

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 термодетформационные 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  $\text{HNO}_3$ ). 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  $1 \text{ г/см}^3$ ), 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, какого 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

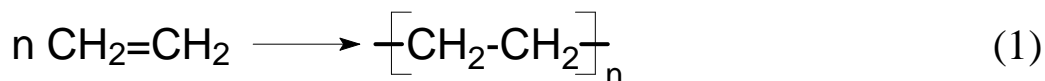
введена в эксплуатацию в 1939 году в Англии.

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  $\sigma$ -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°С** 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°С 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°С** 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 аппаратного 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  $-103,8^\circ\text{C}$ , температура плавления  $-169,2^\circ\text{C}$ . Плотность этилена при  $20^\circ\text{C}$  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),  $T_{\text{всп}}=136,1^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{самовоспл}} = 546^\circ\text{C}$ , взрывоопасная концентрация в воздухе – от 3 до 34 об.%, ПДК (предельно допустимая концентрация) в атмосферном воздухе  $3 \text{ мг/м}^3$ , в воздухе рабочей зоны  $100 \text{ мг/м}^3$ . Этилен устойчив до  $350^\circ\text{C}$ , выше этой температуры он разлагается на метан, ацетилен, водород и твер-