

Министерство образования и науки Российской Федерации
Ивановский государственный химико-технологический университет

А.П. Белокурова, Т.А. Агеева

**ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ
ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИОЛЕФИНОВ**

Учебное пособие

Под редакцией

член-корреспондента РАН О.И. Койфмана

Допущено учебно-методическим объединением по образованию в области химической технологии и биотехнологии в качестве учебного пособия для студентов высших учебных заведений, обучающихся по направлению подготовки «Химическая технология»

Иваново 2011

УДК 66.095.26:678.742(07)

Белокурова, А.П. Химия и технология получения полиолефинов: учебное пособие / А.П. Белокурова, Т.А. Агеева; под ред. О. И. Койфмана. Иван. гос. хим.-технол. ун-т. – Иваново, 2011. – 126 с.
ISBN 978-5-9616-0399-4

В учебном пособии изложены теоретические основы получения полиэтилена, полипропилена, полиизобутилена и сополимеров на основе полиэтилена. Дана характеристика исходного сырья, описаны технологические процессы производства полиолефинов, рассмотрено влияние различных факторов на скорость полимеризации олефинов и свойства образующихся полимеров. Приведены основные мероприятия по технике безопасности в производстве полиолефинов и охране окружающей среды.

Предназначено для студентов специальности 240501 «Химическая технология высокомолекулярных соединений» направления 240100 «Химическая технология и биотехнология» для изучения курсов «Химическая технология пластических масс», «Технология полимеризационных пластиков» и «Полимерное материаловедение», а также может быть полезно при выполнении квалификационной работы бакалавра».

Табл. 12. Ил. 9. Библиогр.: 15 назв.

Печатается по решению редакционно-издательского совета Ивановского государственного химико-технологического университета

Рецензенты:

ФГУП «Ивановский научно-исследовательский институт пленочных материалов и искусственной кожи технического назначения» ФСБ России;

доктор химических наук И.М. Липатова (Институт химии растворов РАН)

ISBN 978-5-9616-0399-4

© Белокурова А.П., Агеева Т.А., 2011

© Ивановский государственный химико-технологический университет, 2011

ВВЕДЕНИЕ

Основой технического прогресса в настоящее время в важнейших областях промышленности: автомобилестроении, авиации, приборостроении, машиностроении, электронике, строительстве, производстве современных предметов быта и т.п. безусловно, являются синтетические полимерные материалы. Лидирующее положение среди них занимают пластмассы, получаемые на основе термопластичных полимеров – полиолефинов.

Пластические массы или *полимерные материалы* представляют собой сложные по составу системы, обязательной частью которых является синтетический полимер. Свойства полимерных материалов определяются видом, количеством и соотношением компонентов. Полимер объединяет компоненты в единое целое, поэтому его называют связующим или матрицей. В качестве связующего могут использоваться все разновидности полимеров: олигомеры, гомополимеры, сополимеры или высокомолекулярные полимеры. Тип полимера определяет основные термомодеформационные и технологические свойства пластмасс.

Наряду со связующим в полимерный материал вводят наполнители, пластификаторы, стабилизаторы, антипирены, отвердители, красители и другие вещества, которые обеспечивают его определенные потребительские свойства и качество (текучесть, пластичность, плотность, прочность, долговечность, негорючесть, тепло- и электро-

проводность, звукопоглощение и др.). Кроме указанных компонентов в состав пластмасс могут входить разнообразные специальные добавки, определяющие или усиливающие то или иное эксплуатационное свойство. Такими добавками могут быть поверхностно-активные вещества, влияющие на гидрофильность или гидрофобность пластмасс, добавки, повышающие или понижающие коэффициент трения, регулирующие адгезию полимеров, и др. Содержание компонентов пластмасс может изменяться в пределах (%): наполнители 0–95; пластификаторы 0–45; отвердители до 10; смазывающие вещества до 2; красители и пигменты до 2; порообразователи или вспенивающие агенты – до 5 % .

Изменяя химическое строение полимера, природу добавок и их содержание, можно регулировать свойства получаемых полимерных материалов. На основе только одного полимера можно получить большое количество марок пластмасс. Например, только на основе полиэтилена низкой плотности выпускается более ста разновидностей марок, отличающихся деформационно-прочностными, теплофизическими, электрическими, реологическими и некоторыми другими технологическими и эксплуатационными характеристиками (литьевые, экструзионные, негорючие, прозрачные и др.).

Полиолефины – высокомолекулярные соединения, образующиеся при полимеризации или сополимеризации ненасыщенных углеводородов – олефинов. Они представляют класс наиболее распространенных термопластичных полимеров.

Важнейшими представителями этого класса полимеров являются полиэтилен (ПЭ) и полипропилен (ПП). Наряду с ними из производимых промышленностью полиолефинов большое значение имеют полибутен, полиизобутилен, поли-4-метилпентен, а также сополимеры этилена с винилацетатом, этиленпропиленовые эластомеры или этиленпропиленовые каучуки, бутилкаучук.

Полиолефины обладают рядом ценных свойств: характеризуются высокой степенью кристалличности, обуславливающей достаточную механическую прочность, высокими физико-механическими и диэлектрическими показателями, нетоксичностью, водонепроницаемостью, устойчивостью к действию агрессивных веществ (кроме сильных окислителей, например HNO_3). Они легко перерабатываются в изделия самой сложной формы с помощью практически всех методов переработки – от механической обработки до экструзии с раздувом и литьем в пресс-форме. Изделия из полиолефинов очень легки (их плотность не превышает 1 г/см^3), устойчивы к биокоррозии, старению на воздухе (в отсутствие прямого солнечного и ультрафиолетового излучения).

Ведущее положение полиолефинов сохранится еще на долгие годы. Это объясняется тем, что комплекс ценных технических свойств, присущих этим термопластам, а также наличие для их производства дешёвого и доступного нефтехимического сырья определяют возможность их широкого применения и получения такого многообразия изделий, которого невозможно достигнуть в других случаях.

1. ПОЛИЭТИЛЕН

Полиэтилен – $[-\text{CH}_2-\text{CH}_2-]_n$ представляет собой простейший карбоцепной полимер, мономером которого является алифатический непредельный углеводород олефинового ряда – *этилен*. Полиэтилен является термопластичным синтетическим неполярным полимером, относящимся к обширной группе конструкционных материалов, свойства и назначение которых определяются условиями синтеза. Это один из наиболее распространенных и дешевых полимеров, история которого началась с исследований А. М. Бутлерова, впервые изучившего в 1873 г. процесс полимеризации этилена. А в 1884 г. синтез полиэтилена в лабораторных условиях при температуре 100 °С осуществил русский химик Г. Г. Густавсон, применяя в качестве катализатора полимеризации бромистый алюминий. Полученные полимеры этилена представляли низкомолекулярные жидкие продукты.

Организация промышленного производства полиэтилена была связана с большими трудностями. Недостаточное знание условий синтеза этого полимера часто приводило к термическому распаду (взрыву) реакционной массы.

В тридцатых годах прошлого столетия в Англии и Советском Союзе в лабораторных условиях при давлении более 50 МПа и температуре около 180 °С впервые был получен высокомолекулярный твердый полиэтилен. Первые тонны ПЭ были выпущены в 1938 г. на маленькой опытной установке в Англии. Промышленная установка производительностью несколько сотен тонн полиэтилена в год была

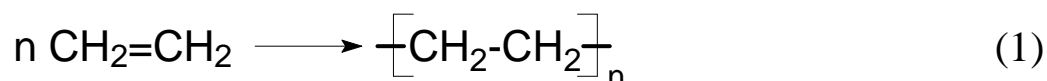
введена в эксплуатацию в 1939 году в Англии.

В Советском Союзе первая опытно-промышленная установка полимеризации этилена была создана в 1946 г., технологический процесс производства полиэтилена был внедрен на Охтинском химическом комбинате (г. Ленинград) в 1952 году. Синтез полиэтилена осуществлялся в реакторе-автоклаве. Первая непрерывная полупромышленная установка с трубчатым реактором начала действовать в 1951 г. также на Охтинском химическом комбинате. В 1959 г. на Свердловском заводе пластмасс, а в 1960 г. на Уфимском заводе синтетического спирта были введены в эксплуатацию непрерывные полупромышленные установки с трубчатым реактором. Начало крупнотоннажного производства полиэтилена в Советском Союзе относится к 1960 году. В 1970-75 гг. совместно со специалистами ГДР был разработан и внедрен в промышленность новый способ получения полиэтилена при высоком давлении в конденсированной газовой фазе.

Карлом Циглером и Джулио Натта были найдены новые каталитические системы (впоследствии названные катализаторами Циглера-Натта), позволяющие получать полиолефины стереорегулярного строения с чрезвычайно высокой молекулярной массой (до нескольких миллионов). Полимеризация этилена и пропилена в присутствии катализаторов Циглера-Натта протекает в мягких условиях, не требуется высоких давлений и температур. Полученные в этих условиях полимеры имеют высокие прочностные характеристики. В 1963 г. К. Циглеру совместно с Д. Натта была присуждена Нобелевская премия по химии «за открытия в области химии и технологии высокомолекулярных полимеров».

1.1. Полимеризация этилена

В основе технологии получения полиэтилена лежит реакция полимеризации этилена:



Этилен, благодаря наличию кратных связей, легко полимеризуется в присутствии радикальных инициаторов или металлоорганических катализаторов с образованием полимера. Каждое элементарное звено полимерной цепи образующегося высокомолекулярного продукта реакции состоит из двух атомов углерода и четырех атомов водорода.

В зависимости от выбора катализатора и условий процесс полимеризации может протекать по радикальному, ионному и ионно-координационному механизмам.

Процесс полимеризации этилена сопровождается выделением значительного количества тепла, так как происходит замена одной двойной связи двумя простыми σ -связями. Разница между энергиями связей в мономере и полимере дает величину теплоты полимеризации. Теплота полимеризации этилена составляет 95,0 кДж/моль и существенно превышает значения теплот полимеризации других мономеров. Так, например, для полимеризации метилметакрилата она составляет 56,5; стирола – 69,9; изобутилена – 51,5 кДж/моль.

В настоящее время промышленное производство полиэтилена осуществляется тремя основными методами: полимеризацией этилена при высоком, низком и среднем давлении.

Полимеризация этилена при **высоком давлении (100 - 300 МПа)**,

протекает при **200°C** в конденсированной газовой фазе в присутствии инициаторов (кислорода, органических пероксидов); такой полиэтилен называют *полиэтиленом высокого давления* (ПЭВД), или *полиэтиленом низкой плотности* (ПЭНП). ПЭВД состоит, как правило, из разветвленных макромолекул и имеет самую низкую температуру плавления.

Полимеризация этилена при *низком давлении* ~ 2 МПа протекает с использованием металлоорганических катализаторов при температуре около 80°C в суспензии (в среде органического растворителя) и в газовой фазе. Такой полиэтилен называют *полиэтиленом низкого давления* (ПЭНД), или *полиэтиленом высокой плотности* (ПЭВП).

При полимеризации этилена при давлении **3 - 4 МПа** и температуре **150°C** в растворе с использованием в качестве катализаторов оксидов металлов переменной валентности получается полиэтилен, который называют *полиэтиленом среднего давления* (ПЭСД) или *полиэтиленом высокой плотности*.

Механизм полимеризации зависит от метода производства: при полимеризации этилена при высоком давлении реакция протекает по свободнорадикальному механизму, при низком давлении с использованием катализаторов Циглера-Натта – по ионно-координационному, при среднем давлении на металлоокисных катализаторах – по ионному механизму.

В каждом из методов производства полиэтилена существуют различные способы проведения и аппаратурного оформления технологического процесса полимеризации этилена. Полимеризация этилена при высоком давлении может быть проведена в трубчатом реак-

торе или в автоклаве. Для получения полиэтилена при низком давлении также используется два способа проведения полимеризации: в суспензии и в газовой фазе. Полиэтилен, получаемый различными способами, также существенно отличается по свойствам и способности перерабатываться в изделия.

1.2. Сырье для получения полиэтилена

Исходным сырьем для производства полиэтилена является *этилен*, представляющий простейший непредельный углеводород класса олефинов.

Этилен (этен), $\text{CH}_2=\text{CH}_2$, при нормальных условиях представляет собой легкий бесцветный газ со слабым эфирным запахом, переходящий в сжиженное состояние в условиях низкой температуры или высокого давления. Его температура кипения равна $-103,8\text{ }^\circ\text{C}$, температура плавления $-169,2\text{ }^\circ\text{C}$. Плотность этилена при $20\text{ }^\circ\text{C}$ составляет $1,26\text{ кг/м}^3$ (при температуре кипения $\rho = 567\text{ кг/м}^3$). Поэтому транспортировка жидкого этилена в отечественной промышленности применяется крайне редко из-за высокой стоимости оборудования для его сжижения и перевозки.

Этилен взрывоопасен, КПВ (концентрационный предел воспламенения) составляет 3-34% (по объему), $T_{\text{всп}}=136,1\text{ }^\circ\text{C}$, $T_{\text{самовоспл}} = 546\text{ }^\circ\text{C}$, взрывоопасная концентрация в воздухе – от 3 до 34 об.%, ПДК (предельно допустимая концентрация) в атмосферном воздухе 3 мг/м^3 , в воздухе рабочей зоны 100 мг/м^3 . Этилен устойчив до $350\text{ }^\circ\text{C}$, выше этой температуры он разлагается на метан, ацетилен, водород и твер-

дый углерод. В обычных условиях этилен растворяется в спирте, дихлорэтано, эфире и плохо растворим в воде. Обладает высокой реакционной способностью, особенно в реакциях присоединения.

В промышленности его получают пиролизом предельных углеводородов при 780-830 °С. Пиролизу подвергают газы (этан, пропан, бутан) или жидкие нефтепродукты. Этилен также получают при термическом крекинге нефти и каталитическом крекинге тяжелых нефтепродуктов.

Для получения этилена используют продукты переработки нефти и природные углеводородные газы, пиролиз которых проводится в трубчатых печах. Чтобы получить этилен высокой чистоты, пиролизный газ подвергают очистке. Очистку проводят путем фракционирования при температуре от -100 до -130 °С и давлении 0,5–4,9 МПа, в результате чего получается этилен, содержащий 95% основного продукта. Этилен, предназначенный для полимеризации, подвергается дополнительной очистке в системе очистительных колонн, после которых степень чистоты мономера достигает 99,9 %.

Необходимым условием промышленного получения полиэтилена является высокая степень чистоты исходного мономера (не ниже 99,9 %), т.к. в присутствии примесей снижается скорость процесса и ухудшается качество полимера.

Этилен содержит примеси, которые по влиянию на полимеризацию можно разделить на активные и инертные. Активные примеси могут приводить к сшивке макромолекул полиэтилена (ацетилен), сополимеризоваться с этиленом (пропилен), инициировать полимеризацию (кислород) и обрывать растущую цепь полиэтилена (водород,

сероводород). Инертные примеси (пропан и др.) лишь разбавляют этилен. Рециркулирующий (возвратный) этилен может содержать также эфиры и альдегиды, которые, окисляясь, могут вести себя как активные примеси.

Промышленный этилен может содержать примеси (по объему, %): этана 0,09, метана 0,01, пропилена 0,005, ацетилен 0,001, бутадиена 0,001, окиси углерода 0,0005, двуокиси углерода 0,002.

1.3. Технология производства полиэтилена высокого давления (ПЭВД)

Основным промышленным методом производства ПЭВД является свободнорадикальная полимеризация этилена при температуре 200–280 °С и давлении 150–300 МПа. Получаемый полиэтилен имеет самую низкую плотность 920–930 кг/м³, поэтому его называют полиэтиленом низкой плотности. В настоящее время в промышленности ПЭВД получают полимеризацией этилена в конденсированной газовой фазе в присутствии радикальных инициаторов.

Для производства ПЭВД в промышленности используют два типа установок, различающихся конструкцией реактора-полимеризатора. Реакторы представляют собой либо трубчатые аппараты змеевикового типа, либо вертикальные цилиндрические аппараты-автоклавы с перемешивающим устройством.

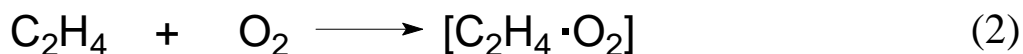
Полимеризация этилена при высоком давлении является типичным радикальным процессом и включает в себя три основных стадии: иницирование, рост цепи и обрыв цепи.

В качестве инициаторов полимеризации этилена используют молекулярный кислород, а также вещества, которые легко подвергаются гомолитическому распаду с образованием свободных радикалов, такие как органические пероксиды, некоторые нитрильные соединения.

1.3.1. Выбор инициатора радикальной полимеризации этилена

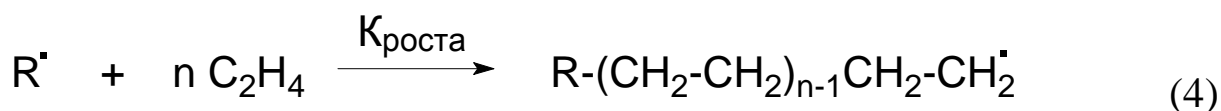
В качестве инициаторов полимеризации этилена в трубчатых реакторах используют, как правило, кислород, реже органические пероксиды, в то время как полимеризация в автоклавах проводится только под влиянием пероксидных инициаторов. Кислород не может быть использован для инициирования полимеризации этилена в автоклаве. Это связано с тем, что сложно регулировать температуру в реакторе, так как происходит отставание изменения концентрации кислорода в реакционной среде по сравнению с концентрацией его при дозировании при подаче в автоклав. Это запаздывание составляет 6 - 10 минут.

При полимеризации этилена в трубчатом реакторе практическое значение имеет инициирование кислородом. Механизм и кинетика инициирования кислородом являются сложными. Кислород быстро окисляет этилен до продуктов пероксидного типа:



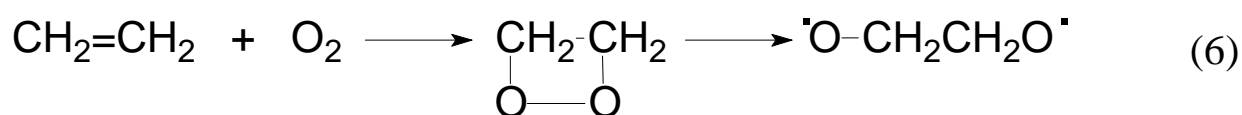
Разложение пероксидов и гидропероксидов под влиянием температуры автоматически способствует образованию активных радикалов, иницирующих полимеризацию:



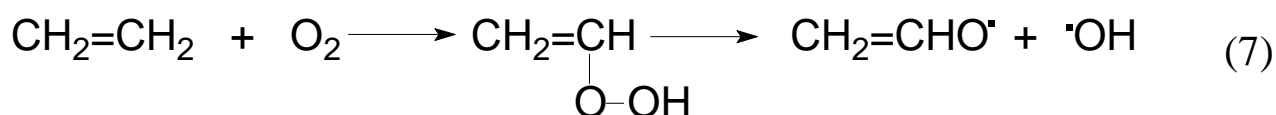


Наряду с образованием радикалов в процессе разложения гидропероксидов могут образовываться также неактивные продукты, способные участвовать в различных побочных реакциях, вплоть до ингибирования полимеризации.

Образование пероксидов или гидропероксидов этилена и их распад на бирадикал и радикалы можно представить следующими уравнениями:



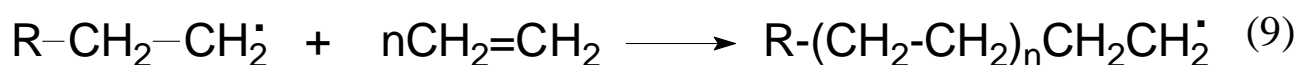
или



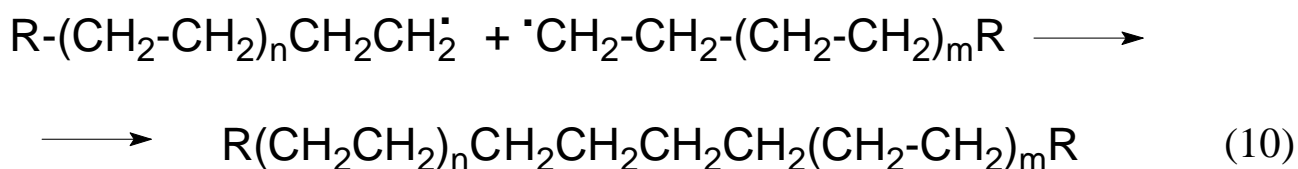
Кислород, взаимодействующий с этиленом, приводит к образованию радикалов, инициирующих полимеризацию.



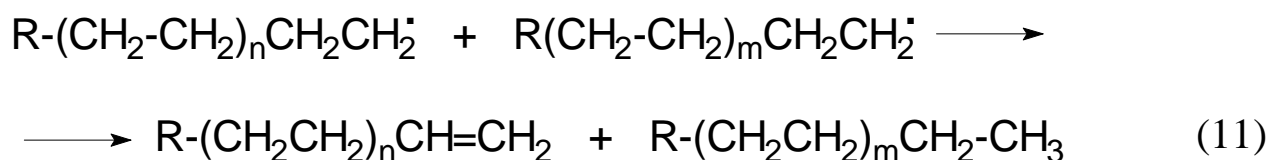
Иницирующие радикалы последовательно присоединяют другие молекулы этилена, происходит рост цепи, приводящий к образованию макрорадикала:



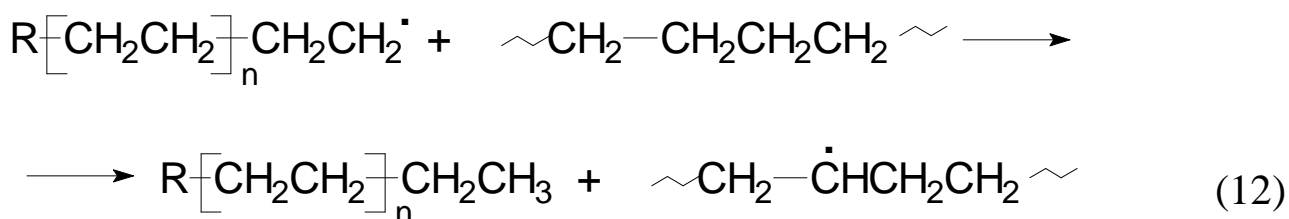
Третья стадия полимеризации этилена – обрыв цепи – может происходить по реакции рекомбинации макрорадикалов:



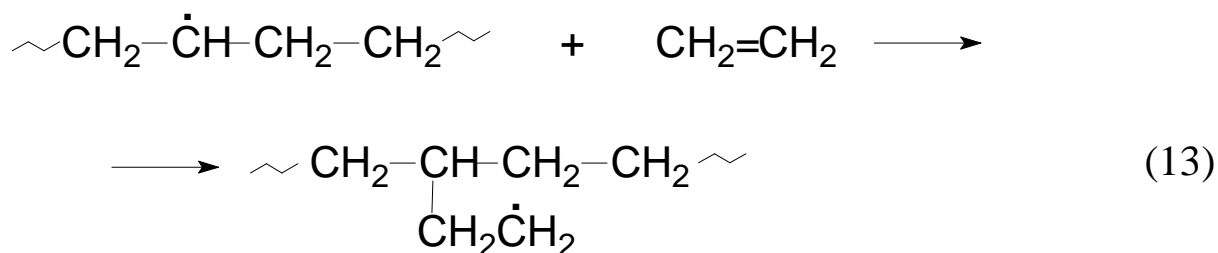
или диспропорционированием



При полимеризации этилена при высоком давлении обрыв цепи может происходить путем передачи цепи на полимер:

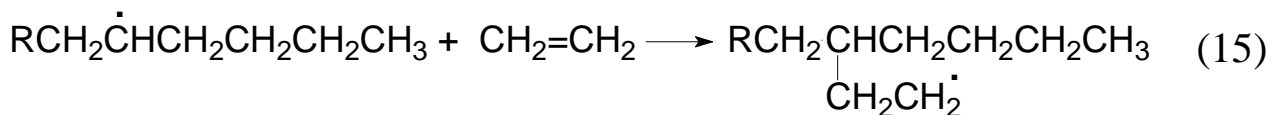
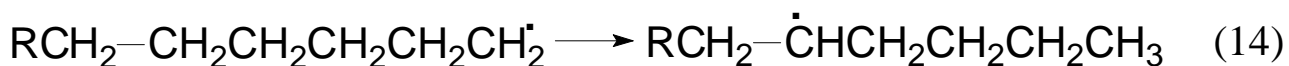


Образовавшийся макрорадикал может присоединить молекулы мономера:



Реакция передачи цепи на полимер определяет молекулярную структуру образующегося полимера – полиэтилена. Так, при межмолекулярной передаче цепи на полимер (реакция приведена выше) образуются длинноцепочечные разветвления. Реакция передачи цепи на

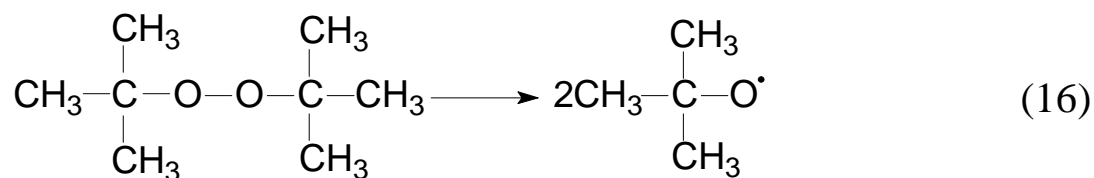
полимер может протекать и как внутримолекулярная:



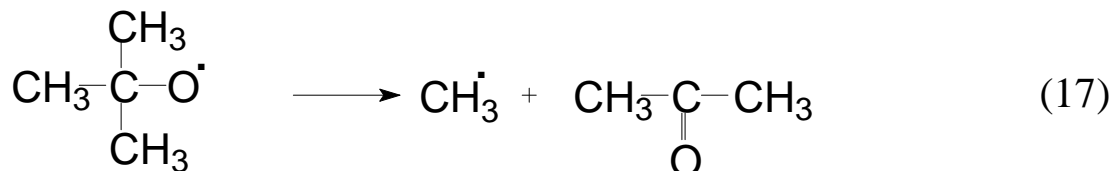
В результате внутримолекулярной передачи цепи образуются короткие разветвления полиэтилена, состоящие в основном из этильных и бутильных звеньев. Примеси, которые могут присутствовать в этилене, способны действовать как передатчики цепи, оказывая существенное влияние на длину цепей полимера.

Полиэтилен, получаемый в присутствии радикальных инициаторов и кислорода, всегда содержит разветвления в виде коротких и длинных цепей (до 30 разветвлений на 1000 углеродных атомов основной цепи), количество которых зависит от условий полимеризации и в значительной мере влияет на свойства полимера. Наличие боковых разветвлений в макромолекуле полиэтилена является причиной низких значений степени кристалличности, плотности, температуры плавления и определяемых этими параметрами физико-механических свойств ПЭВД.

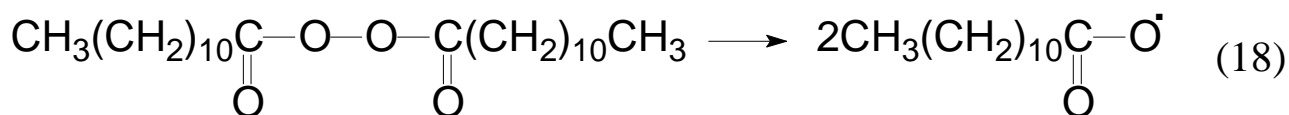
При использовании в качестве инициаторов органических пероксидов, следует учитывать тот факт, что они разлагаются при определенных температурах (гомолитический разрыв по связи —O—O—) с образованием двух радикалов. Например, распад ди-*трет*-бутилпероксида происходит по схеме:



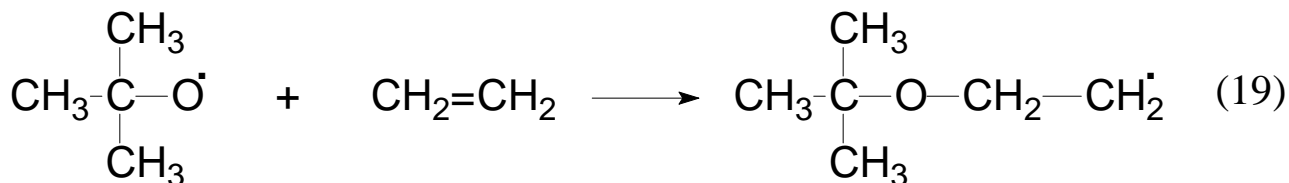
Образовавшиеся радикалы могут вступать в реакцию фрагментации:



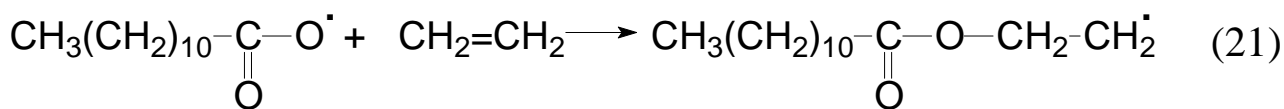
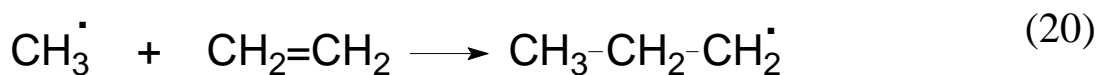
Аналогично распадается пероксид лаурила:



Образовавшиеся при распаде инициаторов свободные радикалы инициируют полимеризацию и в конечном итоге входят в состав полимера:



или



Инициаторы полимеризации приводят не только к образованию свободных радикалов, но и оказывают влияние на скорость процесса полимеризации, производительность реактора и свойства получаемого полимера. Важной характеристикой инициатора является период полураспада ($\tau_{1/2}$), который зависит от его химического строения и условий проведения процесса полимеризации: температуры и давле-

ния. Например, для пероксида лаурила период полураспада составляет 10 часов при температуре 61°C, тогда как с повышением температуры $\tau_{1/2}$ уменьшается и для указанного инициатора составляет 1 ч и 1 мин при температуре 79 и 116°C, соответственно. Для ди-*трет*-бутилпероксида период полураспада равен 10 ч, 1 ч и 1 мин соответственно при 126, 148 и 193 °C.

Изменение давления в реакционной системе оказывает влияние на распад инициаторов и их технологические характеристики. Достижение периода полураспада, равного 1 минуте для ди-*трет*-бутилпероксида при давлении 0,098 МПа, возможно при температуре 191°C, а при давлении 294 МПа – при 203°C.

Скорость инициирования полимеризации зависит от температуры процесса. При понижении температуры реакционной массы снижается скорость инициирования, и, как следствие, замедляется процесс полимеризации. При этом уменьшается количество выделяемой теплоты полимеризации, которое неизбежно приводит к еще большему снижению температуры реакционной среды вплоть до прекращения реакции.

При выборе инициатора для определенной температуры полимеризации исходят из того, что период полураспада пероксида в условиях полимеризации должен быть в 2 – 10 раз меньше времени пребывания реакционной массы в реакторе.

Таким образом, от выбора инициатора и условий проведения процесса зависит производительность реактора.

Инициаторы, которые можно использовать для полимеризации олефинов, их химические формулы и названия приведены в *приложении I*. Для каждого приведенного инициатора указаны температу-

ры, при которых период полураспада инициатора равен 1 мин., 1 ч и 10 ч. Эти данные могут быть использованы при выборе инициатора и температуры полимеризации олефинов.

1.3.2. Производство полиэтилена высокого давления в трубчатом реакторе

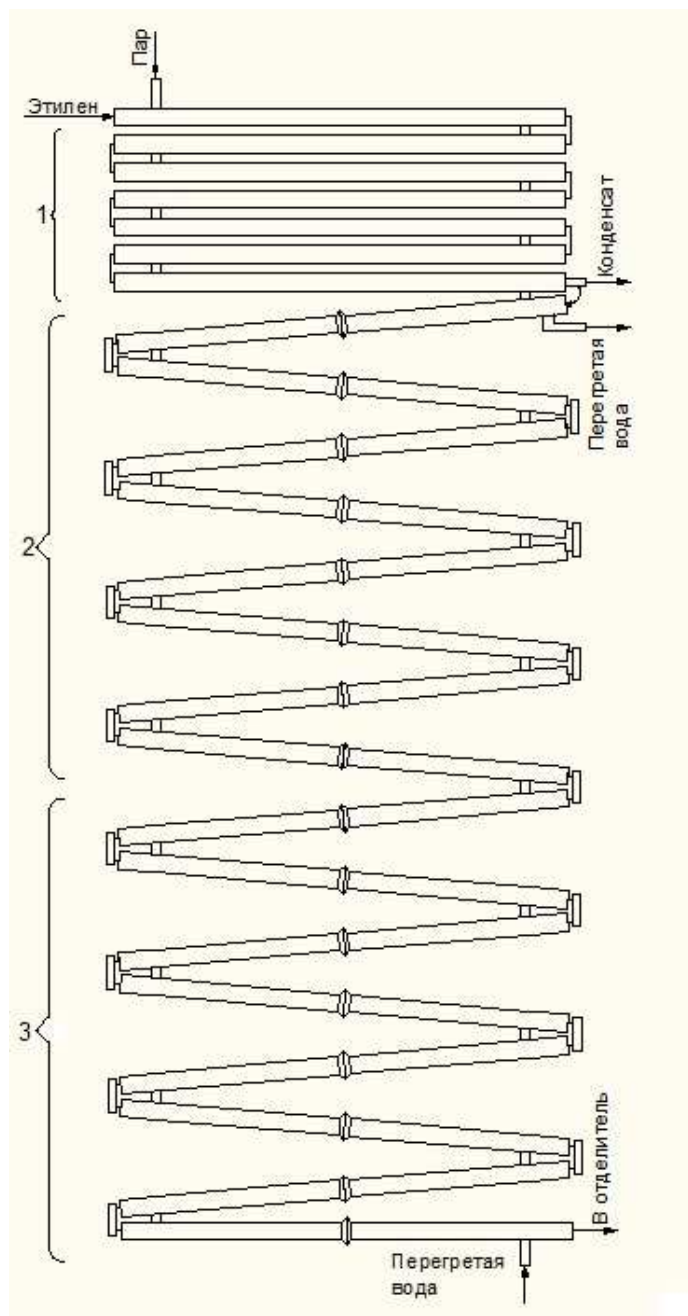
Промышленные трубчатые реакторы-полимеризаторы представляют собой аппарат типа «труба в трубе» (рис.1). Трубы реактора имеют переменный диаметр (от 34 до 75 мм) и последовательно соединены изогнутыми трубами (калачами). Общая длина реактора составляет от нескольких сотен до тысячи и более метров. Конструктивной особенностью полимеризатора является небольшой внутренний диаметр труб и небольшая толщина стенок, что обеспечивает большую поверхность теплообмена, приходящуюся на единицу объема полимеризатора и позволяет осуществить интенсивный теплообмен.

Трубы снабжены наружными рубашками, в которых циркулирует теплоноситель – перегретая вода с температурой 190-230°C для подогрева этилена и отвода избыточного тепла. Вода поступает в рубашку реактора противотоком к потоку этилена и реакционной массы.

В конце реактора установлен дросселирующий клапан, с помощью которого поддерживается необходимое реакционное давление и осуществляется выгрузка реакционной массы из реактора. Полимеризатор имеет два штуцера, которые служат для продувки азотом образующихся пробок полиэтилена.

По принципу действия трубчатый реактор является аппаратом

«идеального вытеснения», режим движения реакционной массы в реакторе – турбулентный. Полимеризация протекает при постоянно меняющихся по длине реактора параметрах: температуре, давлении, концентрации инициатора и образующегося полимера.



В трубчатом реакторе можно выделить три участка (три зоны). В первом участке происходит нагрев этилена до температуры реакции (180–200 °С), образования полимера практически не происходит. На втором участке, который является зоной реакции, протекает полимеризация этилена, за счет тепла экзотермической реакции полимеризации температура возрастает до максимального значения (180–280 °С), концентрация инициатора к концу этого участка снижается до нуля. На третьем участке реакционная масса, состоящая из полиэтилена и непрореагировавшего этилена, охлаждается. Каждый

Рис.1. Схема трубчатого реактора для полимеризации этилена:

1, 2, 3 – зоны реактора

участок реактора имеет свой контур теплоносителя. Максимальная температура в трубчатом реакторе не должна превышать 320 °С.

Применение высоких температур необходимо для предотвращения образования пленки полимера на стенках труб, так как образование пленки толщиной 1 мм снижает коэффициент теплопередачи в промышленном реакторе трубчатого типа более чем вдвое.

Для отделения полиэтилена, налипшего на внутренние поверхности труб и ухудшающего теплопередачу к реакционной среде, в трубчатом реакторе периодически ступенчато (до 10 - 15 МПа) сбрасывают давление (хлопки). На некоторых современных установках, благодаря высокой скорости движения реакционной массы и гомогенности среды, полимеризация протекает без периодических сбросов давления.

Для поддержания постоянного температурного режима в реакторе и обеспечения эффективного теплосъема проводится дополнительный ввод этилена и инициатора в различные зоны по длине реактора. Многозонный реактор более производителен, чем однозонный, существенно повышает степень конверсии этилена в полиэтилен. Однозонный реактор при максимальной температуре процесса (300 °С) обеспечивает 15–17 % превращение этилена за один проход. Степень конверсии этилена в двухзонном реакторе достигает при этой же температуре 21–24 %. В трехзонном реакторе при двух боковых вводах мономера степень превращения мономера увеличивается до 26–30 %. Производительность четырехзонного аппарата по сравнению с трехзонным увеличивается незначительно, поэтому в промышленности, как правило, используются трехзонные реакторы, в которых в первую зону подается 50 %, а во вторую и третью – по 25 % этилена. Количество и температуру этилена, подаваемого в каждый боковой ввод, рассчитывают таким образом, чтобы в месте его смешения с основным потоком температура реакционной смеси была не ниже тем-

пературы начала реакции. В каждую из зон многозонного трубчатого реактора вводится дополнительное количество инициатора – кислорода, концентрация которого составляет 0,002–0,008 об. %.

Производительность реактора зависит от его размеров. Единичная мощность полимеризационных аппаратов может достигать 75–100 тыс. т/год.

Технологический процесс получения ПЭВД в трубчатом реакторе состоит из следующих стадий:

- 1) смешение этилена с кислородом и возвратным газом низкого давления;
- 2) двухкаскадное сжатие газа (в трехступенчатом и двухступенчатом компрессоре);
- 3) полимеризация этилена в конденсированной фазе;
- 4) разделение полиэтилена ВД и непрореагировавшего этилена;
- 5) гранулирование и выгрузка полиэтилена.

Технологическая схема производства полиэтилена низкой плотности при высоком давлении в трубчатом реакторе (в присутствии инициатора кислорода) приведена на рис. 2.

Свежий этилен, чистота которого не менее 99,9 %, из хранилища **1** под давлением 0,8–1,2 МПа и возвратный этилен из отделения низкого давления **8** поступают в смеситель **2**, в котором смешиваются с инициатором – кислородом (до 0,002 – 0,008 об. %), и смесь поступает в трехступенчатый компрессор первого каскада **3**, где сжимается до 25–30 МПа. Сжатый этилен смешивается в смесителе **4** с возвратным этиленом, поступающим из отделителя высокого давления, и при температуре 40–45 °С направляется в компрессор второго каскада **5**, где сжимается до 150 МПа.

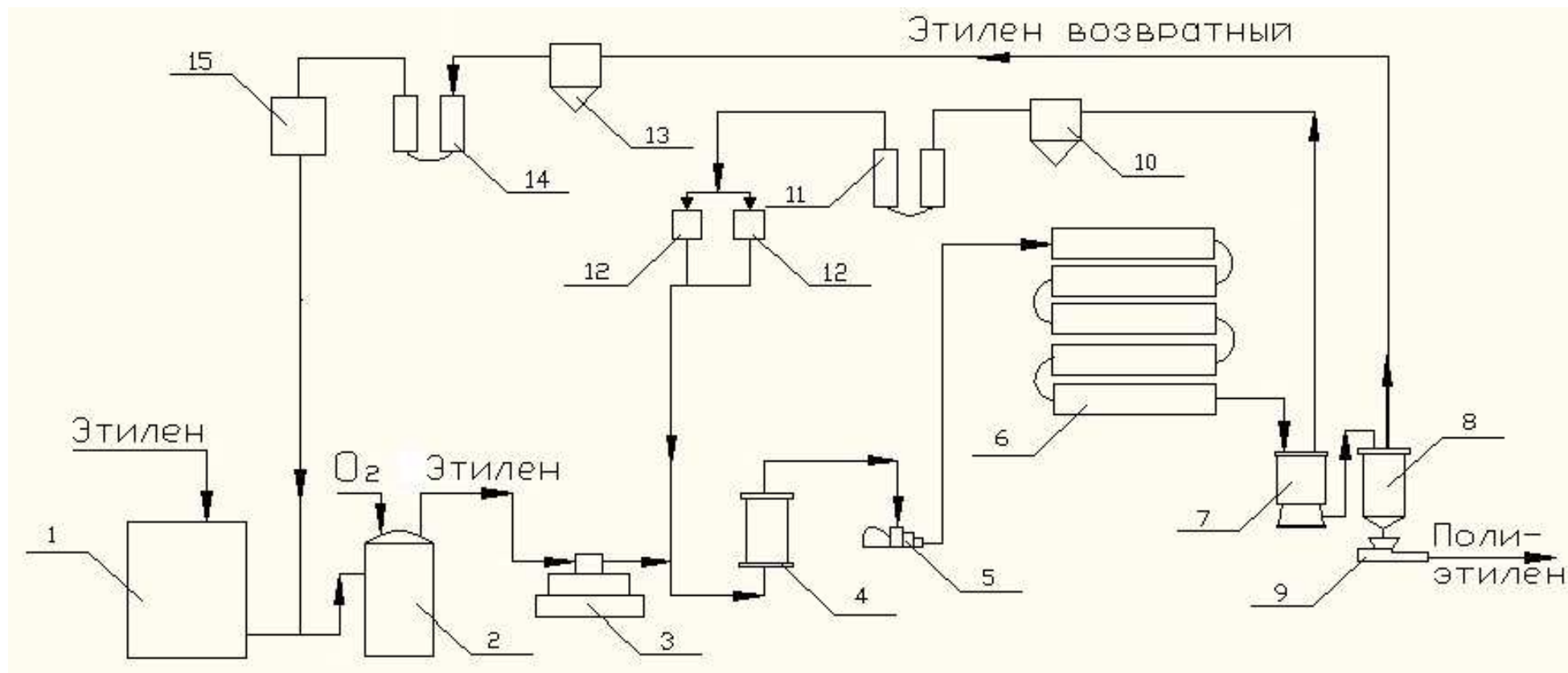


Рис. 2. Схема производства полиэтилена низкой плотности при высоком давлении в присутствии инициатора кислорода: 1 – хранилище этилена; 2 – смеситель этилена низкого давления; 3 – компрессор первого каскада; 4 – смеситель этилена высокого давления; 5 – компрессор второго каскада; 6 – трубчатый реактор; 7 – отделитель высокого давления; 8 – отделитель низкого давления; 9 – экструдер-гранулятор; 10, 13 – циклоны; 11, 14 – холодильники; 12, 15 – фильтры

В поршневых компрессорах происходит последовательное сжатие этилена. После первой ступени сжатия этилен охлаждается в теплообменнике, очищается от смазки в сепараторах, а после второй ступени сжатия при температуре около 70 °С (без охлаждения) по трем вводам поступает в трубчатый реактор **6**. В реакторе происходит полимеризация этилена при давлении 150–300 МПа и температуре 240–280 °С.

Образующаяся смесь расплавленного полиэтилена и этилена при температуре 260–280 °С поступает в отделитель высокого давления **7**, в котором давление снижается до 25 МПа. Непрореагировавший этилен из верхней части отделителя высокого давления **7** направляется в циклонные сепараторы **10** и холодильник **11**, где от этилена отделяются унесенные частицы полиэтилена. Затем этилен охлаждается, поступает на смешение со свежим газом в смеситель **2** и возвращается в цикл.

Расплавленный полиэтилен из нижней части отделителя высокого давления через дросселирующий вентиль направляется в отделитель низкого давления **8**, в котором поддерживается давление 0,15–0,59 МПа.

Непрореагировавший этилен возвращается в цикл после последовательного прохождения циклона **13**, холодильника **14**, фильтра **15** и компрессора для сжатия до 0,8–1,2 МПа. Расплав полиэтилена, освобожденный от остатков растворенного этилена при 180–190 °С, через загрузочный штуцер направляется в экструдер-гранулятор **9**. Для быстрого охлаждения гранул в гранулирующую головку подается обессоленная вода. Гранулы полиэтилена, охлажденные до 60–70 °С, выносятся водой на вибросито, на которое после удаления основного количества влаги, подается теплый воздух для окончательной сушки.

Товарный полиэтилен высокого давления выпускают без добавок – базовые марки – или в виде композиций на их основе со стабилизаторами и другими добавками в окрашенном и неокрашенном виде в гранулах диаметром 2-5 мм. В зависимости от марочного ассортимента получаемого полиэтилена в расплав полимера до его грануляции могут вводиться специальные добавки: антиоксиданты, термостабилизаторы, красители и пигменты. В качестве стабилизаторов полиэтилена используют смесь фенил- α -нафтиламина с дифенил-*n*-фенилендиамином.

1.3.3. Производство полиэтилена высокого давления в реакторе-автоклаве

Автоклавный способ получения ПЭВД осуществляется по схеме, близкой к схеме производства полиэтилена в трубчатом реакторе. Различия заключаются в конструкции реактора, а также в методике подготовки инициаторов полимеризации.

В качестве инициаторов чаще применяются органические пероксиды и пероксиэферы. Пероксиды с различной активностью следует использовать при разных температурах процесса. Необходимо учитывать, что при высоком давлении распад пероксидов замедляется. Оптимальной температуре применения инициатора соответствует максимальная конверсия мономера и минимальный удельный расход инициатора (г/кг полиэтилена).

Для дозирования в процессе полимеризации пероксидные инициаторы растворяют в парафиновых маслах. Необходимо учитывать тот факт, что при сравнительно низких температурах и под высоким

давлением может происходить кристаллизация пероксида из раствора. Образующиеся кристаллы осаждаются на различных поверхностях дозирующих систем, например, в вентилях, это может вывести вентили из работы. Чтобы не допустить кристаллизации, готовят разбавленные растворы инициаторов. С другой стороны, растворы должны быть по возможности более концентрированными, чтобы подать в реактор меньше растворителя и снизить затраты на сжатие этилена. Растворимость пероксидов зависит от температуры и давления. Например, дилаурилпероксид кристаллизуется при температуре ниже 40 °С, поэтому при использовании этого инициатора систему дозирования термостатируют. При использовании пероксидов, растворенных во фракции жирных кислот C₇–C₉, термостатирование не требуется.

Растворы инициаторов в маслах подают в автоклав с помощью плунжерных насосов.

Автоклав представляет собой вертикальный цилиндрический толстостенный аппарат непрерывного действия с винтовой мешалкой (1000–1500 об/мин), расположенной по высоте аппарата. Автоклавный реактор разделяется мешалкой на две и более зоны. В каждую зону вводится определенное количество этилена и инициатора. На рис. 3 приведена схема реактора-автоклава.

В качестве поверхности теплообмена служит охлаждающая рубашка. Изготавливается автоклав из специальной высококачественной стали. Емкость автоклава может быть $\approx 0,5 \text{ м}^3$, высота 6 м, диаметр 30 см. Производительность ~ 15 тыс. т/год.

Режим полимеризации этилена в реакторе-автоклаве:

температура подаваемого этилена 35–40 °С,

температура реакции 150–280 °С,

давление 100–300 МПа.

Концентрация инициатора 0,2–0,4 %.

Максимальная степень конверсии этилена в реакторе-автоклаве составляет 15–19 %.

Время пребывания этилена в реакторе 2 мин.

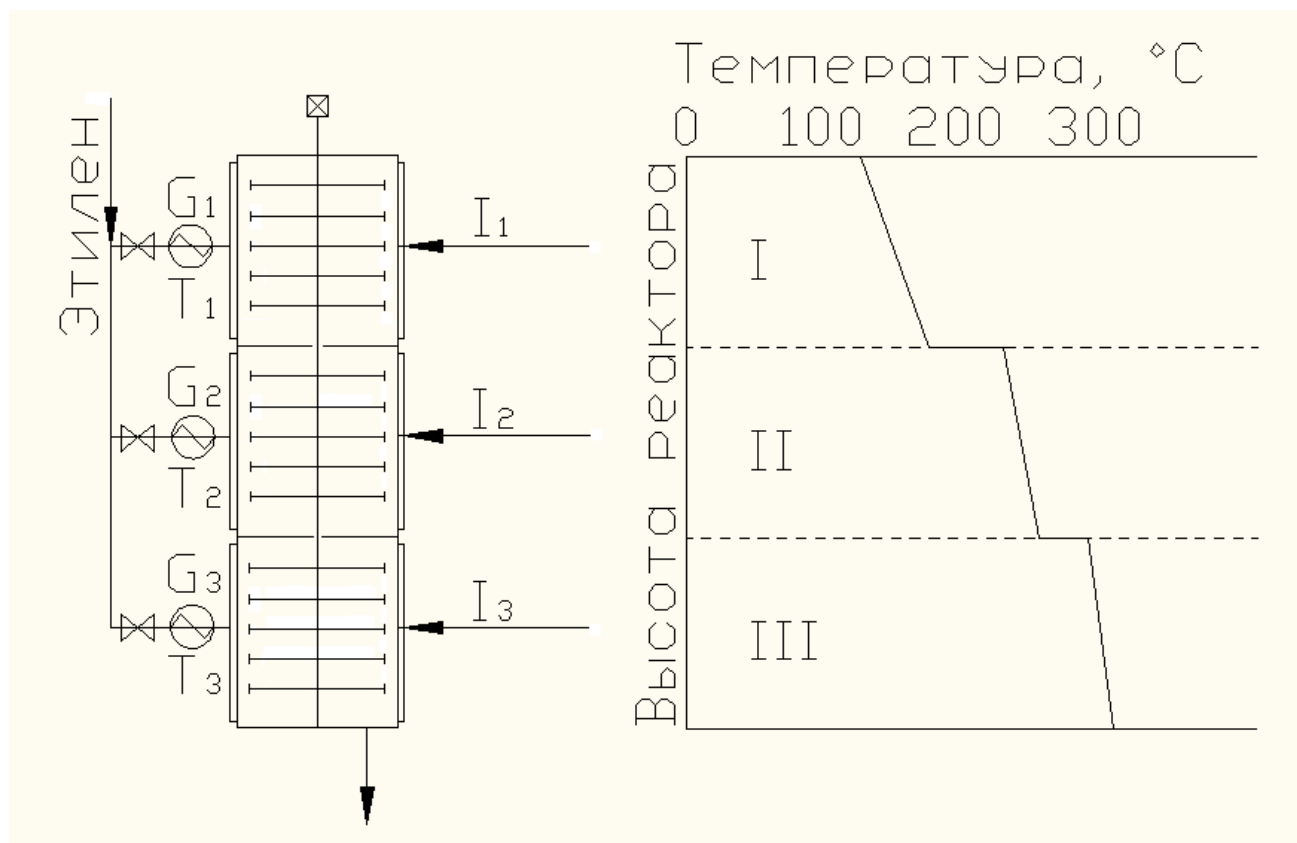


Рис. 3. Схема многозонного автоклава с мешалкой.

Температура по зонам, °С: I – 165; II – 235; III – 280.

Подача этилена по зонам, т/ч: I – 18; II – 8; III – 4.

Выход полиэтилена по зонам, т/ч: I – 2,1; II – 2,0; III – 1,1

Выделяющееся тепло полимеризации расходуется на подогрев свежего этилена. Реактор фактически работает в адиабатическом режиме.

Для получения более высокомолекулярного полиэтилена необходимо понижать температуру процесса и уменьшать количество инициатора, подаваемого в реактор.

Марочный ассортимент выпускаемого ПЭ определяется температурой полимеризации, давлением в автоклаве, количеством одного или смеси инициаторов. При использовании смеси инициаторов процесс проводят таким образом, чтобы в автоклаве поддерживалась разная температура по зонам (двухзонный процесс), соответствующая температуре распада применяемых инициаторов и обеспечивающая получение ПЭ с заданной полидисперсностью и средней молекулярной массой. Температура в автоклаве измеряется в 4–6 точках по высоте. Обогрев автоклава в период пуска осуществляется горячим воздухом через секционные рубашки, а охлаждение в период его работы – охлажденным воздухом.

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

В промышленности используются реакторы обоих типов. Сравнительная характеристика процессов производства полиэтилена в трубчатых и автоклавных реакторах приведена в табл. 1.

Трубчатый реактор имеет ряд преимуществ по сравнению с реактором-автоклавом. В нем, в отличие от автоклава, отсутствуют движущиеся части. В трубчатом реакторе осуществляется больший теплосъем через стенку (35 %), чем в автоклаве (10 %). Конверсия этилена в полиэтилен в автоклаве ниже. В трубчатом реакторе используется более дешевый инициатор – кислород.

Однако в автоклаве поддерживается более равномерный тепловой режим за счет выделяемой теплоты реакции полимеризации, которая расходуется на нагревание этилена до температуры реакции.

Полимер, получаемый в трубчатом аппарате, менее загрязнен, но имеет более широкое молекулярно-массовое распределение.

Таблица 1

Сравнительная характеристика процессов производства полиэтилена (ПЭВД) в реакторах различной конструкции

Параметры	Трубчатый реактор	Автоклавный реактор
Режим организации процесса	Непрерывный, аппарат идеального вытеснения	Непрерывный, аппарат идеального смешения
Температура, °С	190–250 Широкий температурный профиль по длине реактора	150–280 Поддерживается в узком температурном интервале
Давление, МПа	245 По длине реактора снижается	100–300 Поддерживается постоянным
Теплоноситель	Перегретая вода для нагрева ($T = 190–230^{\circ}\text{C}$)	Горячий воздух, холодный воздух
Инициаторы	Кислород 0,002–0,008 %	Пероксиды в парафиновом масле, концентрация 4–25 %
Степень конверсии, % за цикл суммарная	26–30 95–98	15–19 95–98
Характер движения в реакторе	Турбулентное течение, ламинарное движение у поверхности трубы	Полное смешение в каждой точке
Очистка поверхности	Очистка поверхности пульсацией давления	Не требуется специальной очистки
Среднее время пребывания реакционной смеси в реакторе	60–300 с Определяется длиной реактора	Переменное в пределах 10–120 с
Плотность получаемого полимера, кг/м ³	916–935	916–935
Степень кристалличности получаемого ПЭ, %	50–65	50–65
Мощность производства, тыс. т/год	75–100	15
Отвод теплоты реакции через стенку, не более	35 %	10 %
Области применения полиэтилена	Для получения пленок	Для изготовления покрытий для изоляции электрических проводов, кабелей

1.4. Производство полиэтилена низкого давления (ПЭНД)

1.4.1. Катализаторы полимеризации этилена при низком давлении

Наряду с пуском первых новых заводов по производству полиэтилена высокого давления, проводились исследования, направленные на поиск новых путей получения полиэтилена без применения высокого давления. Это связано с тем, что для проведения полимеризации этилена при высоком давлении требуется дорогостоящая специальная аппаратура, в частности компрессоры высокого давления и другие аппараты, работающие под давлением до 250–300 МПа. При разработке новых технологий проведения полимеризации этилена при низком давлении основное внимание уделялось поиску новых катализаторов полимеризации. Большую роль в выборе катализаторов сыграли исследования Карла Циглера, а позднее совместные работы с Джулио Натта в области поиска сокатализаторов полимеризации. Полиэтилен, образующийся при полимеризации при низком давлении в присутствии каталитических систем Циглера, отличался высокой плотностью и повышенной температурой плавления, более высокими значениями модуля упругости при растяжении и прочности на разрыв.

Циглером с сотрудниками получены патенты на использование катализатора из триалкилалюминия с солями, оксидами и гидроксидами металлов IV, V и III групп периодической таблицы.

Патент включал следующие катализаторы:

- триалкилалюминий – тетрахлорид титана;
- триалкилалюминий – ацетилацетонат циркония;

недостатки: огнеопасность производства, невозможность регенерации применяемого катализатора, необходимость тщательного удаления следов катализатора из готового полимера и др.

В результате поиска новых катализаторов полимеризации олефинов при низком давлении были разработаны четыре поколения катализаторов, новые конструкции реакторов, в промышленности стали применяться два метода проведения полимеризации при низком давлении: суспензионный (жидкофазный) и газофазный. Примеры катализаторов полимеризации различных поколений приведены в табл. 2.

Катализаторы II поколения – это катализаторы Циглера–Натта, нанесенные на минеральные и полимерные носители. Они позволили увеличить активность каталитической системы и производительность процесса.

Катализаторы III поколения – это сверхвысокоактивные гетерогенизированные катализаторы, позволяющие резко увеличить производительность (более чем в 60 раз) по сравнению с катализаторами I поколения. Стереоспецифичность титан-магниевых катализаторов (III поколения) достигает 98 %.

Катализаторы IV поколения (открыты в 1975–1979 гг.) получили название «металлоценовые катализаторы», это группа соединений переходных металлов, содержащих дициклопентадиенильный фрагмент. Эти катализаторы могут представлять собой комбинации индивидуальных, смешанных или нанесенных на твердый носитель «металлоценов» переходных металлов (III–VIII групп периодической системы) с различными сокатализаторами, такие катализаторы характеризуются большим разнообразием составов.

Катализаторы полимеризации этилена при низком давлении

Поколение катализатора	К а т а л и з а т о р
I	$\text{TiCl}_3 - (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$
II	Комплексные металлоорганические катализаторы на минеральных носителях
II	Комплексные металлоорганические катализаторы на полимерных носителях
II	Катализаторы Циглера–Натта, гель-иммобилизованные в сшитом каучуке
III	Металлоорганические, включая хромоценовый катализатор $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Cr}/\text{SiO}_2$
III	Силилхроматный катализатор $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiO}]_2\text{CrO}_2/\text{SiO}_2/\text{Et}_2\text{AlOEt}$
III	Модифицированный хромоксидный $\text{CrO}_3/\text{SiO}_2/\text{Et}_2\text{AlEt}$
III	хром-титан-фторсодержащий $\text{CrO}_3/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2 + \text{HF}/\text{Et}_2\text{AlOEt}$
III	Титанмагниево катализаторы на минеральных носителях $\text{Mg}_m\text{Ti}(\text{OR})_n\text{X}_p\text{L}_8/\text{SiO}_2 + \text{AOC}$; $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2 + \text{SiO}_2/\text{AlEt}_3$
IV	Металлоцен – алюмоксановые катализаторы, гетерогенизированные на минеральных (SiO_2 , Al_2O_3 , MgCl_2 , MgO) и полимерных (полиэтилен, полипропилен, полистирол) носителях

Примечание. Et = $-\text{C}_2\text{H}_5$.

Промышленный выпуск полиэтилена низкого давления в нашей стране был осуществлен в короткие сроки – за 6 лет от момента первых лабораторных опытов до пуска завода.

Скорость полимеризации этилена зависит от температуры в реакционной зоне, концентрации мономера, состава и концентрации катали-

затора и времени контакта катализатора с мономером. Скорость полимеризации возрастает с ростом температуры. Однако при температурах, близких к температуре кипения растворителя, из-за резкого уменьшения растворимости этилена скорость полимеризации снижается.

Увеличение продолжительности контакта этилена с катализатором обеспечивает более глубокое его исчерпывание, то есть повышение выхода полимера на единицу массы катализатора. Но при этом средняя скорость процесса падает, и снижается производительность реактора.

Скорость процесса имеет максимальное значение в начальный период времени, а затем она падает, сохраняя примерно постоянное значение в течение периода от 50 до 90 минут, после чего вновь существенно снижается. Это связано как с отравлением катализатора примесями, имеющимися в сырье, так и с ростом вязкости реакционной среды, препятствующей диффузии этилена к активным центрам. В первых промышленных установках по производству ПЭНД (непрерывный процесс) было выбрано время контакта этилена с катализатором 1–2 ч, в соответствии с этим были рассчитаны объемы реакторов.

Молекулярная масса ПЭ, полученного на каталитических системах при низком давлении, определяется рядом факторов: мольными отношениями компонентов каталитического комплекса, временем и температурой комплексообразования, температурой реакции полимеризации, строением алкилалюминиевого компонента каталитического комплекса, структурой образующихся активных центров.

Плотность получаемого ПЭНД можно регулировать сополимеризацией этилена с другими α -олефинами, в том числе пропиленом,

бутеном-1, гексеном-1. Изменением количества и строения вводимого в макромолекулу сомономера можно в широких пределах менять кристалличность, а следовательно, плотность, свойства и условия переработки синтезируемого полимера. Сополимер, содержащий до 1% пропилена, имеет плотность 944 кг/м^3 и предназначен для изделий конструкционного назначения, стойких к истиранию (трубы, фитинги и др.), сополимеры с содержанием пропилена 2–3 % имеют плотность 935 кг/м^3 и предназначены для кабельной изоляции, покрытий, стойких к агрессивным средам. Если содержание пропилена 5–7 %, то плотность 920 кг/м^3 , этот полимер можно использовать для получения прочной пленки. При содержании пропилена более 15% сополимеры являются эластомерами.

1.4.2. Получение ПЭВП в среде органического растворителя при низком давлении

Полиэтилен низкого давления получают полимеризацией этилена в среде органического растворителя (бензин, гексан и др.) при давлении 0,15–0,5 МПа и температуре 70–80°C непрерывным методом в присутствии катализаторов Циглера–Натта. Полимеризация этилена в присутствии таких катализаторов протекает по ионно-координационному механизму.

Катализаторы Циглера–Натта – это комплексные металлоорганические соединения, состоящие из четыреххлористого титана и алкилов алюминия (триэтил-, триизобутилалюминия, диэтилалюминийхлорида). Они образуются при сливании растворов компонентов

(в алифатических, ароматических и циклоалифатических углеводородах). Присутствие влаги и воздуха способствует разрушению катализатора и даже его загоранию, поэтому полимеризацию проводят в атмосфере азота в среде обезвоженного растворителя. В качестве каталитической системы используют $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}-\text{TiCl}_4$ (диэтилалюминий хлорид – четыреххлористый титан). Применение диэтилалюминий-хлорида более предпочтительно, чем триэтилалюминия, так как он легче поддается очистке, имеет более низкую стоимость и менее огнеопасен. Соотношение алкилалюминия к тетрагидрохлориду титана составляет от 1:1 до 1:2. При смешении компонентов катализатора происходит химическое взаимодействие, в результате которого четыреххлористый титан восстанавливается до треххлористого.

Активность катализатора определяется мольным соотношением алкилов алюминия и четыреххлористого титана. Изменяя это соотношение, можно регулировать процесс полимеризации, получая полиэтилен с заданными свойствами. При увеличении содержания четыреххлористого титана возрастает скорость полимеризации этилена, значительно повышается выход полиэтилена, но уменьшается его молекулярная масса.

Оптимальная температура полимеризации этилена $70-80^\circ\text{C}$; при дальнейшем ее повышении резко снижается скорость процесса из-за разложения катализатора. Увеличение давления выше 0,3 МПа приводит к значительному ускорению процесса, но затрудняет теплосъем и поддержание заданного режима.

Для регулирования индекса расплава и молекулярной массы полимера в реакционную среду подают *водород*.

В промышленности применяют полунепрерывные и непрерывные методы полимеризации этилена в присутствии катализаторов Циглера-Натта.

Технологические процессы получения ПЭНД могут несколько различаться по рецептурам, технологическим режимам. Ниже приводится одна из самых распространенных технологий.

Технологический процесс производства полиэтилена высокой плотности в жидкой фазе (суспензионный метод) состоит из следующих основных стадий: приготовление катализатора, полимеризация этилена, выделение, промывка и сушка порошка полимера. Принципиальная технологическая схема этого производства приведена на рис. 4.

Катализаторный комплекс $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}\cdot\text{TiCl}_4$ готовят путем смешения растворов диэтилалюминийхлорида и тетрахлорида титана в бензине, подаваемых в смеситель *1* при 20–25 °С. Полученный комплекс выдерживают в течение 15 мин, после чего разбавляют бензином в разбавителе *2* до концентрации 1 г/л. Суспензия катализатора поступает в промежуточную емкость *3*, из которой непрерывно подается в реактор-полимеризатор *4* с помощью дозирующих насосов. В реактор непрерывно вводится смесь свежего этилена с водородом (водород является регулятором молекулярной массы). Полимеризация происходит при температуре 70–80 °С и давлении 0,15–0,2 МПа.

Теплота реакции полимеризации этилена отводится из верхней части реактора за счет циркуляции парогазовой смеси этилен-бензин. Нагретая парогазовая смесь вместе с частицами унесенного полиэтилена поступает в скруббер, где за счет непосредственного контакта с холодным бензином охлаждается и очищается от частиц полимера.

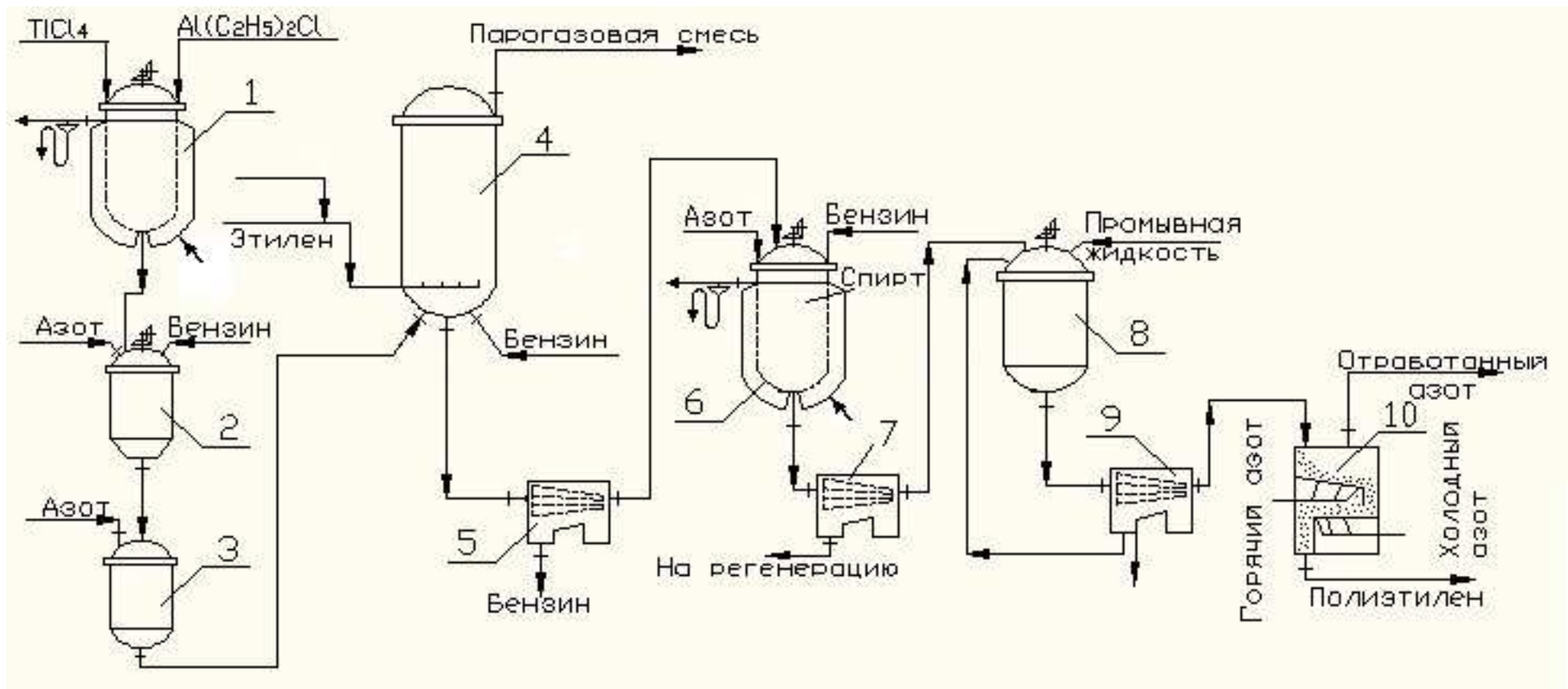


Рис. 4. Схема производства полиэтилена при низком давлении в присутствии четыреххлористого титана и диэтилалюминийхлорида: 1 – смеситель; 2 – разбавитель; 3 – промежуточная емкость; 4 – реактор; 5, 7, 9 – центрифуги непрерывного действия; 6, 8 – аппараты для промывки; 10 – сушилка

Пары бензина конденсируются в скруббере (на схеме не показано) и возвращаются в реактор **4**, а охлажденный этилен подается вместе со свежим этиленом. Количество подаваемого свежего этилена определяется давлением в реакторе, которое поддерживается в пределах 0,15–0,2 МПа. Конверсия этилена достигает 98 %.

Суспензия полиэтилена в бензине из реактора **4** поступает на центрифугу непрерывного действия **5**. Отжатый полиэтилен подают в аппарат для промывки **6**, в котором при температуре 50–70 °С и при перемешивании мешалкой со скоростью вращения 1,5 об/с обрабатывают смесью изопропилового спирта с бензином для разложения остатков катализатора. Компоненты катализатора в форме алкоголятов переходят в раствор и вместе с разбавителем поступают на центрифугу **7**. Спиртобензиновую смесь нейтрализуют с помощью 20% раствора метилата натрия, после чего направляют на регенерацию, а пасту полиэтилена промывают в аппарате **8** свежей порцией спиртобензиновой смеси. Окончательную промывку проводят в центрифуге **9** регенерированным растворителем или водой до содержания золы в полимере не более 0,3%. Отмытый порошок полиэтилена сушат горячим азотом в «кипящем» слое в сушилке **10** до содержания летучих компонентов не более 0,2 %, а затем подают на усреднение и грануляцию.

Технологический процесс обеспечивается автоматическим регулированием состава катализатора, концентрации раствора и температуры реакции. Основным аппаратом в приведенной технологической схеме является реактор-полимеризатор, объем которого может быть 10–40 м³, представляющий собой вертикальный цилиндрический аппарат из нержавеющей стали, в нижней части которого расположено барбо-

тирующее устройство. Перемешивание реакционной массы осуществляется за счет поступления этилена, подаваемого через барботеры. При этом часть этилена растворяется в бензине и под влиянием катализатора превращается в полимер. Наряду с высокомолекулярным полиэтиленом, образуется часть низкомолекулярного полимера (до 10 %), так называемого воска, который растворяется в бензине.

Бензин и смесь бензина с изопропиловым спиртом направляются на регенерацию, при этом отделяются мягкие частицы ПЭ, нейтрализуется соляная кислота, отгоняются летучие компоненты (бензин и изопропиловый спирт), разделяются и сушатся.

Метод полимеризации этилена в присутствии катализаторов Циглера–Натта позволяет получать высокомолекулярный полиэтилен, молекулярная масса которого может достигать 2–3 миллионов, плотность 936–940 кг/м³, температура плавления 133–137 °С, модуль упругости при изгибе 540–580 МПа. Полимер имеет высокую стойкость к растрескиванию – не менее 500 часов. Получаемый этим способом ПЭ предназначен для изготовления методом прессования различных технических изделий, несущих большие ударные нагрузки и стойких к истиранию.

Несмотря на положительные стороны, этот метод полимеризации имеет существенные недостатки: огнеопасность производства, невозможность регенерации применяемого катализатора, необходимость тщательного удаления следов катализатора, снижающих свето-, термостойкость и диэлектрические свойства полиэтилена. Технологический процесс связан с использованием больших количеств бензина и изопропилового спирта, регенерация которых является сложной и многостадийной.

1.4.3. Получение ПЭВП в газовой фазе

Чтобы устранить применение больших количеств углеводородных растворителей, используемых в суспензионном методе полимеризации этилена при низком давлении, был разработан газофазный способ проведения полимеризации. Для осуществления газофазного метода было предложено большое количество каталитических систем. Разработаны гетерогенные катализаторы на носителях, которые позволили создать процессы синтеза ПЭ без стадии отмывки полимера от катализатора. Катализаторы на носителях могут быть использованы для производства полиэтилена в очень широком температурном интервале (от 40 до 200 °С) с высокой активностью. Для газофазного метода были разработаны высокоэффективные хромоорганические катализаторы на силикатных носителях, позволяющие получать полимер со сравнительно узким ММР. К таким катализаторам относятся хромоцен [дициклопентадиеннилхром (C_5H_5)₂Cr)], нанесенный на активированный силикагель, и бис(трифенилсилил)хромат, восстановленный алюминийалкилом и нанесенный на активированный силикагель.

Активность катализатора в процессе полимеризации определяется удельной поверхностью носителя, объемом пор и их средним диаметром, а также температурой дегидратации носителя и условиями взаимодействия хромоорганического соединения с носителем.

На основе соединений хрома при газофазном методе можно использовать хромтитанфторсодержащий катализатор, получаемый последовательным нанесением на пористый порошкообразный силикагель триоксида хрома, тетраизопропоксититана и кремнефторида

алюминия с последующим прокаливанием на воздухе при 750–850°C.

Технологическая схема производства полиэтилена низкого давления в газовой фазе приведена на рис. 5. Технологический процесс состоит из стадий очистки газов, приготовления катализатора, полимеризации этилена, компаундирования (стабилизация и грануляция), расфасовки и упаковки готового продукта.

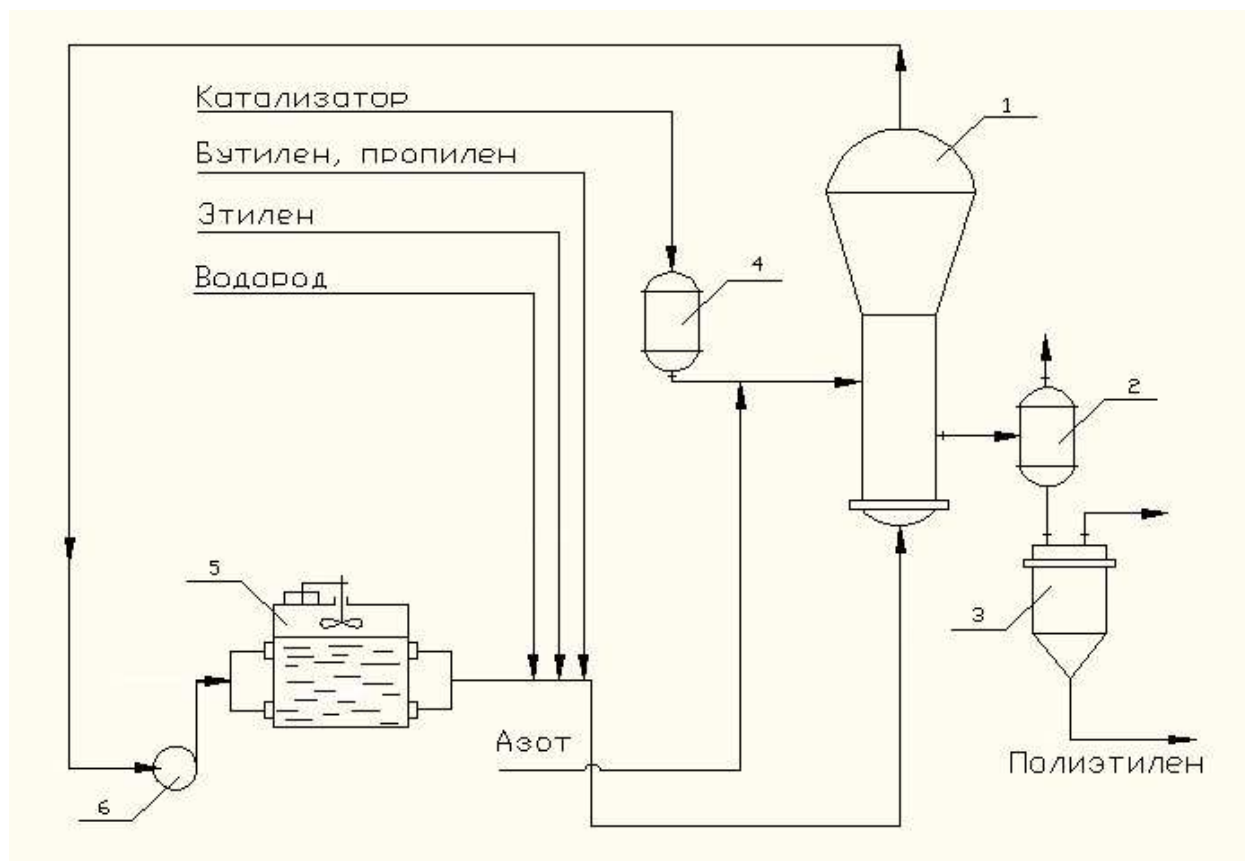


Рис. 5. Технологическая схема производства полиэтилена при низком давлении в газовой фазе: 1 – реактор-полимеризатор; 2 – отделитель; 3 – емкость для продуквки; 4 – емкость для катализатора; 5 – воздушный холодильник; 6 – циркуляционный компрессор

Глубокая очистка этилена и других газов проводится для предотвращения отравления катализатора и получения полиэтилена с требуемыми значениями молекулярной массы. Приготовление катализатора включает активацию силикатного носителя и получение компонентов катализатора.

Полимеризацию этилена в газовой фазе при низком давлении проводят при температуре 90–115 °С и давлении 2,1 МПа. Реактор-полимеризатор представляет собой стальную вертикальную емкость, диаметр реактора в нижней части 4,4 м. Верхняя часть реактора расширена до 7,3 м, что предотвращает унос образовавшихся частиц полимера за счет уменьшения давления газового потока.

В нижней части реактора расположена перфорированная решетка для равномерного распределения подаваемого этилена и создания кипящего слоя. Кроме этилена в реактор вводят водород, сомомеры: бутилен, пропилен. Введение водорода в реакционный объем является основным методом регулирования молекулярной массы полимера. Сомомеры позволяют изменять плотность синтезируемого полиэтилена.

На скорость полимеризации этилена в газовой фазе оказывают влияние лишь такие факторы, как температура полимеризации, концентрация исходных компонентов катализатора и мономера, объемная скорость мономера, подаваемого через слой полимер-катализатор; скорость перемешивания реакционной массы не оказывает заметного влияния на скорость полимеризации.

Порошкообразный катализатор из емкости 4 пневмотранспортом с помощью очищенного азота под давлением подается в реактор-полимеризатор 1. Количество подаваемого катализатора регулируется. Полимеризация этилена проводится в псевдооживленном слое. Подача газа в реактор осуществляется через одноступенчатый компрессор, необходимое давление в реакторе полимеризации составляет 2,1 МПа. Температура должна поддерживаться в интервале 90–115°С. Теплота реакции отводится за счет циркуляции газа, охлаждаемого в

воздушном холодильнике 5 циркуляционного контура. Охлажденный до 30–85 °С циркуляционный газ смешивается со свежим этиленом и после добавления необходимого количества водорода вновь подается в реактор. Образующийся полиэтилен накапливается в нижней части реактора. Общая степень конверсии этилена составляет 97 %. Выгрузка ПЭ из реактора циклическая, время цикла 6 минут.

Полимер после выгрузки из реактора поступает в отделитель 2, в котором он отделяется от непрореагировавшего этилена. Этилен направляется на очистку и возвращается в цикл, ПЭ поступает в емкость 3 для продувки инертным газом (азотом), продувочный газ выходит через фильтр для улавливания мелких частиц полиэтилена. В дальнейшем полиэтилен поступает на компаундирование (стабилизация и грануляция), а затем на расфасовку и упаковку готового продукта.

В технологической схеме предусмотрена автоматическая подача катализатора, мономера, сомономеров, водорода, автоматическая выгрузка полимера.

Достоинствами приведенной технологии являются отсутствие операций удаления катализатора, растворителя, низкомолекулярного полимера, стадии сушки полимера.

Применение хроморганических катализаторов позволяет получить полиэтилен с плотностью 940–965 кг/м³ как с узким, так и с широким ММР. Получаемый полиэтилен может перерабатываться в изделия всеми известными методами.

В табл. 3 приведена сравнительная оценка условий проведения полимеризации этилена жидкофазным и газофазным методами при низком давлении.

Таблица 3

Сравнительная характеристика процессов производства
полиэтилена при низком давлении

Параметры	Жидкофазный (суспензионный метод)	Газофазный метод
Режим организации процесса	Непрерывный	Непрерывный
Температура, °С	70–80	90–115 (100–105)
Давление, МПа	0,15–0,5	2,1
Катализатор	Циглера–Натта $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}-\text{TiCl}_4$ в органическом растворителе (бензин)	Соединения хрома на силикатном носителе; хромтитанфторсодер- жащий катализатор на силикагеле
Стадии процесса	Приготовление катали- тического комплекса, полимеризация этилена, промывка, сушка, компаундирование, расфасовка, упаковка	Очистка газов, приготовление катали- затора, полимеризация этилена, компаундирование, расфасовка, упаковка
Степень конверсии этилена в ПЭ, %	98	97
Плотность полу- чаемого полиэтиле- на, кг/м ³	950–960	940–965
Регулятор молеку- лярной массы	Водород	Водород
Регулятор плотности	Бутилен, пропилен, простые эфиры и др.	Бутилен, пропилен
Молекулярная масса	70–350 тыс. до нескольких миллио- нов	

1.5. Получение полиэтилена при среднем давлении (ПЭСД)

Полиэтилен среднего давления получают полимеризацией этилена в органическом растворителе (бензин, циклогексан, ксилол и др.) непрерывным методом при давлении 3,5–4 МПа и температуре 130–150 °С в присутствии окиснохромового катализатора. Получаемый по этому методу полиэтилен имеет плотность $\rho = 960\text{--}970 \text{ кг/м}^3$, поэтому его называют полиэтиленом высокой плотности.

Технологический процесс получения ПЭСД состоит из следующих основных стадий: подготовка исходного сырья (этилена и растворителя) и катализатора, полимеризация этилена, отделение и регенерация катализатора, выделение полимера и отделение растворителя. Технологическая схема производства полиэтилена высокой плотности при среднем давлении приведена на рис. 6.

Оксидный хромовый катализатор готовят путем пропитки алюмосиликатного носителя водным раствором триоксида хрома (CrO_3). Пропитанный оксидами хрома носитель сушат при 100–200 °С. Оптимальное количество оксидов хрома составляет 5–6 %. Для увеличения активности катализатор перед применением подвергают активации путем нагревания его взвеси в сухом воздухе при 500–550 °С в течение 5 часов. В этих условиях 80–90 % хрома остается в шестивалентном состоянии. Активированный катализатор охлаждают сухим воздухом и хранят в герметичной таре.

Процесс полимеризации этилена на окиснохромовом катализаторе является гетерогенным, и очень важное значение имеет выбор носителя. Активность катализатора зависит от пористой структуры алюмосиликатного носителя, то есть от общего объема пор, величины

удельной поверхности и от распределения пор по радиусам. Чем выше объем пор носителя, тем выше активность катализатора на его основе. Из алюмосиликатов с одинаковым объемом пор наиболее пригодным для получения катализатора полимеризации этилена является тот, у которого больше удельная поверхность. Структура носителя практически не сказывается на физико-механических характеристиках полиэтилена.

Растворители, применяемые при полимеризации олефинов на окисных катализаторах, также необходимо очищать от вредных примесей. При выборе растворителя необходимо учитывать его стоимость, растворимость в нем полиэтилена, вязкость образующегося раствора в условиях отделения полимера от остатков катализатора и возможность удаления растворителя из полученного полиэтилена наиболее простым способом. Всем этим требованиям наилучшим образом отвечают циклогексан и экстракционный бензин, в которых ПЭ растворяется при температуре ниже 100 °С, а при охлаждении до 32–35 °С из раствора высаждаются все фракции полимера и в растворителе практически не остается низкомолекулярного полиэтилена.

Применение растворителя способствует лучшему теплосъему, более равномерному распределению катализатора в объеме и более быстрому растворению полимера перед отделением катализатора.

Полимеризация этилена непрерывным методом осуществляется в каскаде трех реакторов, все три полимеризатора имеют одинаковую конструкцию и представляют собой автоклавы объемом 16 м³, снабженные турбинными мешалками и рубашками для поддержания необходимой температуры.

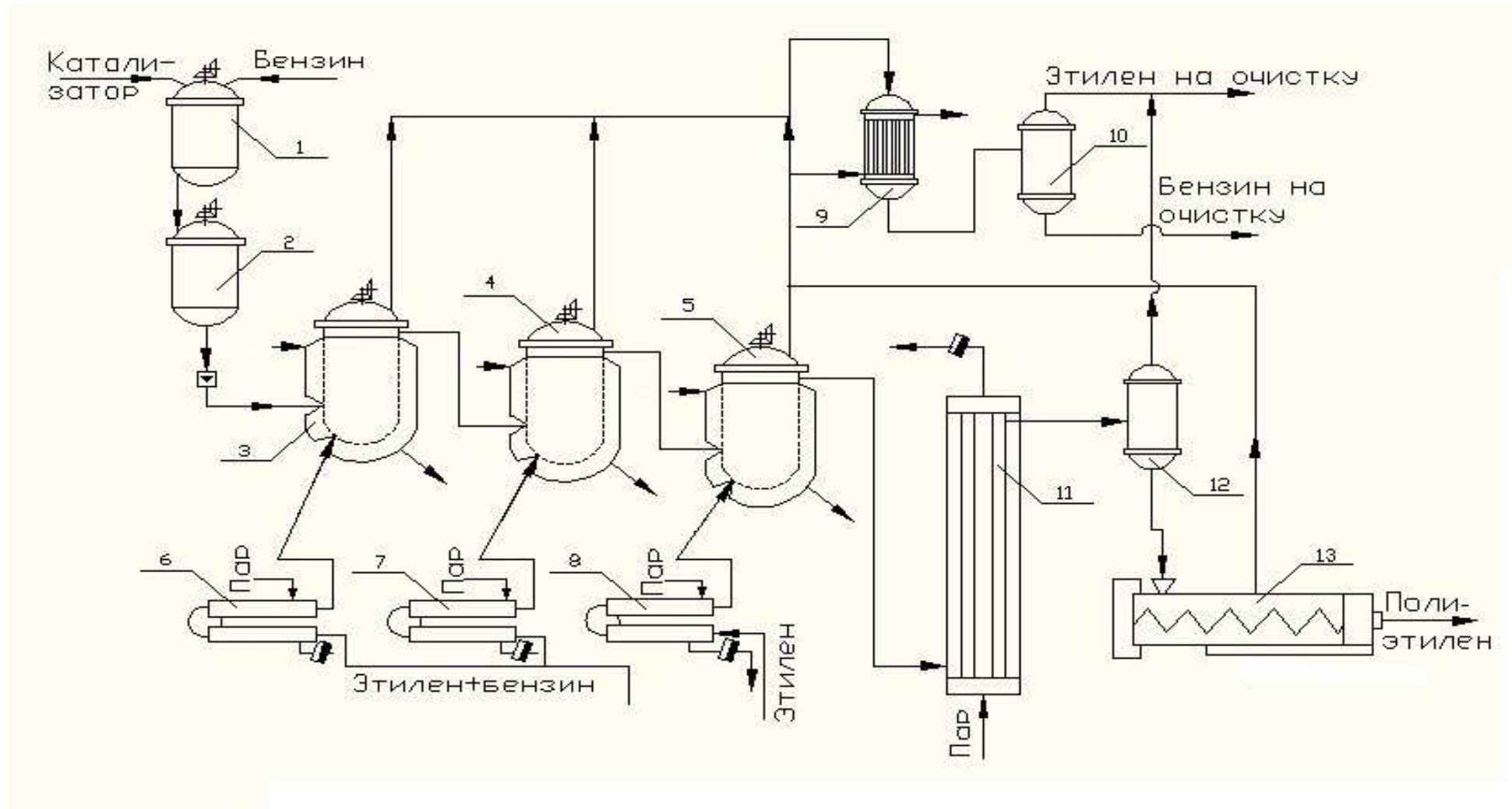


Рис. 6. Технологическая схема получения полиэтилена при среднем давлении в жидкой фазе:

1 – аппарат для приготовления суспензии катализатора; 2 – сборник суспензии; 3,4,5 – полимеризаторы; 6,7,8 – подогреватели; 9 – холодильник; 10,12 – сепараторы; 11 – концентратор раствора полиэтилена; 13 – экструдер для выделения и грануляции полиэтилена

Суспензия катализатора в бензине, приготовленная в аппарате **1**, поступает в сборник суспензии **2** и с помощью дозатора непрерывно подается в первый полимеризатор **3** каскада автоклавов-полимеризаторов. Одновременно с суспензией катализатора в аппарат **3** подают этилен и бензин, которые нагреты в теплообменнике **6** до 120 °С. Процесс полимеризации в первом автоклаве протекает при температуре 140–145 °С и давлении 4 МПа, концентрация образующегося полиэтилена в бензине достигает 8 %. Раствор полиэтилена из реактора **3** по обогреваемому трубопроводу, а также смесь этилена с бензином, нагретые в теплообменнике **7** до 120 °С, поступают во второй полимеризатор **4**, в котором при том же режиме, что и в аппарате **3**, протекает процесс полимеризации, концентрация полиэтилена в растворе становится равной 14 %. После этого реакционная смесь поступает в третий полимеризатор, где процесс продолжается до концентрации полимера в растворе, равной 18–20 %. Отвод тепла реакции происходит за счет подачи этилена, подогреваемого в теплообменнике **8**.

Нормы загрузки компонентов в реакторы (кг/ч) составляют:

этилен на полимеризацию	1000
катализатор	1
этилен циркуляционный	9000
бензин	6000

Парогазовая смесь из полимеризатора поступает в конденсатор **9**, который охлаждается низкотемпературным хладагентом. Смесь, охлажденная до 60 °С, поступает в сепаратор **10**. Этилен и бензин после разделения и очистки возвращаются в цикл. Раствор полиэтилена отделяется от катализатора фильтрованием и направляется в концентратор раствора **11**, в котором за счет дросселирования раствора с 4 до 1 МПа в результате испарения бензина и растворенного полиэти-

лена происходит концентрирование до 35 % полимера. Смесь подается в сепаратор-дегазатор **12**, в котором концентрированный раствор ПЭ отделяется от этилена и паров бензина. После этого полиэтилен поступает в экструдер **13**, в котором за счет дальнейшего дросселирования раствора до атмосферного давления бензин закипает и выделяется, а ПЭ транспортируется в гранулирующую часть, режется на гранулы, охлаждается и упаковывается.

Краткая характеристика процесса производства полиэтилена среднего давления приведена в табл. 4.

Таблица 4

Характеристика процесса производства полиэтилена среднего давления (ПЭВП)

Показатели процесса	Название показателей, численное значение
Режим работы	Непрерывный
Стадии процесса	1. Подготовка этилена, катализатора, растворителя. 2. Полимеризация этилена. 3. Концентрирование раствора полиэтилена. 4. Выделение ПЭ. 5. Гранулирование, упаковка. 6. Регенерация катализатора и растворителя
Катализатор	Оксиды Cr, Mo, V, нанесенные на алюмосиликатный носитель, содержащий 75–90% SiO ₂
Растворитель	Бензин перед подачей нагревают до 120 °С
Температура, °С	130–150
Давление, МПа	3,5–4
ρ получаемого полимера, кг/м ³	950–970
Молекулярная масса	80 тыс.–800 тыс.

В качестве растворителя для получения полиэтилена при среднем давлении в каскаде реакторов-полимеризаторов можно использовать другие растворители, например, циклогексан. В этом случае температура процесса поддерживается в интервале 130–150°C, давление составляет 3,5 МПа. В растворителе содержится около 0,5 % катализатора и до 5 % этилена. При указанной температуре образующийся полимер находится в растворе, его концентрация достигает 18–20 %.

Параметры процесса полимеризации (давление и температура) по-разному влияют на скорость процесса и свойства получаемого полиэтилена. Повышение давления до 3 МПа резко увеличивает скорость полимеризации и молекулярную массу полимера, давление выше 3 МПа практически не влияет на эти показатели.

Изменение температуры в сильной степени влияет на молекулярную массу, но в значительно меньшей степени отражается на скорости полимеризации, которая в желаемом интервале молекулярных масс с повышением температуры сначала возрастает, а затем падает. Поэтому регулирование свойств полиэтилена может осуществляться за счет изменения температуры полимеризации (при постоянном давлении). Увеличение концентрации катализатора повышает скорость процесса, практически не изменяя свойств получаемого полимера. При постоянном давлении и варьировании температуры полимеризации ПЭСД может быть получен с различными значениями показателя текучести расплава. В зависимости от величины этого показателя определяют назначение и применение полиэтилена (для получения труб, листов, пленок, волокон, кабельных покрытий и изоляции,

литьевых изделий, а также для напыления).

Основные преимущества производства ПЭСД на оксиднометаллических катализаторах (кроме приведенного оксида хрома в качестве катализатора можно использовать оксиды молибдена, ванадия) связаны с меньшей токсичностью и большей безопасностью применяемых катализаторов по сравнению с металлоорганическими, а также возможностью их многократной регенерации. Благодаря использованию растворителя достигается хороший отвод тепла из реактора, равномерное распределение катализатора и облегчается отделение полимера от катализатора.

Недостатки этого способа производства: необходимость дополнительных операций по выделению и очистке полимера; большой расход растворителей и их регенерация.

Анализ химического строения ПЭСД, наличие двойных связей в конце цепи свидетельствуют о катионном механизме полимеризации. Высокая степень кристалличности обусловлена малым числом ответвлений у молекулы полиэтилена, полученного при среднем давлении. Разветвленность ПЭСД еще меньше, чем ПЭНД. Короткие боковые ответвления встречаются не чаще, чем через 250 атомов углерода основной цепи, а количество метильных групп на концах основной и боковых цепей не превышает 3 на 100 атомов углерода.

ПЭСД обладает наибольшей плотностью среди полиэтиленов (950–976 кг/м³). Температура плавления 128–132 °С. Химическая стойкость и физико-механические показатели свойств ПЭСД выше, чем ПЭВД и ПЭНД.

1.6. Газофазная полимеризация этилена по технологии Spherilene

В нашей стране в 2009 г. освоен выпуск полиэтилена линейного строения по каскадной газофазной технологии Spherilene (Италия), которая позволяет получать весь спектр марок линейного полиэтилена, в том числе полиэтилен высокой плотности, полиэтилен средней плотности, линейный полиэтилен низкой плотности и ПЭ сверхнизкой плотности. Для получения всех марок ПЭ используются катализаторы Циглера-Натта, нанесенные на твердый сорбент.

При газовой полимеризации мономер находится в газовой фазе, а продукт реакции образует твердую дисперсную или жидкую фазу. Скорость газофазной полимеризации этилена зависит от скорости диффузии мономера из газовой фазы в зону реакции и к активным центрам роста цепи в конденсированной фазе, от растворимости и сорбции мономера полимерной фазой, от удельной поверхности частиц катализатора, нанесенных на твердый сорбент при гетерогенной полимеризации. Рост цепи, который определяется способом инициирования, может происходить в газовой фазе с последующей агрегацией макромолекул или в частицах полимера. За счет использования катализаторов «циглеровского» типа в газофазном процессе достигается более высокий выход полимера по сравнению с полимеризацией в жидкой фазе. Эффективность процесса полимеризации в газовой фазе выше, чем при жидкофазной полимеризации. Теплообмен в газофазной полимеризации определяется теплопередачей от твердых частиц полимера к газу и зависит от отношения поверхности частиц к их объему.

Масса реактора первой ступени, в котором происходит полимеризация, составляет 152 т.

Технология производства полиэтилена позволяет легко и быстро менять марки от ПЭ низкой плотности ($\rho = 915 \text{ кг/м}^3$) до полиэтилена высокой плотности ($\rho = 962 \text{ кг/м}^3$). Можно получать перечисленные марки ПЭ без остановки реактора при переходе от одной марки к другой. Технология с использованием одного реактора дает возможность получать мономодальный ПЭНП, полиэтилен сверхнизкой плотности и некоторые марки ПЭ высокой плотности.

Два газовых реактора, соединенных последовательно, позволяют производить бимодальные ПЭНП, ПЭ средней плотности и различные по распределению молекулярной массы (ММР), плотности и составу марки ПЭВП.

Плотность выпускаемых марок полиэтилена составляет (кг/м^3):

линейный ПЭНП	915–935
полиэтилен средней плотности	925–940
ПЭВП с узким ММР	940–965
ПЭВП с широким ММР	940–965.

В качестве сополимеров, позволяющих регулировать плотность получаемых марок полиэтилена, используют бутен-1 или гексен-1.

Линейный полиэтилен низкой плотности (ЛПЭНП) имеет широкое молекулярно-массовое распределение, и полимерные цепи содержат боковые ответвления 1-алкенового сомономера. Прочность при растяжении у него ниже, чем у ПЭВП, но выше, чем у ПЭНП. ЛПЭНП обладает лучшей, чем ПЭВП, ударной прочностью; его смешивают с полиэтиленом низкой плотности, так как длинные боковые

цепи облегчают переработку. Из-за высокой кристалличности ЛПЭНП менее прозрачен, чем ПЭНП. Линейный полиэтилен низкой плотности по своей структуре подобен ПЭВП и имеет следующие преимущества:

- 1) более высокую температуру размягчения, что позволяет применять его для расфасовки горячих продуктов, например, мешков для цемента;
- 2) лучшие эксплуатационные свойства при низких и высоких температурах;
- 3) более высокую химическую стойкость;
- 4) большую прочность и относительное удлинение при разрыве;
- 5) блеск поверхности и устойчивость к растрескиванию.

ЛПЭНП широко применяется для получения тонких пленок с хорошими прочностными свойствами. Из него изготавливают медицинские пакеты, ламинированные и растягивающиеся пленки.

Получаемый по газофазной технологии ПЭВП может применяться для изготовления пластиковых труб, жесткой тары (бочки, ящики и т.п.), некоторых видов упаковочных пленок, мебели, волокон и нитей для производства ковров, обоев, тканей, деталей автомашин (бамперы, приборные щиты), медицинских товаров (шприцы, одежда для медиков) и т.д.

Описанное производство является уникальным не только по ассортименту выпускаемого полиэтилена, но и с точки зрения экономики. Доля энергии в себестоимости полиэтилена, полученного по этой технологии, составляет всего 3,5%. В связи с этим синтезируемый полиэтилен сможет успешно конкурировать на российском рынке с зарубежными аналогами.

1.7. Свойства и применение полиэтилена

Полиэтилен представляет собой термопластичный полимер, макромолекула состоит из этиленовых звеньев $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n$.

Полиэтилен не смачивается водой и полярными жидкостями. При комнатной температуре он не растворяется в органических растворителях. При повышении температуры ($>70\text{ }^\circ\text{C}$) он сначала набухает, а затем растворяется в ароматических и хлорированных углеводородах. Лучшими растворителями являются ксилол, декалин, тетралин. При охлаждении растворов ПЭ выпадает в виде порошка.

ПЭ устойчив к действию кислот, щелочей и солей, но при температуре выше $60\text{ }^\circ\text{C}$ серная и азотная кислоты быстро его разрушают.

Полиэтилен, который в промышленности выпускается разными методами, различается по плотности, молекулярной массе, степени кристалличности, температуре плавления, твердости и прочности. Основная причина отличия свойств состоит в разветвленности макромолекул, причем, чем больше разветвлений в цепи, тем выше аморфизация и эластичность и тем меньше кристалличность.

Показатели свойств ПЭ, полученных различными методами, представлены в табл. 5.

Приведенные в табл. 5 данные показывают, что ПЭВД является аморфно-кристаллическим полимером с температурой плавления $103\text{--}110\text{ }^\circ\text{C}$, молекулярная масса промышленных марок колеблется от 30 тыс. до 500 тыс. Он устойчив к действию бензина, керосина, нефти, спиртов, кетонов, различных растворителей, разбавленных и концентрированных растворов солей и щелочей.

Свойства полиэтилена, полученного полимеризацией
при различных давлениях

Показатели свойств	ПЭНП (ПЭВД)	ПЭВП (ПЭНД, ПЭСД)
Плотность, кг/м ³	910–930	950–970
Мол. масса	30 тыс.–500 тыс.	80 тыс.–800 тыс.
Степень кристалличности, %	50–65	75–90
Разрушающее напряжение, МПа: при растяжении при изгибе	9,8–16,7 11,8–16,7	21,6–32,4 19,6–39,2
Относительное удлинение при разрыве, %	500–600	300–800
Модуль упругости, МПа: при растяжении при изгибе	147–245 118–255	540–981 636–735
Твердость по Бринеллю, МПа	43,7–24,5	44,2–63,8
Число перегибов на 180 °С	3000	1500–2000
Температура плавления, °С	103–110	120–130
Теплостойкость, °С	105–115	120–135
Удельная теплоемкость, кДж/(кг К)	1,9–2,5	1,9–2,4
Теплопроводность, Вт/(м К)	0,29	0,42
Температура хрупкости (морозостойкость), °С	–80 до –120	–70 до –150
Диэлектрическая проницаемость при 1 МГц	2,2–2,3	2,1–2,4
Водопоглощение за 30 суток при 20 °С, %	0,04	0,01–0,04

При нагревании на воздухе до температуры выше 290 °С ПЭВД подвергается термоокислительной деструкции с выделением низкомолекулярных продуктов: альдегидов, кетонов, пероксида водорода.

ПЭВД широко применяется в самых различных отраслях про-

мышленности: электротехнической – для формования изоляции проводов и кабелей, химической – для антикоррозионной защиты металлов; в производстве товаров широкого потребления – изготовления тары, упаковочных материалов, игрушек и т.д.

Полиэтилен низкого давления является кристаллическим полимером, степень кристалличности составляет от 70 до 80% с температурой плавления 120–125 °С. Молекулярная масса промышленных марок изменяется от 50 тыс. до 800 тыс.

ПЭНД более устойчив к действию растворителей, жидких и газообразных веществ, чем ПЭВД. ПЭНД представляет собой конструкционный материал общетехнического назначения с гораздо более высокими физико-механическими показателями, теплостойкостью, твердостью, жесткостью, морозостойкостью, чем ПЭВД.

Диэлектрические свойства полиэтилена высокой и низкой плотности близки, но наличие остатков катализатора в ПЭНД несколько снижает высокочастотные характеристики полимерной изоляции.

Наличие следов катализатора не позволяет рекомендовать ПЭНД для получения изделий, контактирующих с пищевыми продуктами. ПЭНД более склонен к растрескиванию под влиянием напряжений, чем ПЭВД.

ПЭНД используется в тех же отраслях промышленности, что и ПЭВД: для формования технических изделий, пленок, тары коррозионных покрытий.

ПЭСП обладает наибольшей среди полиэтиленов плотностью (от 950 до 976 кг/м³). Его температура плавления 128–132 °С.

Химическая стойкость и физико-механические показатели свойств

полиэтилена среднего давления выше, чем ПЭВД и ПЭНД, но диэлектрические, теплофизические аналогичны свойствам ПЭНД.

ПЭСД является конструкционным материалом общетехнического назначения.

Полиэтилен обладает хорошей водостойкостью и низким водопоглощением.

Наряду с широким комплексом положительных свойств, полиэтилен имеет ряд недостатков: это старение под действием солнечного света, ползучесть (развитие деформации при длительном действии статических нагрузок), образование трещин в изделиях, находящихся длительное время в напряженном состоянии, невысокая рабочая температура (до 70°C), недостаточная механическая прочность, горючесть и непрозрачность.

В зависимости от назначения промышленностью выпускаются литьевые, экструзионные марки, марки для производства пленок. Пленки и листы могут быть изготовлены из полиэтилена любой плотности. Для получения тонких и эластичных пленок более широко применяется полиэтилен низкой плотности. Пленки из полиэтилена проницаемы для многих газов: H_2 , O_2 , CO_2 , N_2 , CO , CH_4 , C_2H_6 , но практически непроницаемы для паров воды и полярных жидкостей. Проницаемость ПЭНП в 5–10 раз выше проницаемости ПЭВП.

Полиэтиленовые пленки широко применяются для упаковки замороженного мяса и птицы. Прозрачная пленка используется в сельском хозяйстве для замены стекла в теплицах и парниках. Черная пленка применяется для мульчирования почвы в целях задержания тепла и защиты от сорняков.

Из полиэтиленовой пленки изготавливают предметы домашнего обихода: плащи, скатерти, косынки, передники. Армированные пленки отличаются существенно большей прочностью и могут быть использованы для изготовления защитной одежды, и в качестве обкладочного материала для различных емкостей, для изготовления мешков и упаковочных материалов.

Кроме тонких пленок из ПЭ изготавливают листы толщиной 1–6 мм и шириной до 1400 мм. Их применяют в качестве футеровочного и электроизоляционного материала и перерабатывают в изделия технического к бытового назначения методом вакуумного формования.

ПЭВД имеет торговое название: полиэтилен высокого давления, полиэтилен низкой плотности (Россия); алкатон, петротен, дайлан (США); алкатен (Великобритания); луполен, хостален LD, стафлен (Япония); фертрен (Италия).

Условное обозначение российской марки ПЭВД включает название полимера и пять цифр, из которых первая (1) указывает на то, что синтез проводился при высоком давлении в трубчатом реакторе или реакторе с перемешивающим устройством, две последующие цифры обозначают порядковый номер марки, четвертая – означает гомогенизацию в расплаве (1) или ее отсутствие (0) и пятая характеризует плотность данной марки (1 – от 900 до 909; 2 – от 910 – 916; 3 – от 917 до 921; 4 – от 922 до 926; 5 – от 927 до 930 и 6 – от 931 до 939 кг/м³), через дефис указывается десятикратно увеличенное значение ПТР.

ПЭНД имеет торговое название: полиэтилен высокой плотности (Россия), ги-факс, супер-дайлан, бакелит (США); карлон (Великобритания); хостален G (Германия); монлен (Италия); манолен (Фран-

ция); хей жекс (Япония).

Условное обозначение российской марки ПЭНД аналогично обозначению марок ПЭВД, однако после названия полимера ставится цифра 2, указывающая на то, что синтез полимера проводился при низком давлении; следующие далее цифры соответствуют добавкам, вводимым в базовую марку суспензионного ПЭНД (01 – антикоррозионная добавка; 03 – антикоррозионная добавка, светостабилизатор; 04, 07, 15 – антикоррозионная добавка, термостабилизатор; 11, 12, 17, 20, 23 – антикоррозионная добавка, светостабилизатор, термостабилизатор. В случае газофазного ПЭНД цифры соответствуют вводимым добавкам: термостабилизатор – 70, 73, 82, 85, 95; термостабилизатор, светостабилизатор – 71, 75, 79-81, 84.

Марки выпускаемого полиэтилена, показатели основных свойств и нормативные показатели качества ПЭВД, ПЭНД, ПЭСД для различных марок, методы переработки, применение указываются подробно в справочнике, который приводится в списке рекомендуемой литературы [6, с. 151–185].

Полиэтилен производится на следующих предприятиях:

- АООТ «Томский нефтехимкомбинат», г. Томск;
- ОАО «Восточная нефтяная компания», г. Томск;
- ОАО «Томский нефтехимический завод», г. Томск;
- МП «Сэвилен», г. Казань;
- ОАО «Уфаоргсинтез», г. Уфа;
- ООО «Ставролен», г. Буденновск Ставропольского края;
- АООТ «Ангарская нефтехимическая компания»;
- АО «Сиданко», г. Ангарск;

- ОАО «Салаватнефтеоргсинтез», г. Салават, республика Башкортостан;
- ООО «Трансхимреактив», г. Москва;
- фирма «Компамид», г. Москва и др.

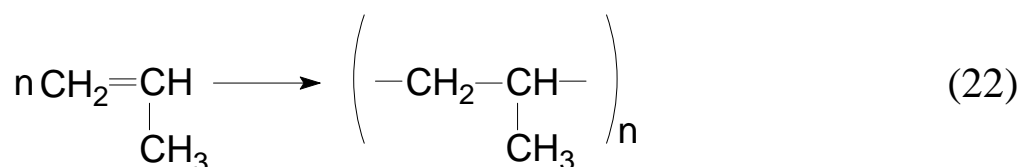
Марочный ассортимент выпускаемого полиэтилена достаточно широк, в различные годы на рынке проявляется повышенный интерес к тем или иным маркам. Например, в последние годы из марочного ассортимента ПЭНД стали выделять линейный полиэтилен низкой плотности (ЛПЭНП). Его получают полимеризацией этилена в газовой фазе в присутствии сомономеров (гексен, октен и другие соединения этого типа, содержащие от 3 до 12 атомов углерода). Фактически получаемый полимер не является гомополимером, а это сополимер этилена с содержанием сомономера до 20 %. Процесс проводят на твердом носителе в присутствии электронодонорных добавок, используя катализаторы Циглера–Натта.

Известен также сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ), получаемый в виде порошка при низком давлении суспензионным методом. СВМПЭ отличается от обычных марок полиэтилена более высокими прочностными характеристиками, износостойкостью, большей стойкостью к растрескиванию и ударным нагрузкам, к различным агрессивным средам и способностью сохранять свои свойства в широком температурном интервале. Но сверхвысокомолекулярный полиэтилен не способен при повышении температуры переходить в вязкотекучее состояние, а только в размягченное, что затрудняет его переработку. Такой полимер перерабатывается прессованием.

2. ПОЛИПРОПИЛЕН

2.1. Исходное сырье для получения полипропилена, структура образующегося полимера

Полипропилен является линейным, неполярным гибкоцепным полимером, получается полимеризацией *пропилена*:



Пропилен самопроизвольно не полимеризуется, поэтому его можно хранить длительное время без ингибиторов. В отличие от этилена, он практически не полимеризуется по свободнорадикальному механизму.

При каталитической полимеризации в присутствии протонных кислот или катализаторов Фриделя–Крафтса образуются сравнительно низкомолекулярные полимеры нерегулярного строения. Полимеризация пропилена с образованием высокомолекулярного полипропилена происходит под влиянием катализаторов Циглера–Натта по ионно-координационному механизму.

Основным сырьем для получения полипропилена является пропилен. Пропилен – это бесцветный газ со слабым характерным для олефинов запахом. Температура кипения пропилена $-47,7\text{ }^\circ\text{C}$, температура плавления $-185,2\text{ }^\circ\text{C}$.

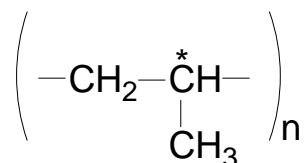
Пропилен выделяют из пропан-пропиленовой фракции, получаемой при крекинге и пиролизе нефтяных углеводородов. Выделен-

ная пропиленовая фракция, содержащая 80 % пропилена, подвергается дополнительной ректификации, в результате получают пропилен 98–99 % концентрации.

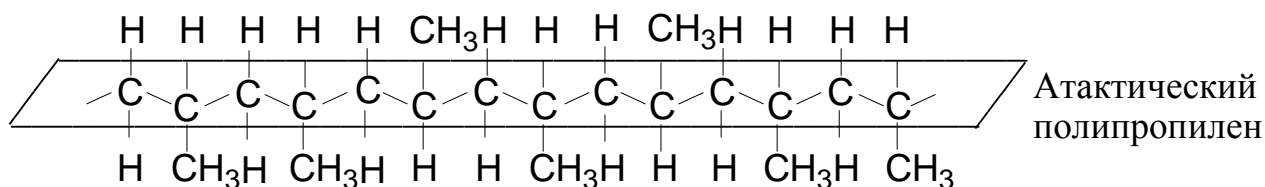
Пропилен, используемый для полимеризации, не должен содержать примесей, отравляющих катализатор (CO, CO₂, COS, H₂S, H₂O, меркаптаны и другие сернистые соединения, ацетилен и его производные). Пропилен высокой степени чистоты получают дополнительной очисткой от указанных нежелательных примесей.

Наличие в пропилене насыщенных углеводородов этана и пропана не влияет на процесс образования полимера.

Полипропилен, получаемый полимеризацией пропилена, имеет асимметрично расположенный атом углерода (отмечен *)

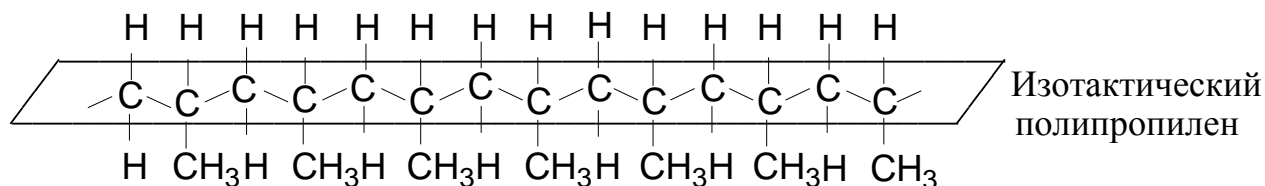


Известно, что в полимерах с асимметричным атомом углерода заместители при образовании полимерной цепи могут располагаться относительно плоскости одинарных связей различным образом. В одном из возможных случаев эти заместители располагаются беспорядочно по обе стороны плоскости; такие полимеры называют нерегулярными или атактическими.

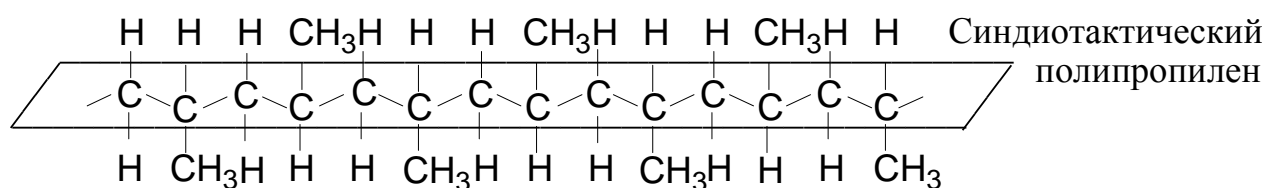


Полимеры, построенные из звеньев с регулярно чередующимся направлением заместителей, получили название стереорегулярных. Ес-

ли заместители расположены по одну сторону плоскости главных цепей, такие стереорегулярные полимеры называются изотактическими.



Если заместители регулярно чередуются по обе стороны плоскости главных связей, то такие полимеры называются стереорегулярными синдиотактическими.



Упорядоченная пространственная структура полимера способствует тому, что полимерные цепи более плотно упаковываются и образуют кристаллические полимеры. Упорядоченность основных звеньев в цепях приводит к тому, что общая упорядоченность полимера становится весьма высокой. Стереорегулярные полимеры обладают более высокой плотностью, чем атактические. Например, плотность атактического полипропилена равна 850 кг/м^3 , а изотактического – 920 кг/м^3 .

В стереорегулярных полимерах более высокая жесткость цепей, в результате этого переход стереорегулярных полимеров в высокоэластическое состояние затруднен, полимеры ведут себя как кристаллические тела, переходя из упорядоченного кристаллического состояния в вязкотекучее. Благодаря высокой упорядоченности цепей и высокой плотности упаковки макромолекул, стереорегулярные полимеры сохраняют свойства твердого тела при более высоких температурах, чем атактические полимеры. Например, изотактический поли-

пропилен плавится при 180 °С, хорошо кристаллизуется и представляет собой пластик, а атактический полипропилен является или вязким маслом, или парафиноподобным веществом.

Различие в микроструктуре изотактических и атактических полимеров обуславливает различные механические свойства.

Так, изотактический полипропилен хорошо формуется в пленки, волокна и литые изделия, обладающие хорошей механической прочностью. Разница в свойствах наблюдается и при поведении растворов.

Материалы, созданные из стереорегулярных полимеров, часто легко кристаллизуются, это дает возможность регулировать их физическую структуру и свойства. Изменения в химическом строении макромолекул, приводящие к новым физическим структурам (к различным типам надмолекулярных структур, различной степени кристалличности), можно рассматривать как один из вариантов модификации свойств полимерных материалов.

Решающее влияние на свойства полипропилена и изделий из него оказывает молекулярная и надмолекулярная структура полимерной цепи. Полипропилен характеризуется более сложной молекулярной структурой, чем большинство производимых промышленностью полимеров, так как помимо химического состава элементарного звена, средней молекулярной массы, молекулярно-массового распределения на его структуру оказывает влияние пространственное расположение боковых заместителей по отношению к главной цепи. В зависимости от типа и соотношения присутствующих стереоизомеров свойства полипропилена изменяются в широком диапазоне. В техническом отношении наиболее важен и перспективен изотактический полипропи-

лен, так как он имеет более высокую жесткость и твердость, чем атактический полипропилен.

Изотактический полипропилен стал по объему производства вторым в мире термопластом, уступая только полиэтилену.

В промышленных марках полипропилена всегда присутствует небольшое количество аморфной фазы – атактического полипропилена, плотность которого изменяется от 810 до 850 кг/м³, атактический полимер хорошо растворяется в *n*-гептане, что и используется в промышленности для его удаления. Кроме того, в макромолекулах полипропилена участки цепи регулярного строения чередуются с участками цепи нерегулярного строения. Степень кристалличности промышленного полипропилена может достигать 75 %.

2.2. Производство полипропилена

Полипропилен получают в промышленности полимеризацией пропилена в присутствии комплексных металлоорганических катализаторов при низком и среднем давлении (0,3–10 МПа). Наиболее распространенной является технология производства полипропилена при низком давлении непрерывным методом (при давлении 1–3 МПа и температуре 70–90 °С в присутствии катализаторов Циглера–Натта).

В последние годы в России полипропилен получают газофазной полимеризацией пропилена по технологии фирмы «DOW».

Катализаторами полимеризации пропилена являются комплексные металлоорганические соединения, состоящие из кристаллического треххлористого титана и алкилов алюминия (триэтил-, триизобу-

тилалюминия, диэтилалюминийхлорида). Как было установлено, катализатором полимеризации является не каждое из исходных веществ и не их смесь, а продукты их взаимодействия. Определяющая роль в полимеризации на комплексных катализаторах принадлежит переходному металлу, в частности стабильности связи металл–углерод (или Ti–C в рассматриваемом случае).

Синдиотактический полипропилен, являющийся одной из стереорегулярных форм полипропилена (имеет температуру плавления кристаллической фазы около 155 °С), первоначально производился на ванадиевых катализаторах Циглера–Натта. Полученный синдиотактический полимер содержал в своем составе значительное количество изотактических сегментальных блоков, это приводило к низким уровням синдиотактичности (обычно 60–70 %), невысоким характеристикам механических и температурных свойств. В последствии применение новых металлоценовых катализаторов (катализаторы IV поколения, см. табл. 2), позволило значительно улучшить свойства синдиотактического полипропилена.

На процесс образования изотактического полипропилена и его содержание в продуктах полимеризации оказывает состав и строение катализатора Циглера–Натта. Например, в полимере, полученном при 80–90 °С, содержание изотактического полипропилена в зависимости от природы катализатора составляет

	%
$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 - \text{TiCl}_4$	35–45
$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 - \text{TiCl}_3$	85–95
$\text{CrO}_3 \text{ на } \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$	1–2

Как видно из приведенных данных, треххлористый титан спо-

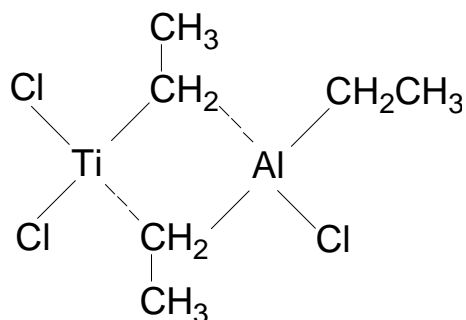
способствует образованию полипропилена с повышенной стереорегулярностью (изотактический полипропилен).

Стереорегулярность полипропилена и скорость полимеризации зависят не только от природы компонентов катализатора, но и от соотношения компонентов. Наибольшая активность каталитических систем $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 - \text{TiCl}_3$ или $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl} - \text{TiCl}_3$ наблюдается при соотношении компонентов 2:1, а наибольшая стереоспецифичность – при соотношении 3:1 и более.

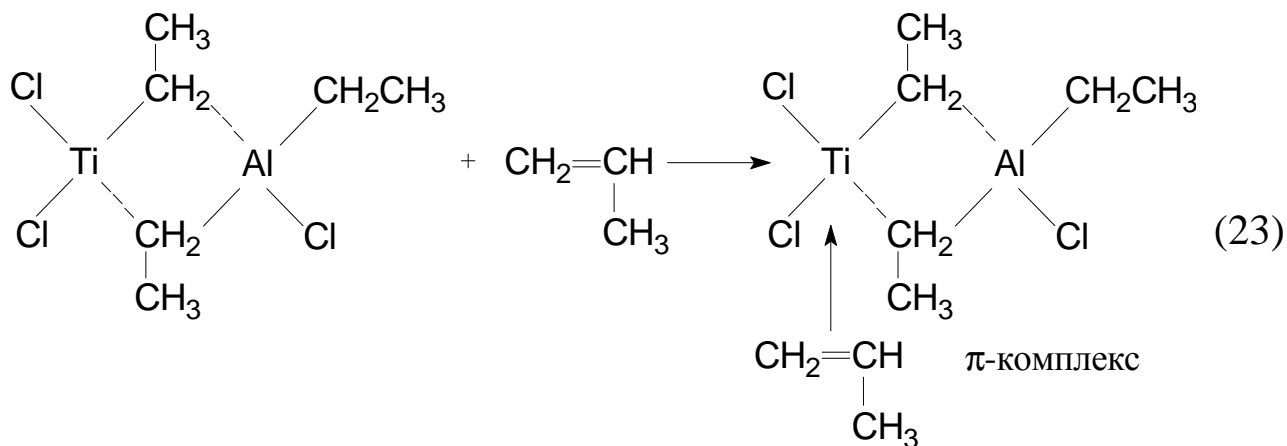
Скорость реакции полимеризации пропилена в условиях получения изотактического полимера зависит от концентрации катализатора, его дисперсности, температуры и давления. Увеличение концентрации катализатора способствует росту скорости полимеризации и снижению молекулярной массы. Молекулярная масса также уменьшается при повышении температуры реакции. Повышение давления реакционной смеси приводит к росту скорости реакции и молекулярной массы полипропилена.

Механизм стереоспецифической полимеризации является сложным. Общий принцип образования иницилирующих центров на основе этих катализаторов состоит во взаимодействии соединения переходного металла с металлоорганическим соединением. В результате образуются комплексы, содержащие связь переходный металл – углерод, что достигается алкилированием переходного металла металлоорганическим соединением. Превращения, протекающие между компонентами катализатора, являются сложными и многостадийными, при этом может изменяться валентное состояние переходного металла в активном центре. Установлено, что при использовании TiCl_4 и $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ валентное состояние четыреххлористого титана изменяется

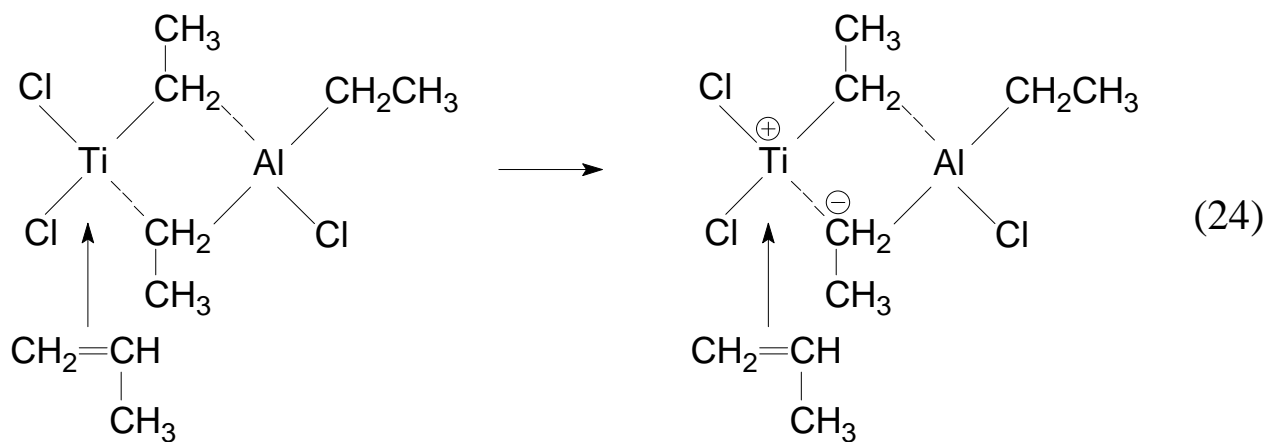
до Ti(III), происходит выделение равных количеств этана и этилена, конечными продуктами являются нерастворимый $TiCl_3$ и $(C_2H_5)_2AlCl$. Каталитический комплекс, образующийся в результате взаимодействия, может быть представлен в следующем виде:



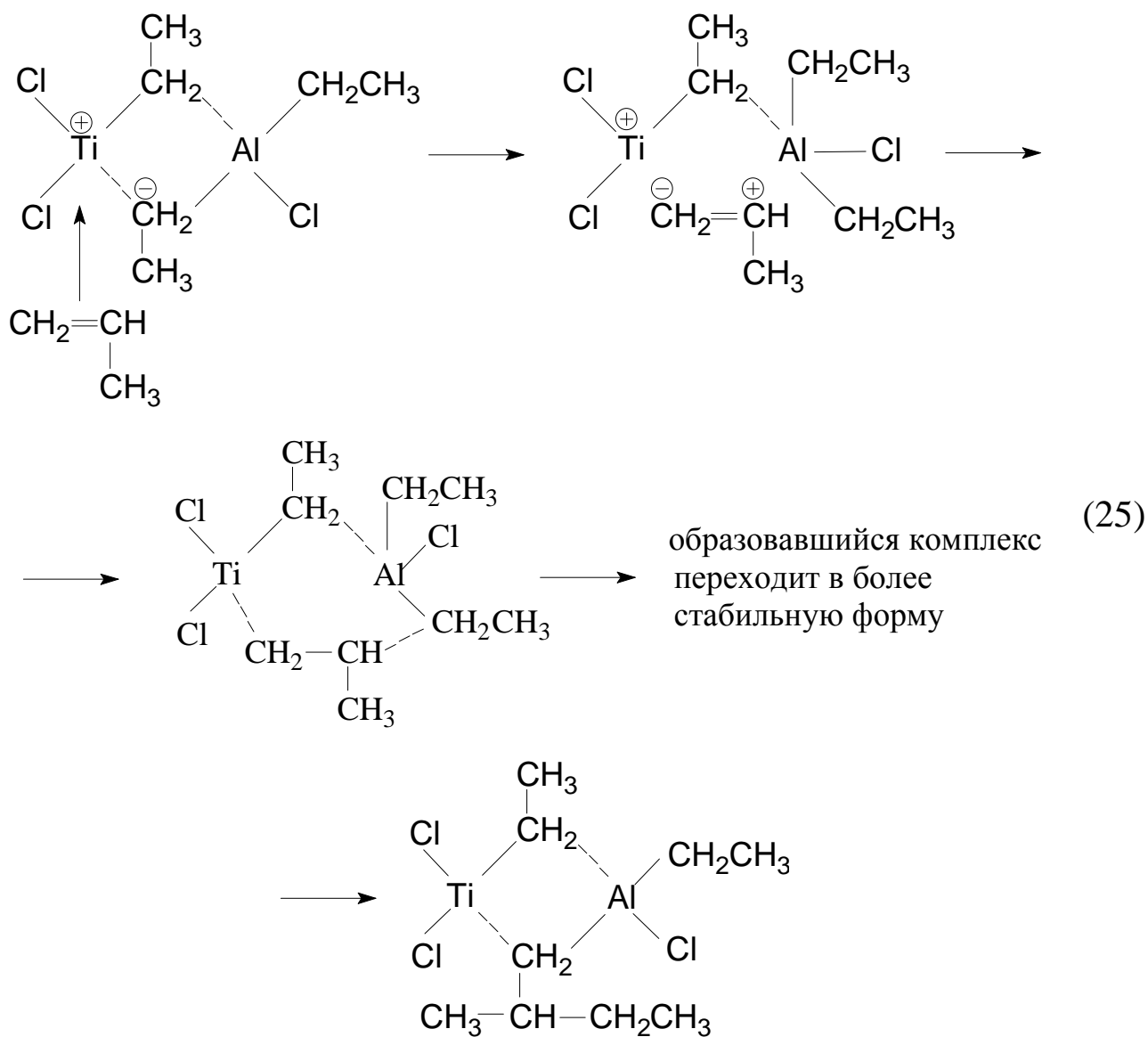
Молекула мономера образует с таким комплексом π -комплекс:



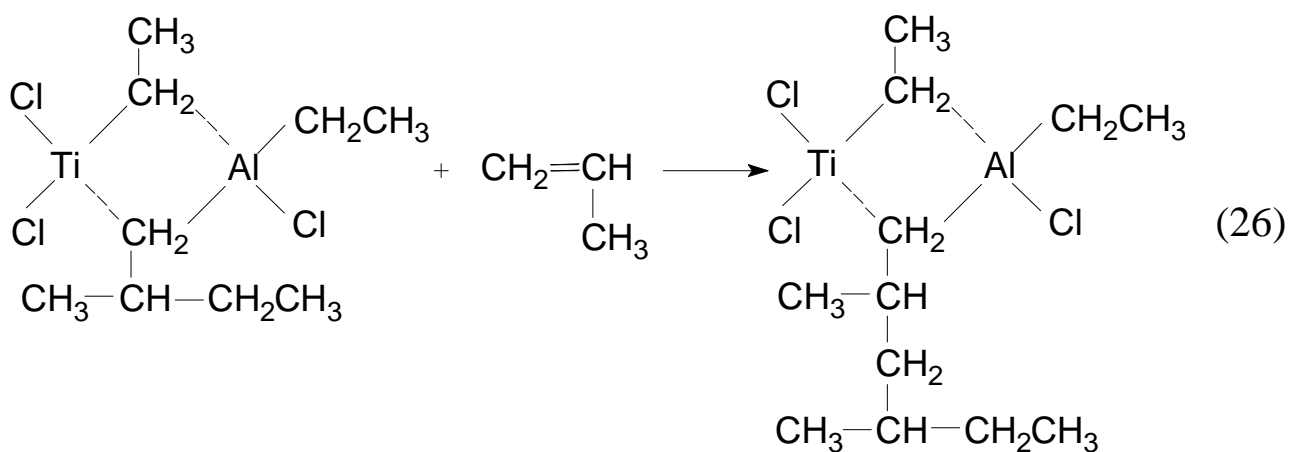
Этот комплекс «диссоциирует»



после чего π -комплекс перегруппировывается в новую структуру, в которую внедряется мономер.



Эта более стабильная форма комплекса способна к образованию π -комплекса с новой молекулой мономера и повторению описанного цикла превращений, приводящих к росту полимерной цепи.



Внедрение каждого следующего мономерного звена происходит через стадию образования перегруппированного комплекса, и растущая цепь полимера как бы отодвигается от катализатора.

В соответствии с разработанной схемой рост цепи происходит по анионно-координационному механизму. Каждый акт присоединения мономера начинается со стадии образования π -комплекса двойной связи мономера (донор) с переходным металлом (акцептор электронов). Благодаря наличию неспаренных d-электронов переходные элементы акцептируют электроны электронодонорных веществ, образуя комплексные соединения с более высоким координационным числом. Возникновение π -комплекса приводит к ослаблению мостичной связи $Me...R$, что облегчает внедрение мономера в корень растущей полимерной цепи, что и можно принять за истинную стадию роста.

Полимерная цепь растет в результате присоединения молекулы мономера к полимерной цепи с конца, который связан с катализатором, в отличие от ионной и радикальной полимеризации. Так как рост макромолекулы происходит вблизи поверхности кристалла, то молекулы мономера, для того чтобы вступить в реакцию, должны занимать определенное пространственное положение, которое фиксируется после раскрытия кратной связи. Этим, по-видимому, и объясняется стереорегуляторность образующегося полимера. Таким образом, высокая стереоспецифичность действия катализатора обеспечивается координацией мономера компонентами каталитического комплекса, а также ориентацией мономера и конца растущей цепи в сорбционном слое на поверхности гетерогенного катализатора.

Необходимо еще раз отметить то, что наиболее важным фактором, влияющим на полимеризацию олефинов с участием переходных

металлов, является электроотрицательность металла и стабильность связи металл–углерод. Для полимеризации олефинов наиболее пригодны металлы IV–VI групп: Ti, V, Cr, электроотрицательность которых 1,32; 1,45 и 1,56 соответственно.

Полимеризация пропилена сопровождается выделением тепла, тепловой эффект реакции полимеризации пропилена меньше теплового эффекта полимеризации этилена и составляет 85,5 кДж/моль. Поэтому теплоту реакции можно отвести через рубашку реактора.

Рассмотрим технологический процесс производства полипропилена при низком давлении в среде органического растворителя (бензина). Процесс полимеризации является непрерывным и состоит из следующих стадий: приготовление катализатора, полимеризация пропилена, выделение, промывка и сушка порошка полимера. Технологическая схема получения полипропилена приведена на рис. 7.

Катализаторный комплекс $TiCl_3-Al(C_2H_5)_2Cl$ (соотношение 1:3) готовят в аппарате 1 путем смешения суспензии треххлористого титана и 5 % раствора диэтилалюминийхлорида в бензине. Приготовленный катализатор непрерывно подают в реактор 2, в котором поддерживается температура 70–80 °С и давление 1 МПа. Снизу в реактор подается пропилен в виде смеси свежего и возвратного газа.

Соотношение компонентов в смеси составляет, мас. ч.:

пропилен	100
катализатор	9
бензин	225

Реактор снабжен мешалкой, рубашкой для нагрева и охлаждения, холодильником. Время нахождения реакционной массы в реакторе составляет 6 часов, за это время степень конверсии пропилена достигает 98 %.

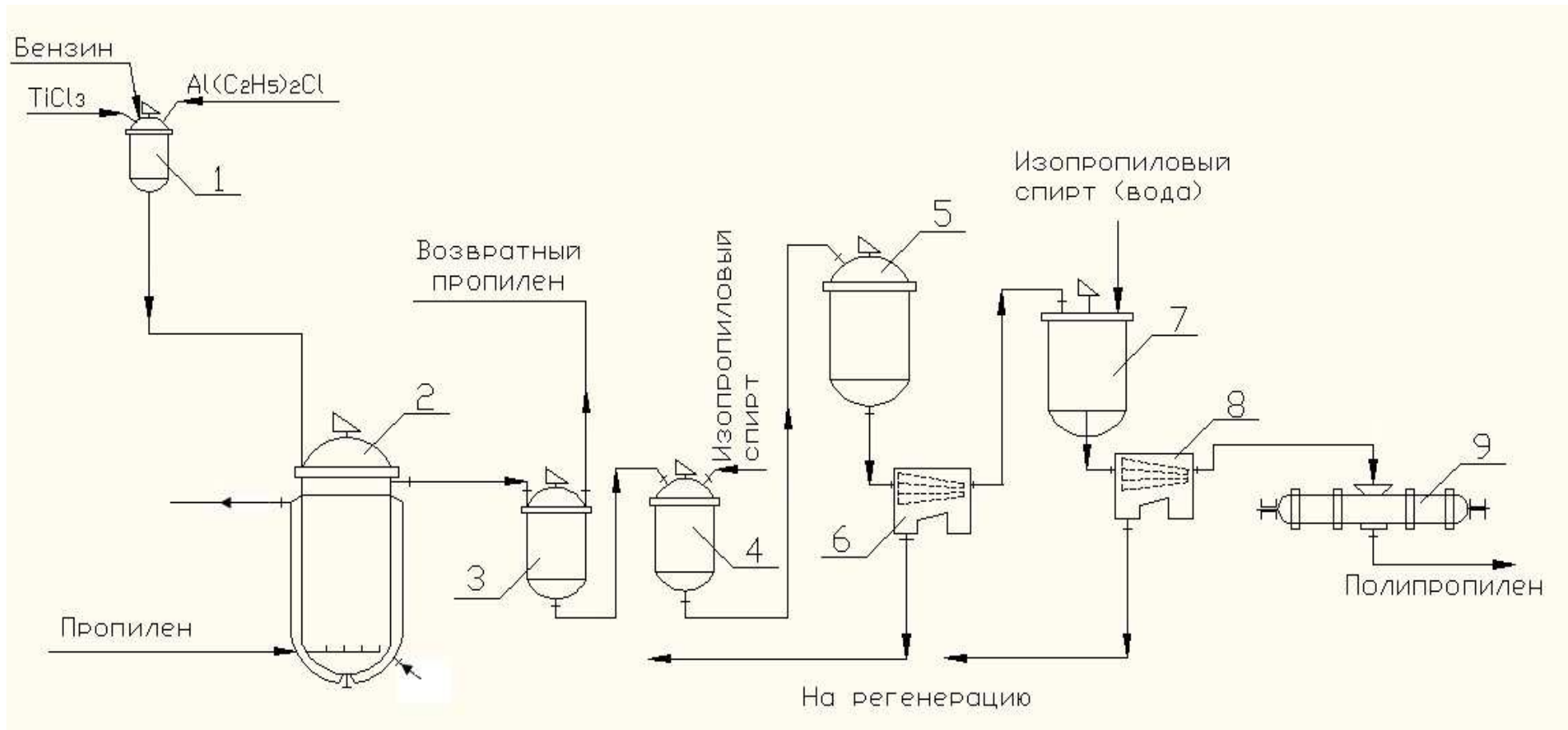


Рис. 7. Технологическая схема производства полипропилена при низком давлении в присутствии треххлористого титана и диэтилалюминийхлорида: 1 – смеситель; 2 – реактор; 3 – газоотделитель; 4 – аппарат для разложения катализатора; 5 – сборник суспензии; 6, 8 – центрифуги; 7 – аппарат для промывки; 9 – сушилка

Образующаяся суспензия полипропилена в бензине вместе с непрореагировавшим пропиленом подается непрерывно в газоотделитель **3**, в котором при снижении давления пропилен выделяется из раствора в бензине и вновь возвращается в цикл.

Суспензию разбавляют бензином до соотношения полимер:бензин = 1:10 мас. ч., подают в аппарат **4** для разложения катализатора при 50–60 °С с добавлением смеси изопропилового спирта с бензином (27:75) и собирают в сборнике суспензии **5**. Разбавленная суспензия полимера обрабатывается на центрифуге **6**, происходит отделение растворителя. Разложение остатков катализатора проводится в аппарате **7**, в котором паста полимера промывается изопропиловым спиртом и водой при температуре 40–50 °С. Далее суспензия направляется в центрифугу **8**, в которой происходит отжим полимера и промывка. Отжатый и промытый полимер подается в вакуум-гребковую сушилку **9**. Сушка происходит при температуре 95 °С до влажности 0,1 %. Сухой порошок полипропилена поступает в отделение окончательной обработки на стабилизацию и гранулирование.

Непрореагировавший пропилен, растворитель, промывные растворы поступают на регенерацию и возвращаются в цикл.

В процессе промывки полимера (в аппарате **7**) происходит удаление атактической части полимера (содержание атактического полимера в образующемся полипропилене может достигать до 8%), так как наличие атактического полипропилена заметно ухудшает физико-механические свойства полипропилена.

Существует другой способ получения полипропилена, по условиям проведения процесса он аналогичен вышеприведенному, различие заключается в применении более «легкого» растворителя – гептана, процесс полимеризации осуществляется в каскаде двух реакторов,

для разложения каталитического комплекса применяется бутанол. Для полимеризации пропилена используется высокоактивный каталитический комплекс, состоящий из диэтилалюминийхлорида – $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ в гептане, хлорида титана (TiCl_3) в гептане, хлорида алюминия (AlCl_3) в гептане или хлорида магния (MgCl_2) в гептане. Полимеризацию проводят при температуре 65–75 °С и под давлением 0,9–1,2 МПа.

Технологическая схема производства полипропилена на высокоактивном катализаторе приведена на рис. 8. Процесс производства полипропилена состоит из стадий: приготовления каталитического комплекса, полимеризации сжиженного пропилена, сополимеризации пропилена с этиленом, промывки суспензии полимера, отжима полимера центрифугированием, сушки, грануляции, расфасовки и упаковки.

В аппарат **1** подают гептан и загружают твердый TiCl_3 и AlCl_3 . В аппарат **4** подают гептан и $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ в виде 10 % раствора в гептане. После перемешивания диспергированные в гептане продукты поступают в промежуточные емкости-мерники **2** и **3**, из которых подаются на стадию форполимеризации в форполимеризатор **5**, а затем последовательно в реактор-полимеризатор **6** и **7**. Реакционная смесь в форполимеризаторе и в реакторах полимеризации (**6** и **7**) перемешивается мешалкой. В реакторы непрерывно подается пропилен, гептан, водород и каталитический комплекс. Тепло, выделяющееся в результате полимеризации, отводится деминерализованной водой, циркулирующей в рубашке и в специально встроенных устройствах.

Для получения полипропилена с требуемой молекулярной массой в реакционную смесь вводят водород, а для регулирования плотности и других свойств в систему подают этилен, который является сомономером.

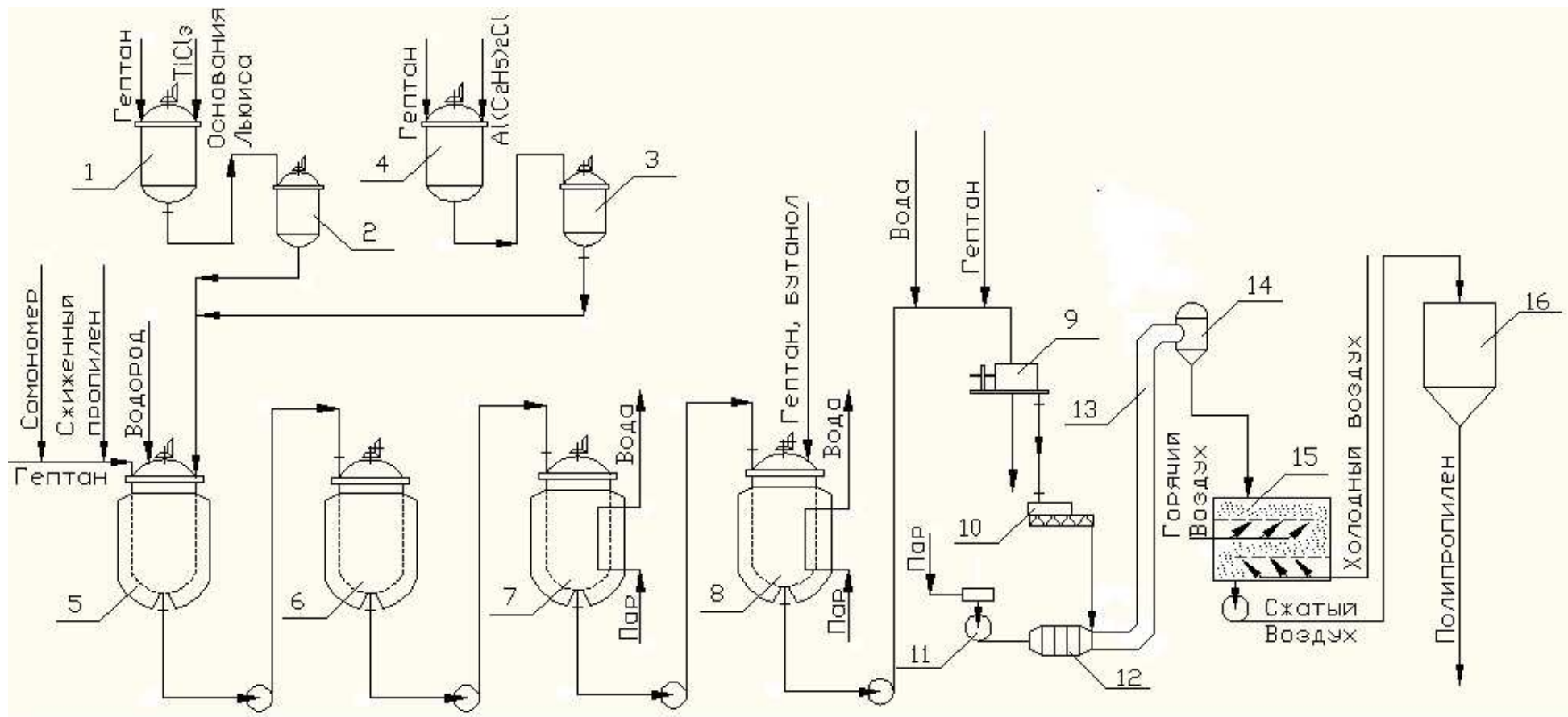


Рис. 8. Технологическая схема производства полипропилена на высокоактивном катализаторе: 1,4 – смесители-диспергаторы; 2,3 – мерники; 5 – форполимеризатор; 6,7 – полимеризаторы; 8 – дегазатор; 9 – центрифуга; 10 – питатель; 11 – вентилятор; 12 – калорифер; 13 – труба-сушилка; 14 – бункер; 15 – сушилка в кипящем слое; 16 – промежуточная емкость

Водород участвует в реакции обрыва цепи по механизму передачи цепи и приводит к снижению молекулярной массы. Константа скорости передачи цепи на водород в 2500 раз больше, чем на мономер, поэтому необходима очень незначительная концентрация водорода в реакционной среде.

Сополимеризация пропилена с этиленом осуществляется в две стадии, первая стадия проводится непрерывно в форполимеризаторе **5** при температуре 65 °С и давлении 0,3 МПа для снижения образования атактического полимера. Вторая стадия – непосредственно сополимеризация – проводится периодически в трех реакторах **5, 6, 7**. Полученная суспензия полимера в гептане выгружается из реактора и подвергается дегазации в аппарате **8**, в который подается горячий гептан ($t_{\text{кип}} = 98,5$ °С) и бутанол ($t_{\text{кип}} = 117,7$ °С) для разложения каталитического комплекса. Непрореагировавший пропилен, насыщенный парами гептана и бутанола, после конденсации направляется на нейтрализацию (на рис. схемы этот участок не приводится). Суспензия полимера подается в центрифугу **9**, промывается горячим гептаном для отделения атактического полипропилена, водно-бутанольной смесью для удаления продуктов распада катализатора и водой. Влажный полимер поступает в трубу-сушилку **13** и в сушилку с псевдоожиженным слоем **15**. Порошок полипропилена после сушки с помощью пневмотранспорта передается в промежуточную емкость **16**, после этого направляется на грануляцию, расфасовку и упаковку.

Гептан и водно-бутанольная смесь подвергаются регенерации, гептан и бутанол возвращаются в цикл.

В табл. 6 приведена сравнительная характеристика процессов производства полипропилена.

Сравнительная характеристика способов производства
полипропилена

Параметры	Способ производства ПП	
	при низком давлении в органическом растворителе	на высокоактивном катализаторе
Режим организации производства	Непрерывный	Непрерывный
Давление, МПа	1	0,9–1,2
Температура, °С	70–80	65–75
Катализатор	Циглера–Натта $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}-\text{TiCl}_3$	$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ в гептане TiCl_3 в гептане AlCl_3 в гептане
Мономер	Смесь свежего и воз- вратного газообразно- го пропилена	Пропилен
Растворитель	Бензин	Гептан
Регулятор молеку- лярной массы	Водород	Водород
Регулятор плотности и других свойств		Этилен
Стадии процесса	Приготовление ката- лизатора, полимериза- ция пропилена, выде- ление, промывка, суш- ка, регенерация рас- творителей	Приготовление ката- лизаторного комплек- са, полимеризация сжиженного пропилен- на, сополимеризация пропилена с этиленом, промывка суспензии полимера, центрифуги- рование, сушка, гра- нуляция, регенерация гептана и бутанола
Место проведения полимеризации	Реактор	Форполимеризатор и каскад двух реакторов
Степень конверсии пропилена, %	98	
Плотность полимера, кг/м^3	920–930	

В производстве полипропилена также могут использоваться титанмагниевые катализаторы на неорганических и органических носителях. Реакцию осуществляют в массе в среде жидкого мономера при 70–80 °С и давлении 2,7–3,0 МПа. При применении титанмагневых катализаторов полипропилен получается в виде готовых гранул.

В середине 1980-х годов появились новые металлоценовые катализаторы, с которыми стали возможными управляемые реакции полимеризации, по крайней мере, по длине цепи, что делает реальным получение различных полипропиленов с разнообразными свойствами.

Наши отечественные производители выпускают полипропилен по общероссийским и своим собственным ТУ.

Показатели основных свойств изотактического полипропилена, промышленного гомополимера и сополимера с этиленом, нормативные показатели качества приведены в литературе [6], с. 99–119.

Полипропилен и композиции на его основе производятся на следующих предприятиях:

- АОТ «Томский НК», г. Томск;
- МНЗ, г. Москва;
- ОАО «Восточная нефтяная компания», г. Томск;
- НПО АОЗТ «Химический прогресс», г. Москва;
- НПО АОЗТ «Стройполимер», г. Москва;
- НПО АОЗТ «Вторпласт», г. Москва;
- НПО АОЗТ «Химсервис», г. Москва;
- НПО АОЗТ «Центр услуг», г. Москва;
- ОАО «Трубоизоляция», г. Новокуйбышевск;
- ЗАО «Фармпласт», г. Тольятти;

- ЗАО «Техносбыт», г. Тольятти;
- ООО «Ставролен», г. Буденновск Ставропольского края.

2.3. Свойства и применение полипропилена

Полипропилен является линейным полимером. Изотактический полипропилен представляет собой твердый бесцветный термопластичный полимер без характерного запаха и вкуса. Чистый полипропилен физиологически безвреден. Температура плавления его 165–170 °С. Температура стеклования полипропилена составляет –10 до –20 °С. Плотность 920–930 кг/м³. Степень кристалличности может достигать 75–95 %. Молекулярная масса изменяется от 80000 до 200000. Теплостойкость полипропилена выше, чем полиэтилена и составляет 160 °С.

Полипропилен устойчив к действию бензина, керосина, нефти, спиртов, кетонов, различных растворителей, кипящей воды, разбавленных и концентрированных солей, кислот и щелочей. При повышенных температурах растворяется в ароматических и хлорированных углеводородах.

При температуре выше 150 °С полипропилен подвергается термоокислительной деструкции, процесс деструкции является автокаталитическим, скорость его возрастает во времени. Продуктами деструкции в основном являются формальдегид, ацетальдегид, муравьиная и уксусная кислоты, H₂O, CO₂ и CO.

Полипропилен обладает достаточно высокими и стабильными в условиях эксплуатации физико-механическими и диэлектрическими показателями, износостойкостью и хорошей химической стойкостью.

Некоторые марки могут использоваться в медицине и для изготовления изделий, имеющих контакт с пищевыми продуктами. Изделия из пропилена выдерживают кипячение в воде и могут стерилизоваться паром без изменения их формы или механических свойств.

Максимальная температура эксплуатации ПП 120–140 °С.

Полипропилен меньше, чем полиэтилен, подвержен растрескиванию под воздействием агрессивных сред.

Одним из существенных недостатков полипропилена является его невысокая морозостойкость (–30 °С), в этом отношении он уступает полиэтилену.

Благодаря своим потребительским и технологическим качествам ПП имеет широкий спектр применения и занимает второе место после полиэтилена по мировому выпуску (20,5 %). Он применяется для производства газо- и водонапорных труб, профилей, листов, пленок, мебели, технических изделий. ПП является конструкционным материалом общетехнического назначения и используется в автомобилестроении, машиностроении и других отраслях народного хозяйства. Полипропилен используется в производстве химических волокон. Полипропиленовые волокна – это хороший материал для изготовления технических изделий, испытывающих большие механические нагрузки (буксирные тросы, канаты, ремни и т.д.). Канаты из этого полимера не подвержены действию плесени, разбуханию в морской воде, благодаря малой плотности они держатся на поверхности воды. Большой интерес представляет употребление волокон для изготовления ковров и покрытий для полов в аэропортах, общественных зданиях, где требуется высокая износостойчивость покрывных материалов.

Полипропилен используется для упаковки пищевых продуктов, косметических средств и других товаров, изготовления контейнеров, посуды, в том числе одноразовой, корпусных деталей и деталей, работающих на изгиб, производства изделий медико-биологического назначения и как антикоррозионный материал. Полипропилен применяется для производства пористых материалов – пенопластов.

Обычное обозначение полипропилена на российском рынке – ПП, но могут встречаться и другие обозначения: РР (полипропилен), РР НО или РР homopolymer (полипропилен гомополимер), НРРР (высокоизотактический полипропилен гомополимер), РР-Х, РР-ХМОД (сшитый полипропилен), РРСР или РР/Со или РР block-copolymer или РР impact copolymer (полипропилен блок-сополимер, блок-сополимер пропилена и этилена), РРМ (блок-сополимер пропилена и этилена с низким содержанием полиэтилена), РРР (блок-сополимер пропилена и этилена со средним содержанием полиэтилена), РРУ (блок-сополимер пропилена и этилена с высоким содержанием полиэтилена), РРН (блок-сополимер пропилена и этилена с очень высоким содержанием полиэтилена), РР random copolymer (статистический сополимер пропилена и этилена), РР-EPDM или РР/ЕР (смесь полипропилена и тройного сополимера этилена, пропилена и диена), ЕРР (вспенивающийся полипропилен), ЕМРР (полипропилен, модифицированный каучуком), mPP (металлоценовый полипропилен).

Условное обозначение отечественного полипропилена и сополимеров пропилена, выпускаемых в соответствии с ГОСТ 26996-86, состоит из названия материала «полипропилен» или «сополимер» и пяти цифр. Первая цифра 2 или 0 указывает на то, что процесс поли-

меризации протекает на комплексных металлоорганических катализаторах при низком или среднем давлении соответственно. Вторая цифра указывает вид материала: 1 – полипропилен; 2 – сополимер пропилена. Три последующие цифры обозначают десятикратное значение показателя текучести расплава. Далее через тире указывают номер рецептуры стабилизации, затем сорт и обозначение стандарта, в соответствии с которым изготавливается полипропилен и его сополимеры.

Пример условного обозначения полипропилена марки 21020, стабилизированного по рецептуре 02, 1-го сорта:

Полипропилен 21020-02, сорт 1, ГОСТ 26996-86.

При выпуске окрашенного полипропилена или сополимера в обозначении дополнительным словом указывают цвет и трехзначное число, обозначающее номер рецептуры окрашивания.

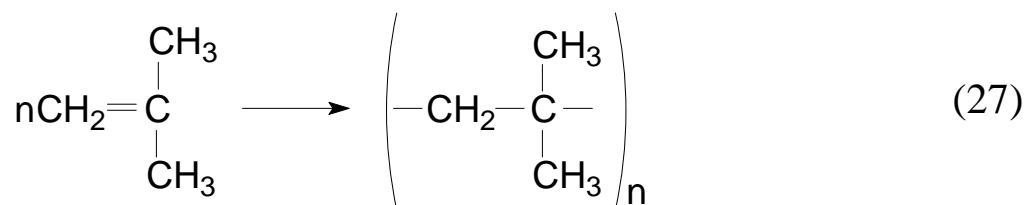
Пример условного обозначения полипропилена марки 21030, стабилизированного по рецептуре 06, окрашенного в красный цвет по рецептуре 105, 1-го сорта: полипропилен 21030-06, красный, рец. 105, сорт 1, ГОСТ 26996-86.

Исходя из условного обозначения полипропилена, разделив число из трех последних цифр в марке полипропилена на 10, можно найти ПТР и определить наиболее подходящий способ переработки конкретной марки ПП. ПТР < 1 - экструзия; ПТР от 2,5 до 4 - экструзия с раздувом, ПТР 3 и более - литье под давлением.

Марки полипропилена и сополимеров пропилена устанавливаются в зависимости от способа их получения, свойств и назначения.

3. ПОЛИИЗОБУТИЛЕН

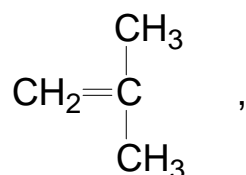
Полиизобутилен получают из *изобутилена*, который легко полимеризуется



Свойства образующихся продуктов полимеризации зависят от молекулярной массы полимера. Полиизобутилен с молекулярной массой ниже 50000 представляет собой вязкую жидкость. Высокомолекулярный полиизобутилен (мол. масса 70000–225000) – каучукоподобный аморфный полимер, обладающий хладотекучестью.

3.1. Сырье для получения полиизобутилена

Основным исходным сырьем для получения полиизобутилена является *изобутилен*



который при нормальных условиях представляет собой бесцветный газ с температурой кипения $-6,9\text{ }^\circ\text{C}$, температура плавления равна $-140,35\text{ }^\circ\text{C}$, плотность $594,2\text{ кг/м}^3$. Температура самовоспламенения $+465\text{ }^\circ\text{C}$. При содержании изобутилена 1,7–9,0 % (по объему) в воздухе образуются взрывоопасные смеси.

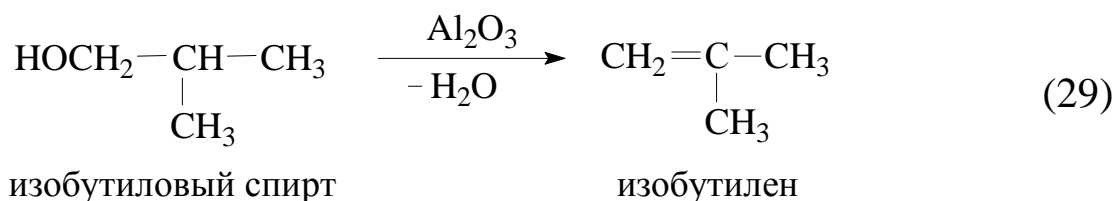
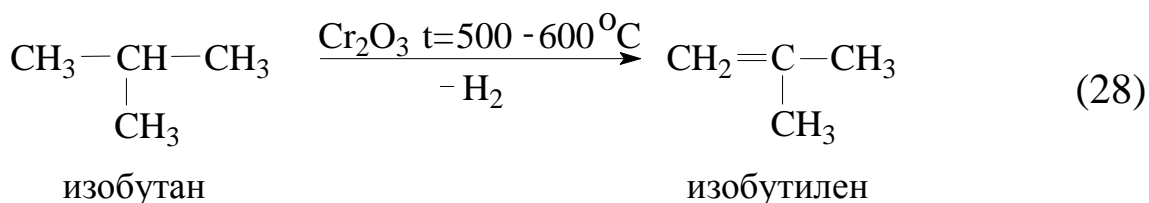
Мономер изобутилен не растворяется в воде, но растворяется в

этиловом спирте и эфире. Изобутилен не вызывает коррозию металлов и не разрушает неметаллические материалы. Хранят его при обычной температуре в стальных резервуарах и емкостях, перевозят в специальных вагонах-цистернах под давлением и в стальных баллонах.

Изобутилен при вдыхании оказывает наркотическое действие, но не вызывает отравления организма.

Получают изобутилен из газовых смесей, которые образуются при переработке нефти (при крекинге и пиролизе нефти). Газовую смесь подвергают фракционированию в целях выделения фракции, содержащей кроме изобутилена (10–20 %) *n*-бутан и другие предельные и непредельные газообразные углеводороды. Изобутилен отделяют от побочных продуктов фракционированием или ректификацией под давлением.

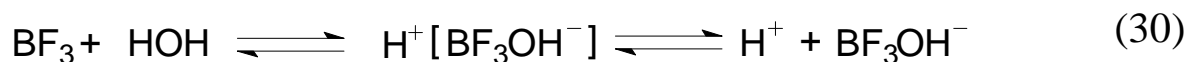
Изобутилен может быть получен при дегидрировании изобутана при 500–600 °С на окисных катализаторах (например, Cr₂O₃ на Al₂O₃, а также при дегидратации изобутилового спирта над окисью алюминия или над природными глинами с высоким содержанием окиси алюминия. Уравнения протекающих реакций могут быть представлены в следующем виде:



Реакция полимеризации изобутилена протекает в присутствии катализаторов. Катализаторами при получении высокомолекулярного полиизобутилена являются многочисленные неорганические и органические соединения, наибольшее промышленное применение имеют галогениды металлов, такие как BF_3 , AlCl_3 , AlBr_3 , TiBr_4 и другие. Наиболее активным катализатором является трехфтористый бор, в присутствии которого скорость реакции полимеризации граничит со взрывной. Трехфтористый бор (BF_3) представляет собой бесцветный газ, сжижаемый в температурном интервале от -100 до -127 °С, при температуре ниже указанной, он переходит в твердое состояние. BF_3 имеет ряд преимуществ перед другими катализаторами. Поскольку он является газообразным веществом, то он легко дозируется и смешивается с компонентами, которые применяются при полимеризации. Из полученного полимера он легко удаляется при нагревании. Изменяя концентрацию катализатора и понижая температуру реакционной смеси, можно регулировать скорость полимеризации.

Кроме катализатора в реакционную смесь при получении изобутилена добавляют сокатализатор в небольших количествах (0,001–1%). Сокатализаторы не только ускоряют реакцию, но также снижают потребное количество катализатора и способствуют получению высокомолекулярного полимера. Сокатализаторами полимеризации изобутилена могут быть кислоты (серная, азотная, трихлоруксусная, фтористоводородная), спирты (метиловый, этиловый), хлористый водород, вода. Сокатализаторы являются источниками ионов, которые оказывают каталитическое действие при получении полиизобутилена. Так, изобутилен не чувствителен к сухому BF_3 , но мгновенно

полимеризуется при добавлении следов воды. Вода, являющаяся со-катализатором (или активатором) процесса, реагирует с катализатором с образованием комплекса, который протонирует мономер:



Если сокатализатором является HF, то его наличие усиливает кислотные свойства кислоты Льюиса (BF_3) в связи с образованием более сильной кислоты HBF_4 , которая является источником протонов:



Для отведения теплоты реакции полимеризации к реакционной смеси добавляют растворители или разбавители. Для этих целей можно применять охлажденные до жидкого состояния этилен, бутулен, этан, бутан и др. Для промышленного получения полиизобутилена в качестве растворителя используют этилен. Оптимальное содержание изобутилена в растворителе 15-30%.

Для предотвращения деполимеризации и деструкции высокомолекулярного полиизобутилена под влиянием солнечного света и повышенной температуры на стадии полимеризации добавляется стабилизатор. В качестве стабилизатора применяют производные фенола, например, *трет*-бутилфенолсульфид, который вводится в виде раствора в низкомолекулярном полиизобутилене по пути движения ленты в количестве 0,1-5,0%. Стабилизирующее действие на полиизобутилен могут оказывать различные ароматические соединения, содержащие гидроксильные, амино- и сульфидные группы.

В некоторых случаях рекомендуется элементарная сера, которая добавляется к полимеру на вальцах или в растворе.

3.2. Технология получения полиизобутилена

В промышленности полиизобутилен высокой молекулярной массы получают катионной полимеризацией изобутилена при температурах от -80 до -100 °С по непрерывной схеме.

Схема установки для полимеризации изобутилена непрерывным способом представлена на рис. 9.

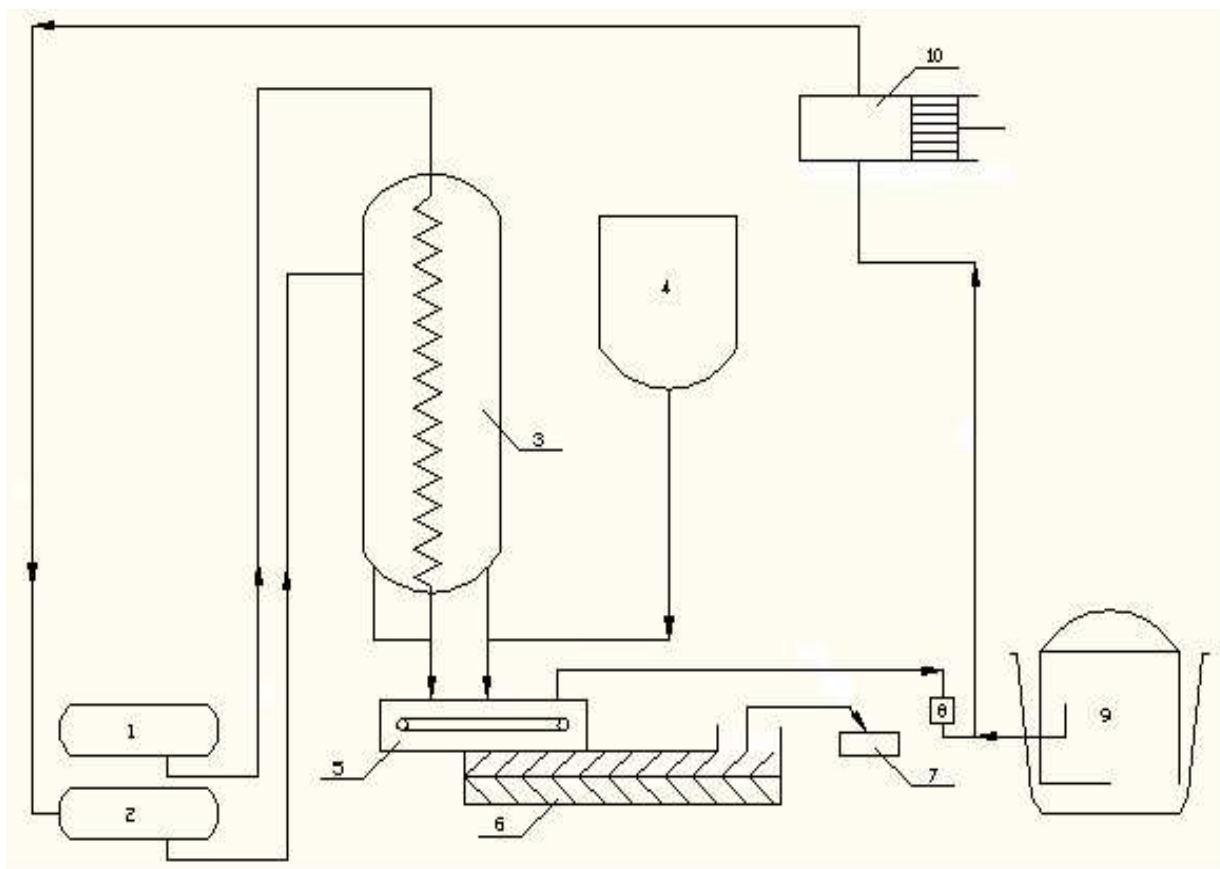


Рис. 9. Технологическая схема производства высокомолекулярного полиизобутилена: 1 – емкость жидкого изобутилена; 2 – емкость жидкого этилена; 3 – холодильник глубокого охлаждения; 4 – мерник для раствора трехфтористого бора (0,03 %) в этилене; 5 – стальная лента; 6 – двухчервячный смеситель; 7 – приемник готового брикетированного полиизобутилена; 8 – колонна для очистки возвратного этилена от фтористого бора; 9 – газгольдер; 10 – компрессор

Изобутилен предварительно охлаждается жидким этиленом до температуры -40 °С и подается в холодильник глубокого охлажде-

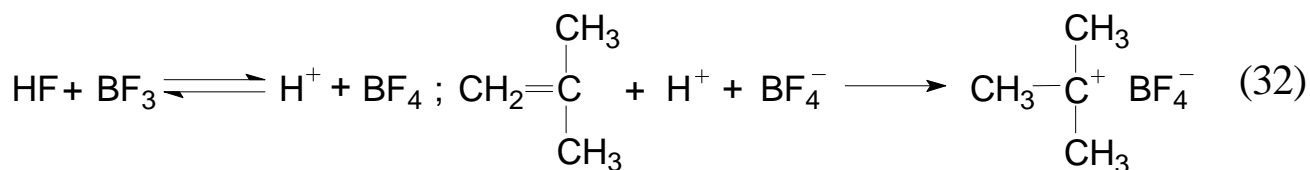
ния 3, где он дополнительно охлаждается вышеуказанным хладагентом до $-85 \div -95$ °С.

Полимеризация изобутилена осуществляется в непрерывно действующем ленточном полимеризаторе, представляющем собой металлический газонепроницаемый короб, в котором движется бесконечная лента 5, натянутая на два барабана. Ленту изготавливают из специальной нержавеющей стали толщиной 0,6 мм, ширина ленты 450 мм, длина пути по горизонтали около 9 м, скорость движения ленты 60 м/мин. На ленту подается смесь равных объемов изобутилена и этилена. Одновременно на ленту полимеризатора из мерника 4 поступает раствор трехфтористого бора (0,3 % от массы изобутилена) в жидком этилене. При смешении жидкостей процесс полимеризации происходит в течение нескольких секунд, и на ленте образуется слой полиизобутилена толщиной около 20–30 мм.

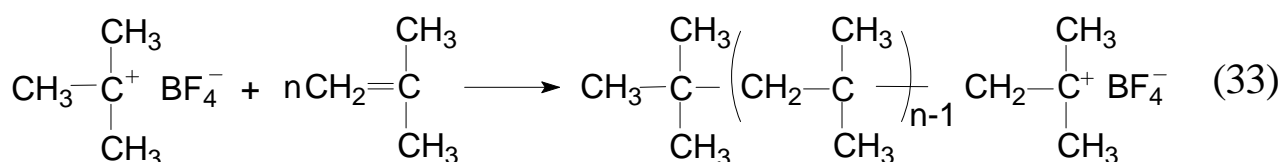
Полимеризация изобутилена является цепным процессом и протекает по катионному механизму. Элементарными стадиями этой реакции являются начало роста цепи, рост цепи и обрыв цепи.

Если сокатализатором полимеризации является фтористый водород, то процесс полимеризации изобутилена может быть записан в следующем виде:

1. Начало роста цепи

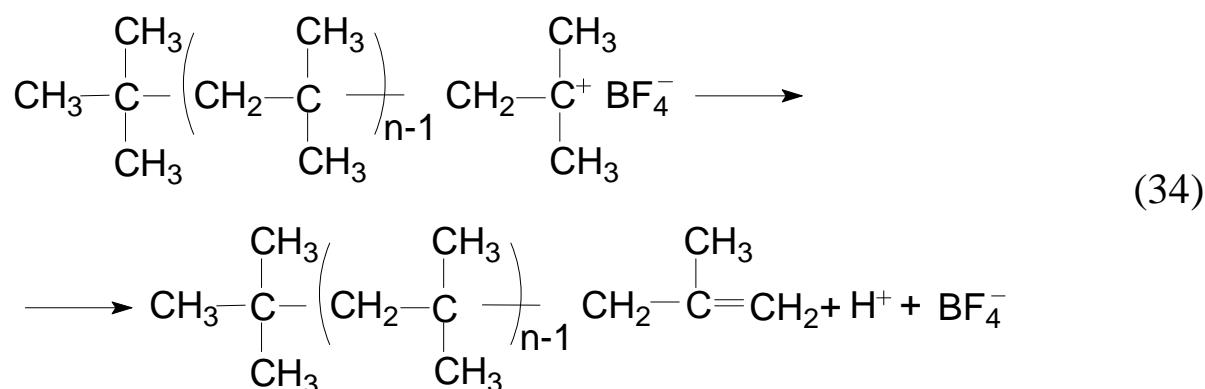


2. Рост цепи связан с последовательным присоединением молекул мономера к образовавшемуся карбкатиону

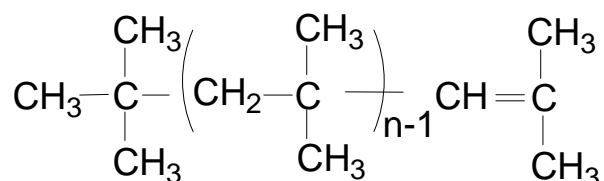


3. Обрыв цепи.

Общим свойством активных центров типа $\sim\text{MnM}^+$ является тенденция к стабилизации путем отщепления протона, захвата какого-либо аниона или изомеризация в более устойчивое состояние. Поэтому в случае полимеризации изобутилена одним из вариантов обрыва цепи будет отщепление протона от макрокарбокатиона с образованием полимера и регенерация катализатора



При отщеплении протона могут образовываться макромолекулы изобутилена с другим расположением ненасыщенной связи



Реакция полимеризации изобутилена сопровождается выделением тепла, тепловой эффект полимеризации равен 51,5 кДж/моль. В условиях непрерывной полимеризации на движущейся ленте теплота полимеризации отводится в результате испарения жидкого этилена. Газообразный этилен, выходящий из полимеризатора вместе с небольшим ко-

личеством незаполимеризовавшегося изобутилена и газообразного трехфтористого бора, направляется в колонну 8, которая содержит негашеную известь, благодаря которой этилен очищается от остатков катализатора, после ректификации отработанный этилен направляется в газгольдер 9 и может снова возвращаться в цикл. Нейтрализованный негашеной известью трехфтористый бор не регенерируется.

Полиизобутилен, образовавшийся на ленте 5, дегазируется по пути движения за счет изменения температуры в объеме, а затем поступает в смеситель 6. В смесителе полимер нагревается, смешивается и дополнительно дегазируется. Из смесителя полимер выгружается нагретым до 100 °С, режется специальным ножом на куски и транспортером подается на упаковку. На транспортере куски полимера охлаждаются обдуванием воздухом, после чего с помощью пресса их упаковывают в мешки, на которых указывается марка полимера.

В зависимости от молекулярной массы высокомолекулярный полиизобутилен получают четырех марок: П–200, П–155, П–118, П–85 в виде брикетов массой 25 ± 1 кг или 30 ± 1 кг. Основные показатели, которым должны соответствовать указанные марки, приведены в табл. 7.

Как указывалось выше, изобутилен чрезвычайно активен к катионным агентам, что проявляется во взрывной скорости его полимеризации даже при -200 °С. Поэтому процесс полимеризации лучше проводить в подходящих растворителях (этилен, тетрахлорэтан, хлористый метил (CH_3Cl)). Более медленно протекает полимеризация изобутилена в углеводородных средах в присутствии AlBr_3 или AlCl_3 .

Известен способ получения полиизобутилена в реакторе, в котором осуществляется интенсивное перемешивание компонентов.

Технические требования для полиизобутилена

Наименование показателя	Норма для марки							
	П–200		П–155		П–118		П–85	
	высший сорт	первый сорт	высший сорт	первый сорт	высший сорт	первый сорт	высший сорт	первый сорт
1. Цвет	от белого до светло-желтого							
2. Молекулярная масса	(18–22) 10 ⁴		(14–17) 10 ⁴		(10–13) 10 ⁴		(7–9) 10 ⁴	
3. Массовая доля золы, %, не более	0,04	0,3	0,04	0,3	0,04	0,3	0,04	0,3
4. Потери массы при сушке, %, не более	0,4	0,6	0,7	0,8	0,7	0,9	0,7	0,9

Реактор имеет рубашку и внутренние карманы для охлаждения реакционной смеси с помощью жидкого этилена. Мономер изобутилен смешивается с метилхлоридом и раствором катализатора (AlCl₃) в метилхлориде. Энергичное перемешивание и циркуляция смеси обеспечивают отвод тепла, выделяющегося при полимеризации, через охлаждающие поверхности. Для получения мелкозернистой текучей кашицы полимера необходимо в реакторе поддерживать температуру –80÷–85 °С. Продукты полимеризации, полученные в виде высокодисперсной суспензии, поступают из реактора в промежуточную емкость и затем в дегазатор, где обрабатываются горячей водой и подвергаются действию пара. Для предотвращения деструкции полимера в дегазатор вводят стабилизатор (производные фенола, например, *трет-*

бутилфенолсульфид). Чтобы избежать агломерации частиц в дегазаторе, одновременно со стабилизатором вводят диспергирующие и эмульгирующие вещества, например, стеариновую кислоту, стеарат цинка и другие соли двухвалентных металлов и жирных кислот.

Транспортная линия, ведущая из реактора в дегазатор, снабжена рубашкой для охлаждения до температуры $-85\text{ }^{\circ}\text{C}$, чтобы не допустить образования комков и забивания линии.

В дегазаторе удаляются летучие компоненты реакционной смеси, продукты полимеризации подвергаются дальнейшей обработке, состоящей из удаления катализатора, непрореагировавшего сырья, растворителя и хладоагентов. Катализатор или его раствор отделяется путем сливания нижнего слоя после отстаивания, остатки катализатора отмываются от полимера водой и раствором щелочи. Катализатор также можно разложить различными реагентами (метиловый, этиловый, изопропиловый спирты, эфиры, ацетон, водные и спиртовые растворы щелочи и др.).

Полимер, который образуется, промывается водой, поступает на отжимные вальцы для удаления воды, после чего его сушат в специальных камерах, гомогенизируют на вальцах и прессе, затем охлаждают и упаковывают.

В процессе получения полимера происходит прилипание полимеризата к стенкам аппаратуры, поэтому установку периодически следует останавливать для чистки с помощью растворителей или жидкостей, которые обладают хорошей смачивающей способностью к материалу стенок реактора.

3.3. Свойства и применение полиизобутилена

Высокомолекулярный полиизобутилен при нормальной температуре представляет собой каучукообразный эластичный материал, практически бесцветный, не обладающий запахом и физиологически безвредный. В отличие от каучуков полиизобутилен не способен к реакции вулканизации (сшивка макромолекул). В обычном состоянии полиизобутилен является аморфным полимером, который может кристаллизоваться при растяжении. Среднемассовая молекулярная масса 70000–225000. Растворяется в ароматических и алифатических хлорированных углеводородах, минеральных маслах. Набухает в диэтиловом эфире, в сложных эфирах, жирах, растительных маслах, не растворим в воде. Плотность 920 кг/м^3 , температура стеклования около $-70 \text{ }^\circ\text{C}$, теплостойкость по Мартенсу $65\text{--}80 \text{ }^\circ\text{C}$. Обладает очень низкой паро- и газопроницаемостью и хорошей водостойкостью.

Эластические свойства полиизобутилена сохраняются до -50°C , при дальнейшем понижении температуры он медленно теряет эластичность и становится хрупким. Полиизобутилен обладает высокой тепло- и светостойкостью, устойчив к действию кислорода и озона, большинства кислот, щелочей, водных растворов солей. Не стоек к ионизирующему излучению. При повышенной температуре легко окисляется азотной кислотой и другими окислителями. При температуре $110\text{--}130 \text{ }^\circ\text{C}$ кислород воздуха окисляет полимер, что сопровождается деструкцией макромолекул. Нагревание до $100 \text{ }^\circ\text{C}$ придает полиизобутилену пластичность, он легко формуется при $180\text{--}200 \text{ }^\circ\text{C}$, а при $300\text{--}400 \text{ }^\circ\text{C}$ разлагается с образованием маслянистых и газообразных продуктов.

Ценным свойством этого полимера является его способность к наполнению, содержание наполнителя может быть достаточно боль-

шим (до 90 %). Введение активных наполнителей (технический углерод, графит, тальк) увеличивает прочность и жесткость композиций, уменьшает текучесть, но при этом снижает стойкость полимера к свету и атмосферному кислороду. Полиизобутилен совмещается с натуральными и синтетическими каучуками, пластиками и синтетическими смолами. Технологические свойства значительно улучшаются при введении наполнителей и повышении температуры переработки.

Перерабатывают полиизобутилен на обычном оборудовании резиновой промышленности (вальцы, кalandры, экструдеры, прессы) при 140–200 °С, при этом его молекулярная масса почти не изменяется.

Полиизобутилен применяют для изготовления электроизоляции, антикоррозионных покрытий химической аппаратуры и трубопроводов, для приготовления клеев в производстве искусственного меха и замши, в производстве водостойких тканей, герметизирующих составов. Полиизобутилен в виде листов и пленок применяют в качестве хорошего гидроизоляционного материала.

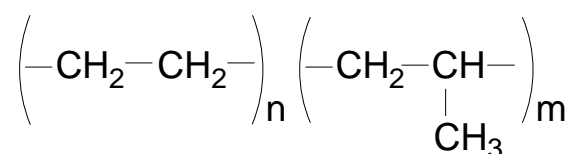
Низкомолекулярный полиизобутилен (олигомер), представляющий собой смесь олигомеров на основе изобутиленов, применяется широко в производстве кровельных и гидроизоляционных битумно-полимерных материалов, в производстве клеев различного назначения и герметизирующих материалов (строительных мастик, самоклеящихся лент, шнуров), в качестве сырья для получения присадок к смазочным маслам, в качестве кабельных, электроизоляционных и компрессорных масел, основы синтетического масла для торцовых уплотнений в производстве полиэтилена высокого давления.

4. ПОЛУЧЕНИЕ, СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ СОПОЛИМЕРОВ ЭТИЛЕНА С ДРУГИМИ МОНОМЕРАМИ

Этилен образует сополимеры с большинством ненасыщенных соединений. Сополимеризацией этилена с одним или несколькими мономерами образуются статистические или блоксополимеры. При прививке одного или нескольких мономеров на макромолекулы полиэтилена или этилена на макромолекулы других полимеров получают привитые сополимеры. Сополимеры этилена синтезируют с целью модификации свойств полиэтилена, например, для улучшения перерабатываемости, улучшения физико-механических свойств, повышения теплостойкости, адгезии, растворимости и других свойств.

Наибольшее применение в технике нашли сополимеры этилена с пропиленом, винилацетатом, с эфирами акриловой кислоты, с ненасыщенными карбоновыми кислотами, с бутиленом (бутен-1, α -бутиленом).

Сополимеры этилена с пропиленом (СЭП)



получают в присутствии металлоорганических катализаторов в условиях, аналогичных получению полиэтилена при низком давлении (в жидкой фазе).

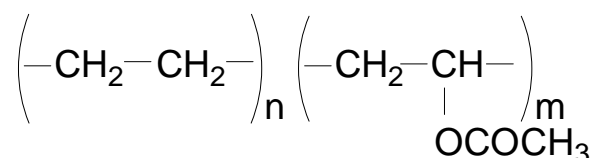
Для производства твердых сополимеров применяют смеси с небольшим содержанием пропилена (обычно 3–10 об.%). Такие сополимеры имеют кристаллическую структуру и обладают ценными техническими свойствами. При более высоком содержании пропилено-

вого компонента в сополимере (свыше 20 %) значительно ухудшается механическая прочность получаемого материала. С увеличением содержания пропилена более 30 % образуются аморфные каучукоподобные продукты.

СЭП находят применение в кабельной промышленности и для изготовления изделий литьем под давлением, экструзией и методом выдувного формования (бутыли, флаконы, канистры, трубы, покрытия по металлу и др.).

Сополимеры этилена с пропиленом имеют более высокие значения молекулярной массы, чем полиэтилены высокого, среднего и низкого давления, молекулярная масса СЭП составляет 100 тыс.–300 тыс., плотность сополимера 930–945 кг/м³, степень кристалличности 55–75 %, температура плавления 120–125 °С, морозостойкость –70 °С, водопоглощение 0,01 %.

Сополимеры этилена с винилацетатом



получают радикальной сополимеризацией этилена с винилацетатом (ВА). Метод получения аналогичен производству ПЭНП при высоком давлении. Торговое название сополимера с винилацетатом – *сэвилен*. Промышленные марки сэвилена содержат от 2 до 30 % винилацетата и имеют молекулярную массу от 30 тыс. до 50 тыс. Этот сополимер представляет собой прозрачный, эластичный, конструкционный материал общетехнического назначения с высокой адгезией к металлам. По своим свойствам сополимеры этилена с винилацетатом прибли-

жаются к свойствам пластика поливинилхлорида и каучуков.

Сополимеры являются нетоксичными, устойчивыми к старению и стабильными при переработке. По сравнению с ПЭНП они имеют более высокое относительное удлинение при разрыве и эластичность, особенно при низких температурах. С увеличением содержания винилацетата в сополимере уменьшается разрушающее напряжение при растяжении, твердость, теплостойкость, но возрастают плотность, прозрачность, относительное удлинение при разрыве, адгезионные свойства. Сэвилен хорошо растворяется в кетонах, ароматических и хлорированных углеводородах.

Сэвилен, содержащий 5–15 % ВА, используется для изготовления листов и труб, пленок, медицинских и фармацевтических товаров. При содержании ВА более 28% сополимер приобретает хорошую адгезию ко многим материалам, легко совмещается с различными полимерами, натуральными и синтетическими каучуками, твердыми парафинами, пластификаторами. Хорошая совместимость сэвилена с канифолью и ее эфирами, природными и синтетическими политерпенами позволяет применять его в качестве клеев (в виде расплава или в виде раствора) в полиграфической и обувной промышленности, для покрытия бумаги и картона, тканей, фольги, стальных труб. Сополимер может использоваться в качестве адгезива при получении многослойных пленок и изделий.

Сэвилен, содержащий 45–60 % ВА, является каучукоподобным,

мягким и клейким. Сэвилен перерабатывается методами экструзии, литья под давлением, экструзионно-выдувным формованием при температурах более низких, чем полиэтилен.

Свойства некоторых базовых марок сэвилена приведены в табл. 8.

Таблица 8

Свойства базовых марок сэвилена

Показатель	М а р к а			
	10104–007	12307–012	10405–020	10707–090
Плотность, кг/м ³	925	926	928	940
Массовая доля ВА, %	3–5	5–7	7–10	16–20
Показатель текучести расплава при 190°C и массе груза 2,16 кг, г/10 мин	0,49–0,91	0,9–1,5	1,5–2,5	6,75–11,25
Разрушающее напряжение при растяжении, МПа	13,7	12,7	12,2	9,3
Относительное удлинение при разрыве, %	700	700	700	750
Температура размягчения по Вика, °С	98–94	95–90	90–85	75–70
Температура хрупкости, °С	–110 ÷ –100	–100 ÷ –90	–95 ÷ –85	–85 ÷ –75

Приведенные в табл. 8 данные показывают, что с увеличением содержания винилацетата в сополимере возрастают плотность сополимера, показатель текучести расплава.

Сополимеры этилена с эфирами акриловой кислоты

Эти сополимеры представляют собой прозрачные продукты, которые перерабатываются в изделия методами литья под давлением, экструзией и выдуванием. В эти сополимеры можно вводить наполнители (асбест, карбонат кальция и др.) в количествах до 30%, при наполнении не происходит возрастания хрупкости.

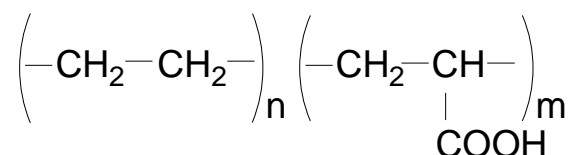
Свойства сополимеров зависят от состава и условий синтеза. Из них можно изготавливать игрушки, хозяйственно-бытовые изделия, детали приборов, щиты для реакторов, защищающих от проникновения нейтронов, а также упаковочные материалы.

Сополимеры этилена с ненасыщенными карбоновыми кислотами

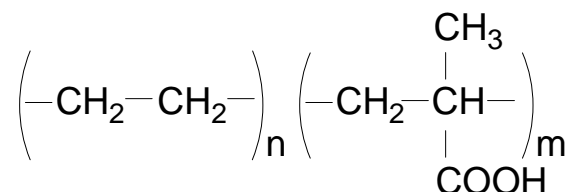
Сополимеризацией этилена с акриловой, метакриловой, малеиновой или фумаровой кислотами, а также с моноэфирами двухосновных органических кислот при повышенном давлении (5–300 МПа) в реакторе с мешалкой при температуре 150–300 °С в присутствии инициаторов радикального типа получают сополимеры, содержащие до 50 % второго компонента и обладающие рядом специфических свойств. Сополимеры этилена с ненасыщенными кислотами имеют улучшенную адгезию к различным металлическим и неметаллическим материалам. Однако их прочностные свойства и температура плавления ниже, чем у ПЭНП.

Свойства сополимеров определяются содержанием кислотных элементарных звеньев и разветвленностью цепи. При увеличении доли кислотного сомономера повышается жесткость сополимера, стойкость к растрескиванию, адгезионная прочность при контакте с фольгой, бумагой, стеклом, алюминием и другими металлами.

Большое применение находят сополимеры акриловой



и метакриловой кислот



Уже небольшое количество введенной метакриловой кислоты (5–10 %) или другого карбоксилсодержащего мономера в полиэтилен придает ему прозрачность, повышенную стойкость к растрескиванию и прочность при растяжении по сравнению с ПЭНП, более высокую проницаемость к парам воды и кислороду.

Сополимеры этилена с метакриловой кислотой (90:10) имеют разрушающее напряжение при растяжении 30–35 МПа, что значительно превышает аналогичный показатель для ПЭНП. Из этих сополимеров изготавливают пленки, трубы, волокна, различные изделия методами экструзии и литья под давлением, применяют эти сополимеры для покрытий по бумаге, металлам и тканям.

Для пищевой упаковки используют сополимеры, содержащие до 20% остатков метакриловой и до 10% остатков акриловой кислот.

Сополимеры с высоким содержанием кислотных элементарных звеньев используют для производства клеев и липкой ленты.

В приложении 2 приведены физико-механические свойства полиолефинов и свойства некоторых базовых марок полиэтилена низкой плотности и композиции полиэтилена высокой плотности.

5. ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ПОЛИОЛЕФИНОВ

Производство полиэтилена и других полиолефинов относится к категории пожароопасных и взрывоопасных (категория А), так как при получении полиолефинов применяются горючие и взрывоопасные вещества: газы (этилен, пропилен, изобутилен), жидкости (гептан, бензин, изопропиловый спирт и др.), различные пероксиды (пероксиды лаурила, *трет*-бутила и др.), алюмоорганические соединения (триэтил- и триизобутилалюминий, диэтилалюминийхлорид и др.). Мономеры (этилен, пропилен, изобутилен и др.) образуют с воздухом взрывчатые смеси. Концентрационные пределы воспламенения этилена составляют 3–32 об.% , пропилена 2,2–10,3 об.% . Мономеры обладают наркотическим действием. Предельно допустимые концентрации в воздухе этилена 50 мг/м³, пропилена 500 мг/м³. Температура самовоспламенения этилена 540 °С, пропилена 410 °С.

Производства рассчитаны на работу при повышенном или высоком давлении (0,15–300 МПа) и при нагревании компонентов от умеренных до высоких температур (50–280 °С). Особенно опасно производство полиэтилена высокого давления, поскольку оно связано с применением высоких давлений и высокой температуры. В связи с возможностью взрывного разложения этилена во время полимеризации реакторы оборудуют специальными предохранительными устройствами (мембранами) и устанавливают в специальных закрытых кабинах, оборудуют их автоблокирующими устройствами, облегчающими сброс газа в атмосферу при давлении, превышающем нор-

му. Управление процессом полностью автоматизировано, что обеспечивает постоянство технологических параметров процесса: температуры, давления, подачи этилена в реактор. При выгрузке горячего полиэтилена опасны ожоги, взрывы и загорания, происходящие при прорыве этилена, поэтому предусматривается сигнализация, срабатывающая при его появлении.

В производстве полиэтилена и полипропилена при низком давлении особую опасность представляют металлоорганические соединения, которые применяются в качестве катализаторов. Диэтилалюминийхлорид и триэтилалюминий при контакте с водой или кислородом взрываются и воспламеняются на воздухе. Даже их растворы при попадании на кожу человека вызывают сильные ожоги.

Триэтилалюминий токсичен, при вдыхании его пары действуют на легкие. Поэтому все операции с металлоорганическими соединениями проводят в среде органических растворителей (например, в бензине) и в атмосфере сухого азота, очищенного от кислорода.

Растворители (бензин, гептан, изопропиловый спирт и др.) также огне- и пожароопасны. Безопасные условия труда должны обеспечиваться проведением всех стадий технологического процесса в атмосфере сухого азота и дистанционным их управлением.

Порошкообразные полиолефины образуют с воздухом взрывоопасные смеси. При транспортировании порошкообразных полиолефинов происходит образование аэрозолей, что неизбежно приводит к появлению статического электричества и возможности искрообразования, что может вызвать локальные и общие взрывы. Поэтому транспортирование полиолефинов по трубопроводам производят в

атмосфере инертного газа (азота).

Все оборудование должно быть во взрывобезопасном исполнении; аппараты, трубопроводы и насосы заземляются. Производство оборудуется мощной (в том числе аварийной) вентиляцией, средствами пожаротушения и приборами газоанализа, оснащаются сигнализацией, оповещающей о любом нарушении режима работы, например, о прекращении снабжения паром, водой, воздухом. Пневматическая транспортировка порошков производится в заземленных трубопроводах в атмосфере азота.

В производстве полиолефинов предусматриваются мероприятия по защите окружающей среды и для предотвращения экологических нарушений. Для защиты окружающей среды все вентиляционные выбросы из производственных помещений, содержащие в основном предельные и непредельные углеводороды, а также кетоны, альдегиды, спирты и углекислый газ, должны подвергаться специальной очистке на специальных установках. При производстве ПЭВП (ПЭНД, ПЭСД) и полипропилена обезвреживание отходящих газов осуществляется методом каталитического окисления. При использовании меднохромового катализатора окисление происходит при температуре 350 °С, степень деструкции достигает 90 %.

Вода в производстве полиэтилена высокого давления используется главным образом в качестве теплоносителя и для охлаждения оборудования, поэтому химически загрязненных сточных вод практически не образуется. На 1 тонну полиэтилена низкой плотности (ПЭВД) затрачивается в среднем 100–180 м³ воды.

При синтезе полиэтилена высокой плотности (ПЭНД) и поли-

пропилена, происходящих при применении металлоорганических катализаторов, вода используется как для охлаждения аппаратуры, продуктов реакций, промежуточных теплоносителей, конденсатов (оборотная вода, 480 м³/т), так и для промывки полимера и приготовления раствора щелочи (деминерализованная вода или паровой конденсат). Химически загрязненные сточные воды образуются на стадиях отмывки полимера от его катализатора и его дезактивации.

Сточные воды от производства полиэтилена высокой плотности на различных катализаторах и полипропилена загрязнены спиртами, бензином, восками, ионами алюминия, ванадия и хрома. Сточные воды производства полипропилена предварительно очищают от изопропилового спирта ректификацией. Дальнейшая очистка кубового остатка сточных вод производства ПЭВП (или ПЭНД) связана с удалением ионов алюминия и ванадия. Максимальная концентрация этих веществ в сточной воде перед сбросом на биоочистку 5 мг/л, а для воды водоемов 0,05 мг/л алюминия и 0,1 мг/л ванадия.

Очистка сточных вод от алюминатов и ванадатов связана с нейтрализацией 10 % раствором серной кислоты в коагуляторе. Выпавшие из раствора рыхлые хлопья $Al(OH)_3$ и V_2O_5 увлекают в осадок взвешенные вещества и частично сорбируют по своей поверхности растворенные в сточной воде органические вещества в отстойнике. В целях укрупнения и уплотнения хлопьев осадка в скоагулированный сток вводят 0,2 % раствор полиакриламида и направляют в реактор для известкования, в котором при перемешивании обрабатывают известковым молоком до pH 12, а затем подают в карбонизатор, где нейтрализуют до pH 7–7,5 пропусканьем реагентного газа, который

содержит углекислый газ. Затем образующийся осадок хорошо обезвоживается на фильтре-прессе до влажности 65–70 %. Объем пресс-шлама составляет менее 3 % от объема исходной сточной воды, его зольность 83 %. Степень очистки сточных вод от катионов алюминия и ванадия 98,9–99,9 %, от взвешенных веществ 85–90 %.

Осветленная сточная вода направляется на окончательную биологическую очистку, при которой достигается безреагентное разложение чуждых природной воде химических соединений. Образующиеся при этом живые клетки микроорганизмов и продукты их жизнедеятельности (двуокись углерода и др.), как правило, безвредны и даже полезны, так как являются источником необходимых почве питательных веществ.

При поступлении на биоочистку вода должна иметь следующие химико-технологические показатели:

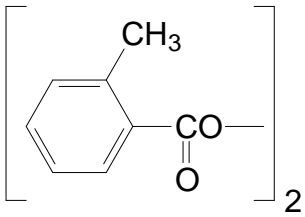
рН	6,5–8,5
Концентрация солей, не более	10 г/л
Содержание механических примесей, не более	150 мг/л
Температура	6–30 °С

Биологическая очистка сточных вод может осуществляться в аэробных (при концентрации растворенного кислорода 1–2 мг/л), анаэробных (в отсутствие в воде кислорода) условиях и с использованием химически связанного кислорода. Процесс очистки чаще проводят в аэротенках, биофильтрах, биовосстановителях, окислительных каналах и биологических прудах. Биологическая очистка сточных вод является наиболее дешевым и универсальным методом.

Инициаторы радикальной полимеризации олефинов

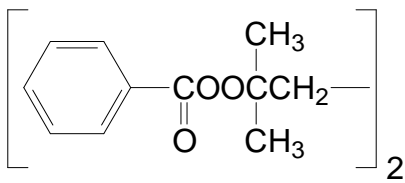
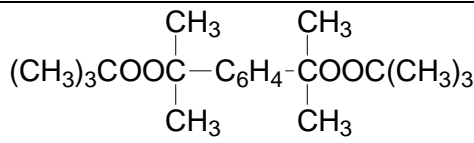
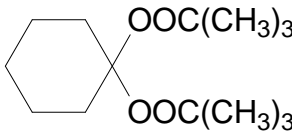
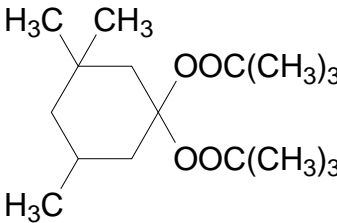
Химическое название	Формула	Температура, °С			Энергия активации термического распада, кДж/моль
		$\tau_{1/2}=1$ мин	$\tau_{1/2}=1$ ч	$\tau_{1/2}=10$ ч	
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>
Ди(2-этокси-этил)пероксидикарбонат		92	–	43	114
Дипропилпероксидикарбонат		93	–	40,5	116
Ди(метокси-изопропил)-пероксидикарбонат		97	–	43	122
Диизопропилпероксидикарбонат		94	61	45	125
Ди(4-трет-бутилциклогексил)-пероксидикарбонат		93	59	43	128

Продолжение таблицы

1	2	3	4	5	6
Ди(2-этилгексил)пероксидикарбонат	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CHCH}_2\text{OCO—} \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5 \quad \text{O} \end{array} \right]_2$	93	59	43	128
Изобутирилпероксид	$\left[\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2\text{CHCO—} \\ \\ \text{O} \end{array} \right]_2$	89	—	32	105
Дисукцинилпероксид	$\left[\begin{array}{c} \text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{CO—} \\ \quad \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array} \right]_2$	131	—	66	113
Диоктаноилпероксид	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CO—} \\ \\ \text{O} \end{array} \right]_2$	115	79	62	124
Дипропионилпероксид	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO—} \\ \\ \text{O} \end{array} \right]_2$	121	99	83	126
Ди(<i>o</i> -метилбензоил)пероксид		114	76	58	126
Дидеканоилпероксид	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{CO—} \\ \\ \text{O} \end{array} \right]_2$	116	95	79	126
Дилауроилпероксид	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CO—} \\ \\ \text{O} \end{array} \right]_2$	116	79	61	127

Продолжение таблицы

1	2	3	4	5	6
Ди(3,5,5-триметилгексаноил)-пероксид	$\left[\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\text{CHCH}_2\text{CO—} \\ \quad \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \quad \quad \text{O} \end{array} \right]_2$	115	78	—	127
Диацетилпероксид	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CO—} \\ \\ \text{O} \end{array} \right]_2$	123	—	68	131
<i>трет</i> -Бутил-пероксипивалат	$(\text{CH}_3)_3\text{COOC} \begin{array}{c} \text{C}(\text{CH}_3)_3 \\ \\ \text{O} \end{array}$	112	74	56	118
<i>трет</i> -Бутил-перокси-2-этилгексаноат	$(\text{CH}_3)_3\text{COOC} \begin{array}{c} \text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{O} \quad \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	133	93	74	126
<i>трет</i> -Бутил-пероксидиэтилацетат	$(\text{CH}_3)_3\text{COOC} \begin{array}{c} \text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \\ \\ \text{O} \end{array}$	135	94	75	—
<i>трет</i> -Бутил-пероксиизобутират	$(\text{CH}_3)_3\text{COOC} \begin{array}{c} \text{CH}(\text{CH}_3)_2 \\ \\ \text{O} \end{array}$	132	96	78	132
<i>трет</i> -Бутил-перокси-3,5,5-триметилгексаноат	$(\text{CH}_3)_3\text{COOC} \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3 \\ \quad \\ \text{O} \quad \text{CH}_3 \end{array}$	159	119	100	139
<i>трет</i> -Бутил-пероксибензоат	$(\text{CH}_3)_3\text{COOC} \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{O} \end{array}$	169	126	105	149
<i>трет</i> -Бутил-пероксиацетат	$(\text{CH}_3)_3\text{COOC} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{O} \end{array}$	163	122	103	149

1	2	3	4	5	6
2,5-Диметил-2,5-ди(бензоилперокси)гексан		162	118	100	149
Ди- <i>трет</i> -бутилпероксид	$[(\text{CH}_3)_3\text{CO}]_2$	193	148	126	156
<i>трет</i> -Бутилкумил-пероксид	$(\text{CH}_3)_3\text{COOC}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5$	184	141	121	160
Дикумилпероксид	$[\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_2$	179	137	117	170
Ди(<i>трет</i> -бутилперокси-изопропил)-бензол (смесь <i>мета</i> - и <i>пара</i> -изомеров)		184	141	121	—
1,1-Ди- <i>трет</i> -бутилпероксициклогексан		156	116	97	131
1,1-Ди- <i>трет</i> -бутилперокси-3,3,5-триметил-циклогексан		152	114	95	139
2,2-Ди- <i>трет</i> -бутилпероксибутан	$(\text{CH}_3)_3\text{COOCOC}(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{H}_5$	162	121	102	151

$\tau_{1/2}$ – период полураспада.

Физико-механические свойства полиолефинов

Свойства	ПЭВД	ПЭСД	ПЭНД	ПП	СЭП	ПБ
1	2	3	4	5	6	7
Молекулярная масса $M \cdot 10^{-4}$	1,9–4,8	4–7	7–35	8–20	10–30	20–30
Разветвленность, число CH_3 -групп на 1000 атомов С	20–30	1,5–2,5	3–7	–	–	–
Плотность, $кг/м^3$	918–935	960–970	945–955	890–910	930–945	910
Степень кристалличности, %	55–65	85–95	75–85	80–95	55–75	50–55
Показатель текучести расплава, г/10 мин	0,2–200	0,1–10	0,1–12	0,7–7,0	0,05–6,0	–
Разрушающее напряжение, МПа: при растяжении при изгибе	12–16 12–17	25–38 25–40	22–32 20–35	28–40 90–120	22–32 17–20	25–30 –
Относительное удлинение при разрыве, %	150–600	200–800	400–800	150–600	600–900	300–360
Ударная вязкость, $кДж/м^2$	Образец не ломается			80	Образец не ломается	
Твердость по Бринеллю, МПа	15–25	55–65	45–60	60–65	40–50	–
Водопоглощение, %	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01

Окончание табл. 1

1	2	3	4	5	6	7
Температура размягчения по Вика, °С	–	–	–	145–150	–	113–115
Температура плавления, °С	105–115	130–135	125–130	160–170	120–125	124–126
Морозостойкость, °С	–70	–70	–70	–10 ÷ –15	–70	–25
Удельная теплоемкость, кДж/(кг·К)	2,09–2,85	2,3–2,7	2,3–2,7	1,87–2,09	1,87–2,4	2,09
Коэффициент теплопроводности, Вт/(м·К)	0,20–0,33	0,22–0,35	0,22–0,35	0,13–0,22	0,20–0,25	0,18–0,22
Коэффициент термического расширения от 0 до 100, 1/°С: линейный $\alpha \cdot 10^4$ объемный $\beta \cdot 10^4$	2,2–5,5 6,7–16,5	– –	2,5–4 6,5–17	0,7–1,1 4,8–6,0	– –	– –
Диэлектрическая проницаемость при 10^6 Гц	2,2–2,3	2,2–2,3	2,2–2,4	2,1–2,3	2,2–2,3	2,2–2,5
Тангенс угла диэлектрических потерь при 10^6 Гц	$2 \cdot 10^{-4}$ – $3 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$ – $3 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$ – $5 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$ – $5 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$ – $6 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$ – $7 \cdot 10^{-4}$
Удельное электрическое сопротивление: поверхностное, Ом объемное, Ом·м	$4 \cdot 10^{14}$ 10^{15}	$4 \cdot 10^{14}$ 10^{15}	$4 \cdot 10^{14}$ 10^{15}	– 10^{14} – 10^{15}	– 10^{15}	– 10^{16} – 10^{15}
Электрическая прочность, МВ/м	45–60	45–60	45–60	30–32	–	–

Таблица 2

Свойства некоторых базовых марок ПЭНП

Показатель	М а р к а		
	10204–003	10604–007	15503–004
Плотность, кг/м ³	923	923,5	919
Показатель текучести расплава при 190 °С и массе груза 2,16 кг, г/10 мин	0,3	0,7	0,4
Разрушающее напряжение при растяжении, МПа	14,7	14,2	13,7
Относительное удлинение при разрыве, %	600	550	600

Примечание. Назначение и метод переработки:

10204-003 – напорные трубы (экструзия);

10604-007 – профильно-погонажные изделия (экструзия);

15503-004 – фитинги (литье под давлением).

Таблица 3

Свойства некоторых композиций ПЭВП, получаемых газофазным методом

Показатель	М а р к а			
	273–81	273–79	277–73	276–75
Плотность, кг/м ³	951–956	957–964	958–964	966–971
Показатель текучести расплава при 190 °С и массе груза 5 кг, г/10 мин	0,40–0,65	0,30–0,50	17,0–25,0	2,6–3,2
Разрушающее напряжение при растяжении, МПа	24,5	24,3	17,7	23,5
Относительное удлинение при разрыве, %	700	700	10–200	550
Ударная вязкость образца с надрезом, кДж/м ²	10–12	12–15	2–3	5–6

Примечание. Назначение композиций и метод переработки:

273-81 – изоляция проводов и кабелей (экструзия);

273-79 – профильно-погонажные изделия (экструзия);

277-73 – изделия культурно-бытового назначения и крупногабаритные технические изделия (литье под давлением);

276-75 – малогабаритные технические изделия (литье под давлением).

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Иванчев, С. С. Радиальная полимеризация / С.С. Иванчев.– Л.: Химия, 1985.– 280 с.
2. Технология полимерных материалов: учеб. пособие / А.Ф. Николаев [и др.]; под общ. ред. В.К. Крыжановского.– СПб.: Профессия, 2008.– 544 с.
3. Уайт, Дж. Л. Полиэтилен, полипропилен и другие полиолефины / Дж.Л. Уайт, Д.Д. Чой; пер. с англ. яз.; под ред. Е.С. Цобкало.– СПб.: Профессия, 2007.– 256 с.
4. Технология пластических масс / С.В. Виноградова [и др.]; под ред. В.В. Коршака. – 3-е изд.– М.: Химия, 1985. – 560 с.
5. Полиэтилен высокого давления. Научно-технические основы промышленного синтеза / А.В. Поляков [и др.]. – Л.: Химия, 1988.– 200 с.
6. Макаров, В. Г. Промышленные термопласты:Справочник / В.Г. Макаров, В.Б. Коптенармусов. – М.: АНО Химия; КолосС, 2003.– 208 с.
7. Полиэтилен низкого давления: научно-технические основы промышленного синтеза / З.В. Архипова [и др.].– Л.: Химия, 1980.– 240 с.: ил.
8. Машковский, П. Е. Радиальные стадии в реакциях комплексных металлоорганических и металлоценовых катализаторов и их роль в полимеризации / П.Е. Машковский. – Черногловка: ИПХФ РАН, 2003.– 152 с.

9. Полиэтилен среднего давления / под ред. С.В. Щуцкого. – М.; Л.: Химия, 1965.– 90 с.
10. Киреев, В. В. Высокомолекулярные соединения: учеб. для вузов по спец. «Хим. технол. высокомолекуляр. соединений» / В.В. Киреев.– М.: Высш. шк., 1992.– 512 с.
11. Ашкина, О. Новый полиэтилен Татарстана / Ольга Ашкина // The Chemical Journal (химический журнал). – 2009. – № 3. – С. 28–32.
12. Сополимеры этилена: методические указания /сост. А.Б. Корженевский; Иван. гос. хим.-технол. ун-т – Иваново, 2003. – 24 с.
13. Кузнецов, Е. В. Альбом технологических схем производства полимеров и пластмасс на их основе / Е.В. Кузнецов, И.П. Прохорова. – М.: Химия, 1969. – 76 с.
14. Сутягин, В. М. Основы проектирования и оборудование производств полимеров: учебное пособие / В.М. Сутягин. – Томск: ТПУ, 2005. – 392 с.
15. Производство изделий из полимерных материалов: учеб. пособие / В.К. Крыжановский [и др.]; под общ. ред. В.К. Крыжановского.– СПб.: Профессия, 2004.– 464 с.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПОДГОТОВКИ

1. Почему полиолефины являются крупнотоннажными полимерами и занимают первое место по объему производства среди полимеров в России и в мире?
2. Какие полимеры относят к группе полиолефинов?
3. Какая реакция лежит в основе получения полиолефинов?
4. Основные закономерности реакции полимеризации олефинов?
5. Какими способами получают полиэтилен в промышленности?
6. Что является сырьем для производства полиэтилена высокого давления?
7. Что является источником сырья для полиэтилена низкого давления?
8. По каким механизмам может происходить полимеризация этилена?
9. Механизм радикальной полимеризации этилена
10. Почему для получения высокомолекулярного полиэтилена в условиях радикальной полимеризации необходима высокая степень чистоты этилена?
11. Почему теплота полимеризации этилена выше, чем у многих других мономеров?
12. Основные закономерности полимеризации этилена при высоком давлении.
13. Способы проведения полимеризации этилена при высоком давлении.
14. По какому механизму протекает полимеризация при высоком давлении?
15. От каких факторов зависит выбор инициатора при радикальной

- полимеризации этилена?
16. Что является инициатором реакции полимеризации этилена в трубчатом реакторе?
 17. Напишите уравнения химических реакций, протекающих при полимеризации этилена при высоком давлении в трубчатом реакторе.
 18. Что из себя представляет трубчатый реактор?
 19. Основные стадии технологического процесса получения ПЭ в трубчатом реакторе, технологические параметры (давление, температура, концентрация инициатора).
 20. Почему при полимеризации этилена в трубчатом реакторе проводится дополнительный ввод этилена и инициатора в различные зоны по длине реактора?
 21. В каком трубчатом реакторе: однозонном или многозонном, выше степень конверсии этилена в полиэтилен?
 22. За счет чего происходит разделение полиэтилена и непрореагировавшего этилена в трубчатом реакторе?
 23. В каком виде отправляют потребителю ПЭВД, полученный в трубчатом реакторе?
 24. Основные стадии технологического процесса получения полиэтилена в реакторе-автоклаве.
 25. Напишите уравнения химических реакций, протекающих при полимеризации этилена при высоком давлении в реакторе-автоклаве.
 26. Есть ли различия в механизме полимеризации этилена в трубчатом реакторе и реакторе-автоклаве?
 27. Почему не применяется кислород для инициирования полимеризации в автоклавных реакторах?

28. Почему при полимеризации этилена в реакторе-автоклаве используют разбавленные растворы инициаторов в парафиновых маслах?
29. Целесообразно ли применение смеси инициаторов при полимеризации этилена в реакторе-автоклаве?
30. Что является регулятором молекулярной массы в производстве полиэтилена низкой плотности?
31. В результате каких реакций образуются длинноцепочечные и короткие разветвления полиэтилена?
32. Почему полиэтилен, получаемый в трубчатом реакторе, имеет более широкое молекулярно-массовое распределение по сравнению с полиэтиленом, синтезируемым в реакторе-автоклаве?
33. Какие факторы обуславливают большой марочный ассортимент выпускаемого полиэтилена?
34. Сравнительная оценка способа получения ПЭ в трубчатом реакторе и реакторе-автоклаве.
35. Как будет влиять повышение давления на скорость полимеризации и свойства полиэтилена, получаемого при высоком давлении?
36. Какое влияние будет оказывать повышение температуры на скорость полимеризации и свойства полиэтилена, получаемого при высоком давлении?
37. Какова роль реакции передачи цепи при полимеризации этилена при высоком давлении? Как влияет этот процесс на свойства получаемого полимера?
38. Какова полная степень конверсии этилена в производстве ПЭВД?
39. Что можно изготовить из ПЭВД?

40. Способы проведения полимеризации этилена при низком давлении.
41. Основные отличия полимеризации этилена при высоком и низком давлении.
42. Как влияет способ проведения полимеризации на свойства получаемого полиэтилена?
43. По какому признаку можно отличить ПЭВД от ПЭНД?
44. Основные стадии и параметры технологического процесса полимеризации этилена при низком давлении в газовой фазе.
45. Какие катализаторы используются при полимеризации этилена в газовой фазе?
46. Основные стадии и параметры технологического процесса полимеризации этилена при низком давлении в среде органического растворителя.
47. Какие катализаторы применяют при полимеризации этилена при низком давлении в среде органического растворителя?
48. Что такое катализаторы Циглера-Натта?
49. Какие условия необходимо соблюдать при получении ПЭВП жидкофазным методом, чтобы не допустить разрушения каталитического комплекса на стадии полимеризации?
50. Какую роль выполняют сомомеры (пропилен, бутен-1, гексен-1 и др.), применяемые при полимеризации этилена при низком давлении?
51. От каких факторов зависит молекулярная масса полиэтилена, получаемого на каталитических системах при низком давлении?
52. Какие растворители можно использовать для полимеризации этилена при низком давлении?
53. Какую функцию при производстве ПЭНД выполняет диэтила-

- люминий хлорид?
54. За счет чего отводится теплота реакции полимеризации из автоклава при производстве ПЭНД в жидкой фазе?
 55. С какой целью применяют водород при полимеризации этилена при низком давлении?
 56. Какую функцию в производстве ПЭНД выполняет бензин?
 57. Какие растворители можно применять для удаления катализатора при получении ПЭ при низком давлении в среде органических растворителей?
 58. Что используется для разрушения каталитического комплекса при получении этилена низкого давления?
 59. От каких факторов зависит остаточное содержание катализатора в полимере?
 60. Какой показатель определяет остаточное содержание катализатора в полимере?
 61. Сравнительная характеристика процессов получения ПЭ при низком давлении.
 62. Получение ПЭ при среднем давлении, условия проведения.
 63. Какие требования предъявляются к растворителю, используемому при полимеризации этилена при среднем давлении?
 64. От каких факторов зависит активность катализатора при получении полиэтилена при среднем давлении?
 65. Какую функцию в производстве полиэтилена среднего давления выполняют оксиды металлов переменной валентности?
 66. Какую функцию при производстве ПЭНД выполняет изопропиловый спирт?
 67. В каком виде получается полиэтилен низкого давления в реакторе-полимеризаторе?

68. Основные особенности проведения газофазной полимеризации этилена по технологии Spherilene.
69. Какими путями можно регулировать степень кристалличности и плотность полиэтилена?
70. Чем определяются химические свойства ПЭНД?
71. Исходное сырье для получения полипропилена. Структура образующегося полипропилена.
72. Какие полимеры называются изотактическими?
73. От чего зависит доля изотактической части полипропилена?
74. Как можно повысить стереорегулярность полипропилена?
75. Катализаторы, применяемые при получении синдиотактического и изотактического полипропилена.
76. Условия получения полипропилена при низком давлении.
77. Механизм стереоспецифической полимеризации пропилена.
78. Получение полипропилена на высокоактивном катализаторе. Основные стадии и технологические параметры.
79. Сравнительная характеристика способов получения полипропилена.
80. Каким образом удаляется непрореагировавший пропилен из реакционной массы?
81. Свойства и применение полипропилена.
82. В чем отличие свойств атактического полипропилена от изотактического?
83. Что используется для регулирования плотности и других свойств полипропилена?
84. В чем основные различия в свойствах полиэтилена и полипропилена?

85. Сырье для получения высокомолекулярного полиизобутилена (мономер, катализаторы, сокатализаторы и др.).
86. Какие соединения могут быть сокатализаторами при катионной полимеризации изобутилена?
87. Какую роль выполняет сокатализатор при полимеризации изобутилена?
88. Основные стадии и параметры получения полиизобутилена.
89. Механизм полимеризации изобутилена в условиях катионной полимеризации.
90. Какую роль выполняет этилен при полимеризации изобутилена?
91. Свойства и применение полиизобутилена.
92. Сополимеры этилена с другими мономерами, основное сырье, состав сополимеров.
93. От каких факторов зависит состав сополимеров этилена?
94. Какими путями можно изменять свойства сополимеров этилена?
95. Покажите взаимосвязь между химическим строением и свойствами полиэтилена, полипропилена и полиизобутилена.
96. Техника безопасности при получении полиолефинов. Токсичность сырья, используемого при получении полиэтилена, полипропилена и полиизобутилена.
97. Регенерация растворителей, применяемых в производстве полиолефинов.
98. Требования к оборудованию, используемому в производстве полиолефинов.
99. Защита окружающей среды и очистка сточных вод в производстве полиолефинов.

ОГЛАВЛЕНИЕ

	Стр.
Введение	3
1 Полиэтилен	6
1.1. Полимеризация этилена	8
1.2. Сырье для получения этилена	10
1.3. Технология производства полиэтилена высокого давле- ния (ПЭВД)	12
1.3.1. Выбор инициатора радикальной полимеризации этилена	13
1.3.2. Производство полиэтилена высокого давления в трубчатом реакторе	19
1.3.3. Производство полиэтилена высокого давления в ре- акторе-автоклаве	25
1.4. Производство полиэтилена низкого давления (ПЭНД)	30
1.4.1. Катализаторы полимеризации этилена при низком давлении	30
1.4.2. Получение ПЭВП в среде органического раствори- теля при низком давлении	35
1.4.3. Получение ПЭВП в газовой фазе	41
1.5. Получение полиэтилена при среднем давлении (ПЭСД)	46
1.6. Газофазная полимеризация этилена по технологии Spherilene	53
1.7. Свойства и применение полиэтилена	56
2. Полипропилен	63

2.1. Исходное сырье для получения полипропилена, структура образующегося полимера	63
2.2. Производство полипропилена	67
2.3. Свойства и применение полипропилена	81
3. Полиизобутилен	85
3.1. Сырье для получения полиизобутилена	85
3.2. Технология получения полиизобутилена	89
3.3. Свойства и применение полиизобутилена	95
4. Получение, свойства и применение сополимеров этилена с другими мономерами	97
5. Техника безопасности при производстве полиолефинов	103
Приложение 1	108
Приложение 2	112
Список рекомендуемой для изучения литературы	115
Вопросы для самоподготовки	117

Учебное издание

Белокурова Анна Павловна

Агеева Татьяна Арсеньевна

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИОЛЕФИНОВ

Учебное пособие

Под редакцией член-корреспондента РАН О.И. Койфмана

Редактор О.А. Соловьева

Подписано в печать 10.05.2011. Формат 60x84 1/16. Бумага писчая.
Усл. печ. л. 7,44. Уч.-изд. Л. 8,26. Тираж 100 экз. Заказ 2645

Ивановский государственный
химико-технологический университет

Отпечатано на полиграфическом оборудовании
кафедры экономики и финансов ИГХТУ
153000, г. Иваново, пр. Ф.Энгельса, 7