клееных материалов	Интерактивная доска, ноутбук, проектор	-
ЛР	Лаборатория покрытий древесины и клееных материалов	Весы с точностью взвешивания 0,1 г рефрактометр, устройство для определения толщины, вискозиметр, весы, сушильный шкаф, установка определения адгезии.	1-3
СР	ЧЗ1	Оборудование 10-ПК i5-2500/H67/4Gb (монитор TFT19 Samsung); принтер HP LaserJet P2055D	-

**ФОНД ОЦЕНОЧНЫХ СРЕДСТВ ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ
ПРОМЕЖУТОЧНОЙ АТТЕСТАЦИИ ОБУЧАЮЩИХСЯ ПО ДИСЦИПЛИНЕ**

1. Описание фонда оценочных средств (паспорт)

№ компетенции	Элемент компетенции	Раздел	Тема	ФОС
ПК-5	способность организовывать и контролировать выполнение правил техники безопасности, производственной санитарии, пожарной безопасности и нормы охраны труда	1. Полимеры в древесных материалах. Получение полимеров	1. Полимеры в древесных материалах. Получение полимеров	Экзаменационные вопросы №1-8
		2. Технология получения полимеров по цепным реакциям	2. Технология получения полимеров по цепным реакциям	Экзаменационные вопросы №9-24
		3. Технология получения полимеров по ступенчатым процессам.	3. Технология получения полимеров по ступенчатым процессам.	Экзаменационные вопросы №25-48
		4. Технология производства, свойства и применение эфиров целлюлозы	4. Технология производства, свойства и применение эфиров целлюлозы	Экзаменационные вопросы №49-53

2. Экзаменационные вопросы

№ п/п	Компетенции		ЭКЗАМЕНАЦИОННЫЕ ВОПРОСЫ	№ и наименование раздела
	Код	Определение		
1	2	3	4	5
1.	ПК-5	способность организовывать и контролировать выполнение правил техники безопасности, производственной санитарии, пожарной безопасности и нормы охраны труда	1. Требования, предъявляемые к полимерам, используемым в производстве древесных материалов. Сырьевые источники производства полимеров	1. Полимеры в древесных материалах. Получение полимеров
			2. Основные понятия химии и физико-химии полимеров. Теоретические основы адгезионного взаимодействия полимеров с древесной подложкой.	
			3. Классификация полимеров	
			4. Цепные процессы получения олигомеров — полимеризация. Радикальная полимеризация	
			5. Цепные процессы получения олигомеров — полимеризация. Ионная полимеризация	
			6. Цепные процессы получения олигомеров — полимеризация. Полимеризация циклических мономеров. Сополимеризация	

		7. Цепные процессы получения олигомеров — полимеризация. Способы проведения полимеризации		
		8. Ступенчатые процессы получения полимеров – поликонденсация, присоединение. Способы проведения поликонденсации		
		9. Техника безопасности в производстве полимеров непредельных углеводородов	2. Технология получения полимеров по цепным реакциям	
		10. Техника безопасности в производстве полимеров галогенпроизводных непредельных углеводородов		
		11. Техника безопасности в производстве полимеров винилового спирта и его производных		
		12. Техника безопасности в производстве полимеров производных акриловой и метакриловой кислот		
		13. Полимеры непредельных углеводородов. Полиэтилен		
		14. Полимеры непредельных углеводородов. Полипропилен		
		15. Полимеры непредельных углеводородов. Полиизобутилен		
		16. Полимеры непредельных углеводородов. Полистирол		
		17. Полимеры галогенпроизводных непредельных углеводородов. Поливинилхлорид		
		18. Полимеры галогенпроизводных непредельных углеводородов. Политетрафторэтилен и политрифторхлорэтилен		
		19. Полимеры винилового спирта и его производных. Поливинилацетат		
		20. Поливиниловый спирт		
		21. Полимеры винилового спирта и его производных. Поливинилацетат		
		22. Полимеры производных акриловой и метакриловой кислот. Полиакрилаты и полиметилакрилаты.		
		23. Полимеры производных акриловой и метакриловой кислот. Полиакриламид		
		24. Полимеры производных акриловой и метакриловой кислот. Полиакрилонитрил		
		25. Техника безопасности в производстве аминоальдегидных олигомеров		3. Технология получения полимеров по ступенчатым процессам.
		26. Техника безопасности в производстве фенолоальдегидных полимеров		
		27. Техника безопасности в производстве полиэфиров		
		28. Техника безопасности в производстве полиамидов		
		29. Техника безопасности в производстве полиуретанов		
		30. Техника безопасности в производстве эпоксидных полимеров		
		31. Сырье для производства		

			аминоальдегидных олигомеров	
			32. Карбаминоформальдегидные полимеры. Закономерности процесса синтеза карбаминоформальдегидных олигомеров. Отверждение карбаминоформальдегидных олигомеров (клеев)	
			33. Карбаминоформальдегидные полимеры. Марки, рецептура и физико-химические характеристики карбаминоформальдегидных олигомеров	
			34. Карбаминоформальдегидные полимеры. Свойства и применение карбаминоформальдегидных олигомеров в качестве клеев, связующих и пропиточных составов	
			35. Карбаминоформальдегидные полимеры. Модифицированные карбаминоформальдегидные олигомеры и материалы на их основе	
			36. Меламиноформальдегидные полимеры. Свойства и применение меламиноформальдегидных олигомеров. Модифицированные меламиноформальдегидные олигомеры.	
			37. Анилиноформальдегидные полимеры.	
			38. Закономерности поликонденсации фенолов с альдегидами. Новолачные олигомеры. Производство новолачов	
			39. Закономерности поликонденсации фенолов с альдегидами. Резольные олигомеры. Производство резолов	
			40. Фенолоальдегидные полимеры. Отверждение и отвердители.	
			41. Полиэфиры. Термопластичные полиэфиры	
			42. Полиэфиры. Ненасыщенные полиэфиры	
			43. Карбаминоформальдегидные полимеры. Технологический процесс производства карбаминоформальдегидных олигомеров. Порошковые карбаминоформальдегидные олигомеры.	
			44. Меламиноформальдегидные полимеры. Технологический процесс получения меламиноформальдегидных олигомеров.	
			45. Фенолоальдегидные полимеры. Сырье для получения фенолоформальдегидных полимеров	
			46. Полиамиды. Сырье для производства полиамидов. Получение. Свойства и применение полиамидов	
			47. Полиуретаны. Сырье для производства полиуретанов. Получение и отверждение полиуретанов. Свойства и применение полиуретанов	

			48. Эпоксидные полимеры. Сырье для производства эпоксидных полимеров. Закономерности синтеза эпоксидных олигомеров. Технология производства эпоксидных олигомеров. Отверждение, свойства и применение эпоксидных олигомеров	
			49. Техника безопасности в производстве эфиров целлюлозы	4. Технология производства, свойства и применение эфиров целлюлозы
			50. Технология производства, свойства и применение эфиров целлюлозы. Простые эфиры целлюлозы. Производство, свойства и применение этилцеллюлозы	
			51. Простые эфиры целлюлозы. Метилцеллюлоза, карбоксиметилцеллюлоза и оксиэтилцеллюлоза: получение, свойства и применение	
			52. Сложные эфиры целлюлозы. Производство, свойства и применение ацетатов целлюлозы.	
			53. Производство, свойства и применение нитратов целлюлозы	

3. Описание показателей и критериев оценивания компетенций

Показатели	Оценка	Критерии
<p>Знать: (ПК-5)</p> <ul style="list-style-type: none"> - сырьевые источники, виды и характеристики полимерных материалов полимеризационного и поликонденсационного типов; - токсические и вредные химические элементы, основные принципы организации технологического процесса синтеза полимерных материалов; - оборудование, используемое на химических предприятиях и участках склеивания в деревообработке; - правила техники безопасности, производственной санитарии, пожарной безопасности и нормы охраны труда. <p>Уметь: (ПК-5)</p> <ul style="list-style-type: none"> - проводить испытания физико-химических характеристик олигомеров, - анализировать качественные характеристики полимерных материалов в зависимости от сырьевых источников и 	отлично	<p>Знает сырьевые источники, виды и характеристики полимерных материалов полимеризационного и поликонденсационного типов; токсические и вредные химические элементы, основные принципы организации технологического процесса синтеза полимерных материалов; оборудование, используемое на химических предприятиях и участках склеивания в деревообработке; правила техники безопасности, производственной санитарии, пожарной безопасности и нормы охраны труда.</p> <p>Умеет проводить испытания физико-химических характеристик олигомеров, анализировать качественные характеристики полимерных материалов в зависимости от сырьевых источников и режимов синтеза; назначать режимы синтеза технологических процессов полимерных материалов; повышать экологичность продукции и производственных помещений;</p> <p>Владеет навыками определения физико-химических показателей олигомеров полимеризационного и</p>

<p>режимов синтеза; - назначать режимы синтеза технологических процессов полимерных материалов; - повышать экологичность продукции и производственных помещений; Владеть: <i>(ПК-5):</i> - навыками определения физико-химических показателей олигомеров полимеризационного и поликонденсационного типов; - правилами техники безопасности, производственной санитарии, пожарной безопасности при синтезе полимерных материалов и их эксплуатации, навыками работы с паспортами олигомеров.</p>		<p>поликонденсационного типов; правилами техники безопасности, производственной санитарии, пожарной безопасности при синтезе полимерных материалов и их эксплуатации, навыками работы с паспортами олигомеров.</p>
	хорошо	<p>Знает сырьевые источники, виды и характеристики полимерных материалов полимеризационного и поликонденсационного типов; правила техники безопасности, производственной санитарии, пожарной безопасности и нормы охраны труда. Умеет проводить испытания физико-химических характеристик олигомеров; Владеет навыками определения физико-химических показателей олигомеров полимеризационного и поликонденсационного типов; правилами техники безопасности, производственной санитарии, пожарной безопасности при синтезе полимерных материалов и их эксплуатации, навыками работы с паспортами олигомеров.</p>
	удовлетворительно	<p>Знает виды и характеристики полимерных материалов полимеризационного и поликонденсационного типов.</p>
	неудовлетворительно	<p>Не усвоил содержание дисциплины</p>

4. Методические материалы, определяющие процедуры оценивания знаний, умений, навыков и опыта деятельности

Дисциплина полимерные материалы направлена на формирование у студентов ценностного комплекса знаний о полимерных материалах и возможности их применения в различных качествах: клеев лакокрасочных материалов, декоративных пластиков, настилочных и конструкционных материалов в деревообработке, изучение видов полимерных материалов, их физико-химических характеристик и сферы применения; усвоение основных способов и режимов синтеза полимерных материалов; ознакомление с правилами техники безопасности при производстве полимерных материалов; получение навыков определения входного контроля качества полимерных материалов; анализ влияния режимов и способов синтеза полимерных материалов на их физико-химические свойства и качество продукции деревопереработки.

Изучение дисциплины полимерные материалы предусматривает:

- лекции,
- лабораторные работы;
- самостоятельную работу обучающихся;

– - экзамен.

В ходе освоения раздела 1. Полимеры в древесных материалах. Получение полимеров студенты должны уяснить общие сведения о полимерах, сырьевые источники производства полимеров, классификацию полимеров, требования, предъявляемые к полимерам, используемым в производстве древесных материалов, природные полимеры, получение полимеров, цепные процессы получения олигомеров – полимеризацию, виды полимеризации, способы проведения полимеризации, ступенчатые процессы получения полимеров – поликонденсацию, присоединение, типы реакций поликонденсации, способы проведения поликонденсации.

В ходе освоения раздела 2 Технология получения полимеров по цепным реакциям студенты должны уяснить полимеры непредельных углеводородов, полиэтилен, полипропилен, полиизобутилен, полистирол, полимеры галогенпроизводных непредельных углеводородов, поливинилхлорид, политетрафторэтилен, политрифторхлорэтилен, полимеры винилового спирта и его производных, поливинилацетат, поливиниловый спирт, поливинилацетали, полимеры производных акриловой и метакриловой кислот, полиакрилаты и полиметилметакрилаты, полиакриламид, полиакрилонитрил.

В ходе освоения раздела 3 Технология получения полимеров по ступенчатым процессам студенты должны уяснить карбамидоформальдегидные полимеры: сырье для производства аминокальдегидных полимеров, закономерности процесса синтеза карбамидоформальдегидных олигомеров, отверждение карбамидоформальдегидных олигомеров (клеев), технологический процесс производства карбамидоформальдегидных олигомеров, порошковые карбамидоформальдегидные олигомеры, марки и рецептуру карбамидоформальдегидных олигомеров, свойства клеев, свойства и применение карбамидных олигомеров в качестве клеев, связующих и пропиточных составов, производство фанеры, древесностружечных плит, склеивание древесины, производство пресс-масс, слоистых пластиков, пенопластов, модифицированные карбамидоформальдегидные олигомеры и материалы на их основе; технологический процесс производства меламинаформальдегидных полимеров, свойства и применение меламинаформальдегидных олигомеров, модифицированные меламинаформальдегидные олигомеры; анилиноформальдегидные олигомеры; фенолоальдегидные полимеры: сырье для получения фенолоформальдегидных полимеров, закономерности поликонденсации фенолов с альдегидами, новолачные олигомеры, резольные олигомеры, производство новولاков, производство резолов, отверждение фенолоформальдегидных олигомеров и отвердители, фенолофурфуrolьные полимеры, модифицированные фенолоформальдегидные полимеры, применение фенолоформальдегидных олигомеров: производство фанеры, слоистых пластиков, древесностружечных плит, прессовочных масс, лаковых олигомеров, клеев; полиэфиры: термопластичные полиэфиры, термореактивные полиэфиры, ненасыщенные полиэфиры; полиамиды: сырье для производства полиамидов, промышленные способы получения полиамидов, свойства и применение полиамидов; полиуретаны: сырье для производства полиуретанов, получение и отверждение полиуретанов, свойства и применение полиуретанов; эпоксидные полимеры. сырье для производства эпоксидных полимеров, закономерности синтеза эпоксидных олигомеров, технологию производства эпоксидных олигомеров, отверждение, свойства и применение эпоксидных олигомеров.

В ходе освоения раздела 4 Технология производства, свойства и применение эфиров целлюлозы студенты должны уяснить простые эфиры целлюлозы, производство, свойства и применение этилцеллюлозы, метилцеллюлозы, карбоксиметилцеллюлозы и оксиэтилцеллюлозы: получение, свойства и применение, сложные эфиры целлюлозы, производство, свойства и применение ацетатов целлюлозы, производство, свойства и применение нитратов целлюлозы.

Необходимо овладеть навыками и умениями определения физико-химических характеристик полимерных материалов и отделочных пленок.

В процессе изучения дисциплины рекомендуется на первом этапе обратить внимание на различия в сырьевых источниках полимерных клеевых материалов, пленкообразователей, затем на различия в технологическом процессе их изготовления, оборудование для производства.

Овладение ключевыми понятиями является определяющим в освоении дисциплины.

При подготовке к экзамену рекомендуется особое внимание уделить следующим вопросам: 1. Требования, предъявляемые к полимерам; 2. Виды реакций получения полимеров; 3. Синтез полимеров по цепным и ступенчатым реакциям; 4. Физико-химические характеристики полимерных материалов.

В процессе проведения лабораторных работ происходит закрепление знаний, формирование умений и навыков реализации представления о физико-химических характеристиках полимерных материалов.

Самостоятельную работу необходимо начинать с повторения лекционного курса, методических рекомендаций лабораторных работ.

В процессе консультации с преподавателем необходимо подготовить максимальное количество вопросов, возникающих в процессе освоения дисциплины.

Работа с литературой является важнейшим элементом в получении знаний по дисциплине. Прежде всего, необходимо воспользоваться списком рекомендуемой по данной дисциплине литературой. Дополнительные сведения по изучаемым темам можно найти в периодической печати и Интернете.

Предусмотрено проведение аудиторных занятий (в виде лекционных занятий и лабораторных работ) в сочетании с внеаудиторной работой.

АННОТАЦИЯ

рабочей программы дисциплины

Полимерные материалы

1. Цель и задачи дисциплины

Целью изучения дисциплины является формирование у студентов ценностного комплекса знаний о полимерных материалах и возможности их применения в различных качествах: клеев лакокрасочных материалов, декоративных пластиков, настилочных и конструкционных материалов в деревообработке.

Задачами изучения дисциплины являются:

- изучить виды полимерных материалов, их физико-химические характеристики и сферы применения;
- усвоить основные способы и режимы синтеза полимерных материалов;
- ознакомиться с правилами техники безопасности при производстве полимерных материалов;
- получить навыки определения входного контроля качества полимерных материалов;
- проанализировать влияние режимов и способов синтеза полимерных материалов на их физико-химические свойства и качество продукции деревопереработки.

2. Структура дисциплины

2.1 Распределение трудоемкости по отдельным видам учебных занятий, включая самостоятельную работу: Лк-8 час.; ЛР – 8 час.; СР-155 час.

Общая трудоемкость дисциплины составляет 180 часов, 5 зачетных единиц

2.2 Основные разделы дисциплины:

- 1 – Полимеры в древесных материалах. Получение полимеров.
- 2 – Технология получения полимеров по цепным реакциям
- 3 – Технология получения полимеров по ступенчатым процессам.
- 4 - Технология производства, свойства и применение эфиров целлюлозы.

3. Планируемые результаты обучения (перечень компетенций)

Процесс изучения дисциплины направлен на формирование следующих компетенций:

ПК-5 - способность организовывать и контролировать выполнение правил техники безопасности, производственной санитарии, пожарной безопасности и нормы охраны труда

4. Вид промежуточной аттестации: экзамен

*Протокол о дополнениях и изменениях в рабочей программе
на 20__-20__ учебный год*

1. В рабочую программу по дисциплине вносятся следующие дополнения:

2. В рабочую программу по дисциплине вносятся следующие изменения:

Протокол заседания кафедры № _____ от «___» _____ 20__ г.,
(разработчик)

Заведующий кафедрой _____
(подпись)

(Ф.И.О.)

**ФОНД ОЦЕНОЧНЫХ СРЕДСТВ ДЛЯ ТЕКУЩЕГО
КОНТРОЛЯ УСПЕВАЕМОСТИ ПО ДИСЦИПЛИНЕ**

1. Описание фонда оценочных средств (паспорт)

№ компетенции	Элемент компетенции	Раздел	Тема	ФОС
ПК-5	способность организовывать и контролировать выполнение правил техники безопасности, производственной санитарии, пожарной безопасности и нормы охраны труда	1. Полимеры в древесных материалах. Получение полимеров	1. Полимеры в древесных материалах. Получение полимеров	Отчет по лабораторной работе
		3. Технология получения полимеров по ступенчатым процессам.	3. Технология получения полимеров по ступенчатым процессам.	Отчет по лабораторной работе
		4. Технология производства, свойства и применение эфиров целлюлозы	4. Технология производства, свойства и применение эфиров целлюлозы	Отчет по лабораторной работе

2. Описание показателей и критериев оценивания компетенций

Показатели	Оценка	Критерии
<p>Знать (ПК-5):</p> <ul style="list-style-type: none"> - сырьевые источники, виды и характеристики полимерных материалов полимеризационного и поликонденсационного типов; - токсические и вредные химические элементы, основные принципы организации технологического процесса синтеза полимерных материалов; - оборудование, используемое на химических предприятиях и участках склеивания в деревообработке; - правила техники безопасности, производственной санитарии, пожарной безопасности и нормы охраны труда. <p>Уметь: (ПК-5):</p> <ul style="list-style-type: none"> - проводить испытания физико-химических характеристик олигомеров, - анализировать качественные характеристики полимерных материалов в зависимости от 	зачтено	<p>Знает сырьевые источники, виды и характеристики полимерных материалов полимеризационного и поликонденсационного типов; токсические и вредные химические элементы, основные принципы организации технологического процесса синтеза полимерных материалов; оборудование, используемое на химических предприятиях и участках склеивания в деревообработке; правила техники безопасности, производственной санитарии, пожарной безопасности и нормы охраны труда.</p> <p>Умеет проводить испытания физико-химических характеристик олигомеров, анализировать качественные характеристики полимерных материалов в зависимости от сырьевых источников и режимов синтеза; назначать режимы синтеза технологических процессов полимерных материалов; повышать экологичность продукции и производственных помещений;</p> <p>Владеет навыками определения физико-химических показателей олигомеров полимеризационного и</p>

<p>сырьевых источников и режимов синтеза;</p> <ul style="list-style-type: none"> - назначать режимы синтеза технологических процессов полимерных материалов; - повышать экологичность продукции и производственных помещений; 		<p>поликонденсационного типов; правилами техники безопасности, производственной санитарии, пожарной безопасности при синтезе полимерных материалов и их эксплуатации, навыками работы с паспортами олигомеров.</p>
<p>Владеть: (ПК-5):</p> <ul style="list-style-type: none"> - навыками определения физико-химических показателей олигомеров полимеризационного и поликонденсационного типов; - правилами техники безопасности, производственной санитарии, пожарной безопасности при синтезе полимерных материалов и их эксплуатации, навыками работы с паспортами олигомеров. 	<p>не зачтено</p>	<p>Не освоил содержание дисциплины</p>

Программа составлена в соответствии с федеральным государственным образовательным стандартом высшего образования по направлению подготовки 35.03.02. Технология лесозаготовительных и деревоперерабатывающих производств от « 20 » октября 2015 г. № 1164

для набора 2014 года: и учебным планом ФГБОУ ВО «БрГУ» для заочной формы обучения от «03» июля 2018 г. № 413

для набора 2015 года: и учебным планом ФГБОУ ВО «БрГУ» для заочной формы обучения от «04» декабря 2015г. № 770

для набора 2016 года: и учебным планом ФГБОУ ВО «БрГУ» для заочной формы обучения от « 06» июня 2016 г. № 429 с изменениями от 06.03.2017 г.№ 126

для набора 2017 года: и учебным планом ФГБОУ ВО «БрГУ» для заочной формы обучения от «06» марта 2017 г. № 125

для набора 2018 года: и учебным планом ФГБОУ ВО «БрГУ» для заочной формы обучения от «12» марта 2018 г. № 130

Программу составил:

Плотникова Г.П., доцент, к.т.н. _____

Рабочая программа рассмотрена и утверждена на заседании кафедры ВиПЛР

от « ___ » _____ 201___ г., протокол № ___

Заведующий кафедрой ВиПЛР _____

В.А. Иванов

СОГЛАСОВАНО:

Заведующий выпускающей кафедрой ВиПЛР _____

В.А. Иванов

Директор библиотеки _____

Т.Ф. Сотник

Рабочая программа одобрена методической комиссией лесопромышленного факультета

от « ___ » _____ 201___ г., протокол № ___

Председатель методической комиссии факультета _____

С.М. Сыромаха

Начальник

учебно-методического управления _____

Г.П. Нежевец

Регистрационный № _____