# Технология производства сложных полиэфиров

# СЫРЬЕ

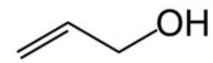
H<sub>3</sub>C

Ь

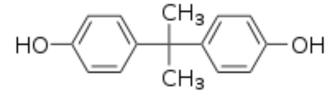
Диэтиленглико ЛЬ

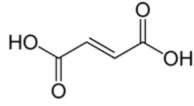
1,2-Пропиленгликоль

Дипропиленгликол Ь



Аллилопый

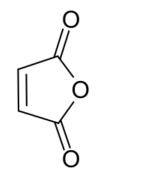




Глицери

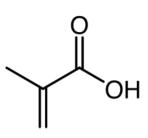
спирт

4,4'-Дигидроксидифенил-2пропан



Малеиновый ангидрид

Фумаровая кислота



Метакриловая кислота

Фталевый ангидрид

Терефталевая кислота

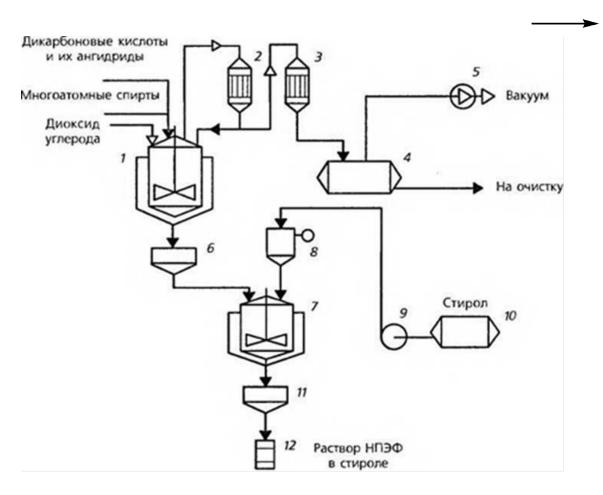


Схема производства полиэфирмалеинатов:

1 — реактор; 2,3 — холодильники; 4 — сборник конденсата; 5 — вакуумнасос; 6,11 — фильтр; 7 — смеситель; 8 — мерник-дозатор; 9 — насос; 10 — емкость для стирола; 12 — тара

HOO—COCH—CHCOOR'O—CORCOOR'O—CORCOOH + 2(m+n) H<sub>2</sub>O

Этиленгликоль (или другой многоатомный спирт) сливают в эмалированный или выполненный из нержавеющей стали реактор 1, снабженный мешалкой, рубашкой для обогревай охлаждения, обратным холодильником 2, и нагревают до 60-70 °C. Пропускают диоксид углерода или азот и постепенно при перемешивании загружают твердые кислоты и катализатор реакции. Температуру повышают до 160-210 °C и поддерживают ее в течение 6-30 ч в зависимости от синтезируемой марки НПЭФ. Выделяющаяся вода током газа уносится из сферы реакции и, пройдя холодильник 2, конденсируется в холодильнике 3 и собирается в сборнике конденсата 4. Вместе с парами воды газ частично уносит гликоль, который после охлаждения в холодильнике 2, где поддерживается температура выше 100 °C, сливается обратно в реактор 1.

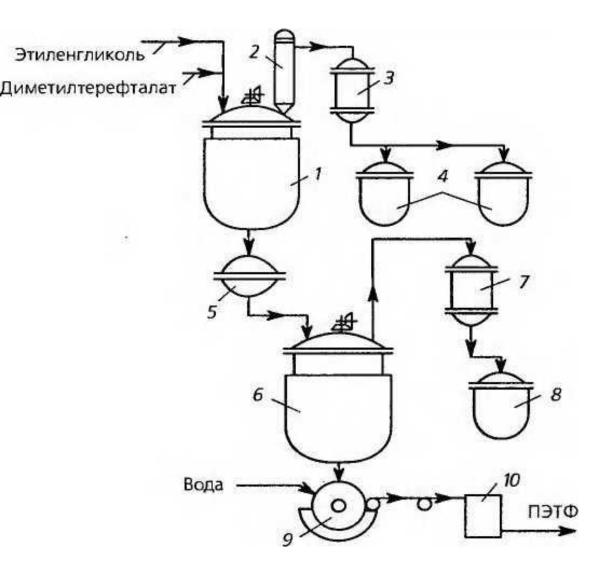
Обычно поликонденсацию заканчивают при кислотном числе реакционной смеси 20-45 мг КОН/г. Готовый НПЭФ, охлажденный до 70 °С, сливают в смеситель 7, куда предварительно подается мономер из емкости 10 в количестве 30-55 % от массы смолы.

Для предотвращения преждевременной сополимеризации в смесителе и при последующем хранении в композицию вводят 0,01-0,02 % гидрохинона. После 2-4-часового перемешивания и охлаждения однородную прозрачную смесь фильтруют на фильтре 11 и сливают в тару 12.

# Полиэтилентерефталат

переэтерификация

$$\begin{array}{c} \operatorname{CH_2OH} \\ \hookrightarrow \operatorname{HOCH_2CH_2OOC} - \\ & \longrightarrow \operatorname{COOCH_3} + 2 \stackrel{\operatorname{CH_2OH}}{|} \longrightarrow \\ \operatorname{CH_2OH} \\ \operatorname{поликонденсация} \\ n\operatorname{HOCH_2CH_2OOC} - \\ & \longrightarrow \operatorname{COOCH_2CH_2OH} \longrightarrow \\ \rightarrow \operatorname{HOCH_2CH_2OOC} - \\ & \longrightarrow \operatorname{COOCH_2CH_2OH} \longrightarrow \\ - \operatorname{OCH_2CH_2OH} + (n-1)\operatorname{HOCH_2CH_2OH} \end{array}$$



реактор нагретый ДО 140 загружают диметилтерефталат и раствор ацетата цинка в нагретом до 125 °C этиленгликоле. Переэтерификацию проводят в токе азота или углекислого газа при 200-230 °C в течение 4-6 ч. Реактор снабжен насадочной колонной 2, которая служит для разделения паров этиленгликоля и метилового спирта. Метиловый спирт из холодильника 3 собирается в приемник 4, а возгоняющийся диметилтерефталат смывается в колонне этиленгликолем с насадки и возвращается обратно в реактор. После отгонки метилового спирта температуру в реакторе повышают до 260—280 °C и отгоняют избыточный этиленгликоль. Расплавленный дигликольтерефталат сливают через металлический сетчатый фильтр 5 в реактор 6. После его загрузки в течение 0,5-1 ч создают вакуум (остаточное давление 267 Па). Поликонденсацию проводят при 280 °C в течение 3-5 ч до заданной Выделившийся получения расплава вязкости. этиленгликоль отгоняют, конденсируют в холодильнике 7 и собирают в приемник 8. Расплавленный ПЭТ сжатым азотом выдавливают из реактора через щелевое отверстие в виде пленки на барабан 9, помещенный в ванну с водой. Охлажденная пленка рубится на станке 10 и в виде крошки поступает на подсушку и упаковку.

Схема производства полиэтилептерефталата:

1,6 — реакторы; 2 — насадочная колонна; 3,7 — холодильники;

4,8— приемники; 5 — фильтр; 9 — охлаждаемый барабан; 10 — дробилка

# Поликарбонат

$$H \left[ -O - \left( -O - C - \right) - R - \left( -O - C - \right) \right]_{n}^{O} OH$$

### Способ фосгенирования

## Способ переэтерефикации

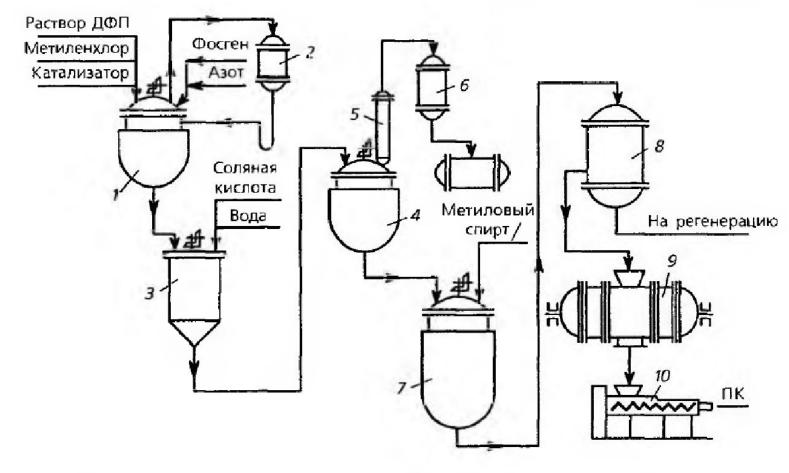


Схема производства поликарбоната периодическим методом: 1 — реактор; 2, 6 — холодильники; 3 — промыватель; 4 — аппарат для обезвоживания; 5 — насадочная колонна; 7 — осадитель; 8 — фильтр; 9 — сушилка; 10 — гранулятор

В реактор 1, снабженный лопастной мешалкой (8-12 об/с), загружают %-ный щелочной раствор метиленхлорид, катализатор (соль четвертичного аммониевого основания), а затем в перемешиваемую смесь при 20-25 °C вводят фосген. Поликонденсацию проводят в течение 7-8 ч в атмосфере азота или аргона, так как феноляты окисляются кислородом воздуха. Выделяющееся тепло реакции отводится при помощи холодной воды, подаваемой в рубашку реактора, и с испаряющимся метиленхлоридом, который после конденсации холодильнике 2 возвращается в реактор.

Полимер образования мере растворяется метиленхлориде. Вязкий 10 %-ный раствор поступает в промыватель 3, где при перемешивании нейтрализуется раствором соляной кислоты и разделяется на две фазы. Водную фазу, содержащую растворенный хлорид натрия, отделяют и сливают в линию сточных вод. Органическую фазу многократно промывают водой (водную фазу после каждой промывки отделяют) и подают на обезвоживание в аппарат 4. Пары воды проходят через насадочную колонну 5, конденсируются в холодильнике 6 и поступают в сборник воды. Раствор ПК подается в осадитель 7, в котором ПК осаждают метиловым спиртом или ацетоном. Из суспензии ПК отделяют на фильтре 8 и в виде порошка направляют в сушилку 9, а затем в гранулятор 10 для получения гранул. Гранулы либо бесцветные, либо имеют цвет до светлокоричневого. Смесь растворителя и осадителя поступает на регенерацию.

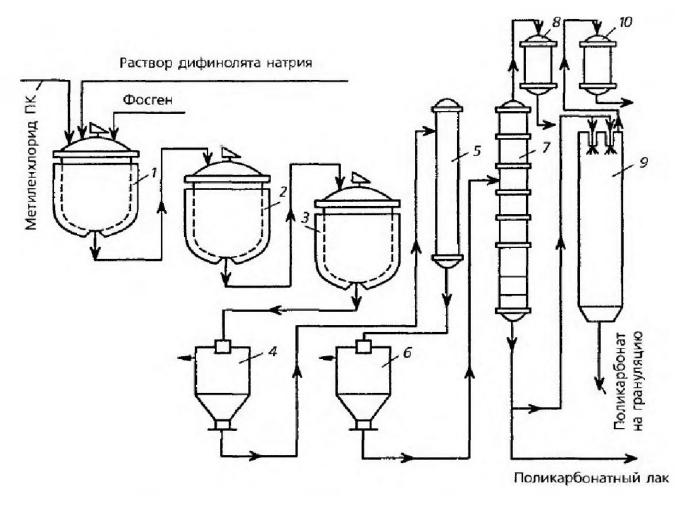


Схема производства поликарбоната непрерывным методом: 1,2,3 — реакторы; 4,6 — аппараты для разделения; 5 — экстракционная колонна; 7 — отгонная колонна; 8, 10 — холодильники; 9 — осадительная колонна

При непрерывном методе производства ПК все компоненты — водный раствор дифенолята натрия, получаемый растворением бисфенола водной щелочи, метиленхлорид и фосген — через дозаторы непрерывно первый реактор каскада реакторов. поступают перемешивание обеспечивает протекание реакции. Образующийся олигомер перетекает в реактор 2 и затем в реактор 3. Во всех реакторах температура поддерживается в пределах 25-30 °C. В реактор 3 для углубления процесса поликоиденсации и получения полимера высокой молекулярной массы (водный вводится катализатор раствор алкиларилхлорида аммония).

Реакционная смесь, состоящая из водной и органической фаз, поступает в аппарат 4 для непрерывного разделения. Водная фаза подается на очистку, а раствор ПК в метиленхлориде промывается водой в экстракционной колонне 5 и отделяется от воды в аппарате 6. Промытый раствор полимера проходит отгонную колонну 7 для отделения остатка воды в виде азеотропной смеси вода-метиленхлорид, пары которой охлаждаются в холодильнике 8 и поступают на разделение.

Обезвоженный раствор ПК в метиленхлориде после охлаждения в теплообменнике и фильтрования (фильтр на схеме не показан) поступает для слива в тару (при использовании в качестве лака при получении пленок и покрытий) или после подогрева до 130 °С под давление 6 МПа с помощью форсунки подается в осадительную колонну 9. В этой колонне вследствие снижения давления До атмосферного и испарения метиленхлорида ПК выделяется в виде порошка и осаждается в нижнюю часть колонны. Пары метиленхлорида поступают на конденсацию в холодильник 10, а порошок полимера — на грануляцию.

# Полиарилаты

### полиарилаты Д

полиарилат Ф-1

полиарилат Ф-2

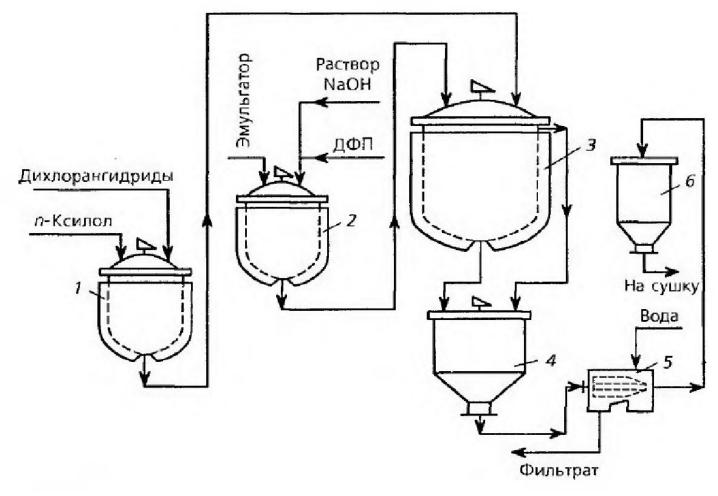


Схема производства полиарилатов периодическим методом 1— аппарат для приготовления раствора дихлорангидридов; 2— аппарат для приготовления раствора бисфепола; 3— реактор; 4— сборник суспензии; 5— центрифуга; 6— сборник влажного порошка

Межфазная поликонденсация протекает на границе раздела фаз, образующейся при сливании раствора дихлорангидрида дикарбоновой кислоты (или смеси дихлорангидридов разных дикарбоновых кислот) в органическом растворителе (раствор I) с водно-щелочным раствором двухатомного фенола (раствор II). В промышленности этот процесс осуществляют следующим образом. В аппарате 1 готовят раствор I из дихлорангидридов терефталевой и изофталевой кислот в п-ксилоле, а в аппарате 2 раствор II из ДФП, водного раствора едкого натра и эмульгатора. Профильтрованные растворы подают в реактор 3, где при 20-25 °C и перемешивании мешалкой в течение 20-40 мин происходит реакция поликонденсации, сопровождающаяся выделением полимера в виде порошка. Суспензию собирают в сборнике порошок полимера отделяют на центрифуге 5, многократно промывают его водой, переводят в сборник влажного порошка 6 и подают па сушку в сушилку с кипящим слоем. Высушенный мелкодисперсный порошок поступает на упаковку или на грануляцию.