

POLIETERY

Do polieterów należą związki zawierające wiązanie eterowe w łańcuchu głównym makrocząsteczki. Najważniejszymi przedstawicielami tej klasy polimerów są produkty polimeryzacji aldehydów i tlenków organicznych. Do pierwszej grupy należą: poliformaldehyd, poliacetaldehyd itd. Do drugiej polimery α -tlenków (związki epoksy, oksirany) — politlenek etylenu, politlenek propylenu) a także polimery β -tlenków (oksetany) — poli-3,3-bis(chlorometylo)-oksacyklobutan.

Szerokie zastosowanie znalazł poliformaldehyd charakteryzujący się cennym zespołem własności. Poliformaldehyd wyróżnia się wysoką sztywnością konstrukcyjną, brakiem pełzania, dobrą odpornością na działanie czynników atmosferycznych, także w warunkach tropikalnych. Szczególnie ważnymi własnościami poliformaldehydu są: jego duża odporność na działanie cyklicznych obciążeń i wysoka wytrzymałość na zmęczenie, niezmiennosc własności przy znacznych wahanach wilgotności i temperatury, a także stabilność wymiarów wyrobów gotowych. Wszystkie te zalety spowodowały zastosowanie poliformaldehydu do produkcji kształtek wtryskowych przede wszystkim dla przemysłu motoryzacyjnego, instrumentów pomiarowych, elektronicznego i urządzeń łączności.

Polietry i ich kopolimery charakteryzują się dobrą rozpuszczalnością, adhezją i elastycznością. Stosuje się je jako substancje wyjściowe do produkcji poliuretanów, a także jako cenne substancje powierzchniowo czynne. Polimer oksacyklobutanu (penton) jest bardzo odporny na działanie wody i chemikaliów. Jego własności mechaniczne są podobne do własności poliamidów, polichlorku winylu, fluoroplastów. Otrzymuje się z niego kształtki za pomocą wtrysku, folie, pokrycia ochronne.

Poliformaldehyd

Rys historyczny

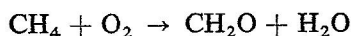
Produkty polimeryzacji formaldehydu znano już od dawna. Jeszcze w ubiegłym wieku otrzymał je A. M. Butlerow za pomocą stopniowego stę-

zania wodnych roztworów formaldehydu pod zmniejszonym ciśnieniem. Jednak tworzące się przy tym glikole polioksymetylenowe nie miały znaczenia jako polimery, a jedynie budziły zainteresowanie jako substancje do otrzymywania formaldehydu. Techniczne znaczenie znalazły polimery formaldehydu dopiero w połowie lat pięćdziesiątych, gdy stworzono podstawy wysokowydajnych procesów produkcji poliformaldehydu wielkocząsteczkowego o m.cz. powyżej 150 000. Później opracowano metody kopolimeryzacji formaldehydu z dioksolanem, a także syntezę polimeru z jego trimeru — trioksanu. W tym też czasie opracowano technologię otrzymywania pentonu i polimerycznych tlenków olefin.

Surowiec do otrzymywania poliformaldehydu

Formaldehyd jest gazem o ostrym drażniącym zapachu. Jego tt. wynosi -118°C , tw. $-19,2^{\circ}\text{C}$. Dobrze rozpuszcza się w wodzie, alkoholach, umiarkowanie w benzenie, eterze, chloroformie. Formaldehyd samorzutnie polimeryzuje podczas przechowywania; ślady wilgoci, kwasów, alkoholi i innych substancji polarnych przyspieszają ten proces. Dokładnie oczyszczony od tych zanieczyszczeń ciekły formaldehyd lub jego roztwór wodny udaje się przechowywać w temp. -80°C w ciągu kilku dni. Dlatego formaldehyd zwykle stosuje się w postaci wodnego roztworu — formaliny.

Formaldehyd otrzymuje się przez utlenianie metanolu tlenem powietrza w obecności katalizatora — srebra naniesionego na pumeks. Tworząca się przy tym mieszanina par i gazów zawiera formaldehyd, metanol, wodę, wodór, tlenek węgla i inne gazy, które pochłania się wodą. Roztwór zawiera do 40% wag. formaldehydu, 4—12% metanolu, kwas mrówkowy. Metanol stabilizuje ten roztwór, zapobiegając tworzeniu się polimerycznych hydratów. Przy zastosowaniu jako katalizatora tlenków żelaza i molibdenu otrzymuje się formaldehyd prawie bez metanolu. Interesująca jest metoda utleniania metanu do formaldehydu



Proces ten jednak komplikuje się z powodu utleniania tworzącego się formaldehydu do kwasu mrówkowego i całkowitego utleniania tego ostatniego

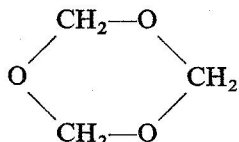


W roztworach wodnych formaldehyd znajduje się w postaci mono- i polimerohydratów $\text{HO}(\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ i hemiformalu $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$. Ilość wolnego formaldehydu w roztworze jest bardzo mała.

Formaldehyd otrzymuje się także przez pirolizę stałych małowczątkowych polimerów formaldehydu (paraformu, α -polioksymetyleny, trioksanu).

Trioksan

Poliformaldehyd można otrzymywać przez bezpośrednią polimeryzację trimeru formaldehydu — trioksanu



Trioksan jest krystalicznym produktem o tt. 61—62°C i tw. 114—115°C. Jest on odporny na działanie zasad, ale ulega hydrolizie pod wpływem kwasów nieorganicznych. Przy zawartości w nim wody w ilości mniejszej niż 1% polimeryzuje spontanicznie podczas topnienia i krzepnięcia.

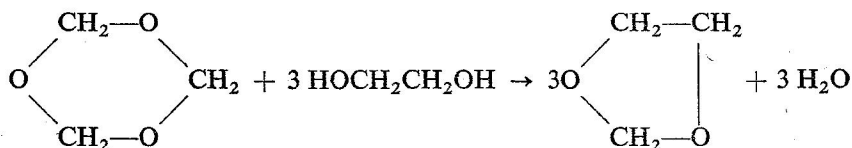
Obecnie w celu otrzymania trioksanu z formaliny technicznej usuwa się metanol pod ciśnieniem atmosferycznym w kolumnie rektyfikacyjnej (temperatura u góry kolumny 65°C, temperatura w kotle 113°C, stopień oroszenia 20). Pozostałość w kotle, będąca formaliną pozbawioną metanolu, przechodzi do kolumny do zateżania (temperatura 40—45°C, końcowe ciśnienie 5,32—6,65 kPa). W celu otrzymania trioksanu stężony 50—55-proc. pozbawiony metanolu roztwór formaldehydu ogrzewa się do temp. 100°C i kieruje do aparatu, w którym znajduje się kwas siarkowy (2% wag.) lub kationity. Reakcja zachodzi w temperaturze wrzenia mieszaniny. Pary zawierające do 14% wag. trioksanu, formaldehyd i wodę kieruje się do kolumny rektyfikacyjnej (temperatura u góry kolumny 91—93°C, temperatura w kotle 99—100°C, stopień oroszenia 0, ciśnienie atmosferyczne). Destylat o temp. 70°C poddaje się ekstrakcji benzenem. Poniżej podano warunki temperaturowe pracy ekstraktora

Na wejściu pogonu trioksanowego	50—55°C
Na wejściu benzenu	25—30°C
Na wyjściu ekstraktu	30—35°C

Ekstrakt zawierający 35% trioksanu kieruje się do kolumny rektyfikacyjnej (temperatura w kotle 105°C, temperatura u góry kolumny 80°C, stopień oroszenia 5—6, ciśnienie atmosferyczne). Benzen podczas ekstrakcji zanieczyszcza się metylalem tworzącym się przy syntezie trioksanu.

Dioksolan

Jednym z produktów nadającym się do stabilizacji poliformaldehydu jako dodatek kopolimeryzujący może być dioksolan — ciecz o t.w. 82,5°C. Dioksolan otrzymuje się z glikolu etylenowego i trioksanu w temp. 98—100°C w obecności kwasu siarkowego



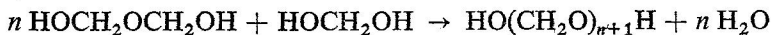
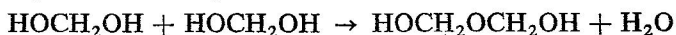
Proces prowadzi się w kolumnie destylacyjnej, z kotła której stale odpędza się szeroką frakcję i kieruje ją do rektyfikacji (temperatura na wejściu do kolumny 70°C, temperatura w kotle 90°C, stopień oroszenia 5).

Mieszaninę azeotropową dioksolan — woda wysala się 40-proc. ługiem. Wydzielający się przy tym surowy dioksolan przechodzi do rektyfikacji (temperatura u góry kolumny 70°C, temperatura kotła 80°C, stopień oroszenia 5), po której zawiera do 0,03% wilgoci.

Poliformaldehyd małowczątkowy (oligomeryczny)

Paraform jest mieszaniną glikoli polioksymetylenowych o stopniu polikondensacji 8—100, która zawiera 90—96% wag. formaldehydu (resztę stanowi woda). Główną część stanowi produkt o stopniu polikondensacji 8—12.

Paraform otrzymuje się przez odparowywanie pod zmniejszonym ciśnieniem stężonych wodnych roztworów formaldehydu do wytworzenia się stałej pozostałości w kotle. W miarę usuwania wody zwiększa się stopień polikondensacji



$$n = 8\text{—}100$$

Otrzymany produkt miele się i suszy. Paraform topi się w temp. 120—150°C z rozkładem; stopień krystaliczności bliski 100%.

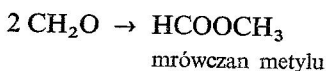
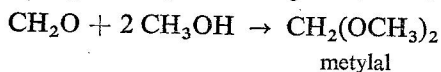
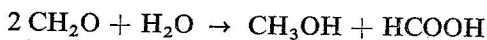
α -Polioksymetylen jest polimerem formaldehydu $\text{HO}(\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ (gdzie $n \geq 100$) zawierającym 99,3—99,7% wag. formaldehydu. Otrzymuje się go z pozbawionej metanolu 37-proc. formaliny wobec stężonego kwasu siarkowego (10:1) przy ciągłym chłodzeniu mieszaniny do temp. 0—10°C, przy czym wydziela się osad, ponieważ α -polioksymetylen źle rozpuszcza się w zimnej wodzie. α -Polioksymetylen można także otrzy-

mać przez dodatek zasady do pozbawionej metanolu stężonej formaliny. Stały produkt przemywa się wodą w celu usunięcia katalizatora i suszy pod zmniejszonym ciśnieniem. Temperatura topnienia polimeru wynosi 170—180°C z rozkładem.

Poliformaldehyd wielkocząsteczkowy

Najbardziej interesujący jest polioksymetylen o stopniu polimeryzacji wyższym niż 1000. Surowcem do jego otrzymywania jest formaldehyd o wysokim stopniu czystości, zawierający nie więcej niż 0,1% zanieczyszczeń (wody, kwasu mrówkowego, metanolu), lub trioksan. Szczególnie niepożądanym zanieczyszczeniem jest woda, ponieważ jest ona czynnikiem przenoszącym łańcuch reakcji. Formaldehyd bezwodny otrzymuje się przez termiczny rozkład oligomerów formaldehydu lub częściową kondensację par formaldehydu i wody.

Pirolizę oligomerów formaldehydu prowadzi się w temp. 150—180°C, przy czym rozpadają się one prawie całkowicie na monomeryczny formaldehyd zawierający 0,5—1,0% wody i 0,05% kwasu mrówkowego. W miarę przebiegu depolimeryzacji stale zwiększa się zawartość kwasu mrówkowego w produktach rozpadu. Otrzymuje się formaldehyd z wysoką wydajnością. Główną wadą metody są zachodzące reakcje uboczne

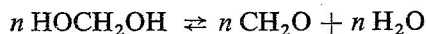


Bardzo korzystne wydaje się być wstępne suszenie α -polioksymetylenu w dwutlenku węgla jako przenośniku ciepła w postaci 20-proc. zawiesiny w temp. 45—60°C (końcowe ciśnienie 2,66—5,32 kPa) i następnie transport wysuszonego polioksymetylenu do pirolizy w temp. 120—130°C w strumieniu azotu. Wydajność formaldehydu 96—98%, zawartość wilgoci 0,26—0,29%, kwasu mrówkowego 0,016—0,02%. Realizacja tej metody na skalę przemysłową związana jest jednak z trudnościami wynikającymi z wieloetapowości procesu, a także z dużymi stratami formaldehydu i przenośnika ciepła.

Otrzymywanie formaldehydu przez częściową kondensację formaldehydu nie zawierającego metanolu

W roztworach wodnych stężenie nieuwodnionego formaldehydu jest bardzo małe (nie większe niż 0,1% nawet w roztworach stężonych), dlatego

cząstkowe ciśnienie formaldehydu nad jego wodnymi roztworami jest niewielkie. Podczas destylacji formaliny pod ciśnieniem zmniejszonym wzbogaca się w formaldehyd pozostałość w kotle, a przy destylacji pod ciśnieniem zwiększonym — destylat. Podwyższenie temperatury i ciśnienia prowadzi do zwiększenia stężenia formaldehydu w destylacie, ponieważ proces przemiany uwodnionego formaldehydu (hipotetycznego glikolu metylenowego) jest odwracalny



W temperaturach powyżej 110°C glikol metylenowy całkowicie dysocjuje na formaldehyd i wodę. Jeśli pary formaldehydu i wody w temperaturach powyżej 100°C poddać szybkiej kondensacji częściowej, to zawartość formaldehydu w kondensacie będzie mniejsza, a w parach większa niż w wyjściowej mieszaninie par. Tłumaczy się to tym, że szybkość skraplania wody jest większa niż rozpuszczania się w niej formaldehydu (tj. niż szybkość oddziaływania formaldehydu na kondensat). Szybkość rozpuszczania się formaldehydu w kondensacie zmniejsza się wraz z obniżeniem się temperatury. Wydajność formaldehydu jest proporcjonalna do stężenia formaliny. Dlatego w procesie tym stosuje się stężoną, pozbawioną metanolu formalinę. Z odparownika pary przechodzą do chłodnicy I stopnia (105—120°C), gdzie zachodzi kondensacja większej części wody i rozpuszczenie w niej części formaldehydu. Wzbogacona w formaldehyd mieszanina par i gazów z oddzielacza gazów jest kierowana do chłodnicy II stopnia, gdzie zachodzi dodatkowa kondensacja wody (z rozpuszczeniem w niej części formaldehydu). Mieszaninę gazów złożoną z formaldehydu zawierającego ok. 1,5% wody kieruje się do dokładnego oczyszczania. Wydajność formaldehydu osiąga 25—30% jego zawartości w formalinie.

Formaldehyd można dokładnie oczyścić przez jego polimeryzację w niskich temperaturach na powierzchni stałej lub przez częściową kondensację zanieczyszczeń w specjalnych rozpuszczalnikach. W formaldehydzie gazowym na etapie dokładnego oczyszczania zanieczyszczeniami są: woda, metanol, kwas mrówkowy, metylal, mrówczan metylu. Trudność oczyszczania formaldehydu polega na dużej reaktywności formaldehydu i na konieczności przeprowadzenia bardzo dokładnego oczyszczenia (całkowita ilość zanieczyszczeń nie może przekraczać 0,1%).

Do oczyszczania można na przykład wykorzystać specjalne chłodnice szklane ochłodzone do temp. -18°C . Przy zetknięciu się gazu z ochłodzoną ich powierzchnią zanieczyszczenia kondensują się na szkle, a formaldehyd, wiążąc je, przechodzi w glikole polioksymetylenowe o $n = 10-12$. Jednak urzeczywistnienie procesu dokładnego oczyszczania formaldehydu na skalę techniczną za pomocą polimeryzacji wstępnej bar-

dzo utrudnia skomplikowana aparatura i nieekonomiczność procesu z powodu powstawania dużych ilości małowcząsteczkowego polioksymetyleny.

Obecnie w przemyśle do dokładnego oczyszczania formaldehydu wykorzystuje się metodę niskotemperaturowej sorpcji zanieczyszczeń za pomocą cieczy obojętnej (hemiformali). Oczyszczanie formaldehydu za pomocą na przykład hemiformalu cykloheksanolu (nie trwałe związki tworzący się z cykloheksanolu i formaldehydu) przeprowadza się w przeciwnym kierunku. Rozdzielenie mieszaniny hemiformalu i formaldehydu zachodzi w oddzielaczach gazu. Z oddzielacza gazu oczyszczony formaldehyd kieruje się do polimeryzacji.

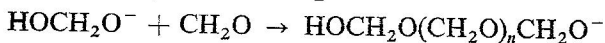
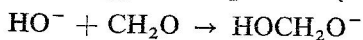
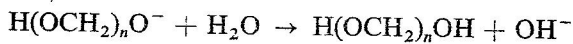
Polimeryzacja formaldehydu

Formaldehyd jest nietrwały i ma skłonność do samorzutnej polimeryzacji (która jest inicjowana substancjami polarnymi, istniejącymi w mieszaninie reakcyjnej), a także do innych rodzajów przemian chemicznych. Utrudnia to znacznie technologię i komplikuje zagadnienia aparaturowe całego procesu.

Możliwość depolimeryzacji produktu końcowego narzuca konieczność prowadzenia procesu przy stosunkowo niskiej temperaturze (poniżej 100°C), która zależy od stężenia formaldehydu.

Formaldehyd może polimeryzować pod działaniem czynników zarówno elektrofilowych, jak i nukleofilowych. I tak polimeryzację formaldehydu mogą powodować aminy, czwartorzędowe zasady amoniowe, związki organiczne fosforu, arsenu i antymonu, alkilometale, glin, tlenek i wodorotlenek glinu, fluorek boru i inne kwasy Lewisa. Większość katalizatorów ma budowę jonową, jednak mechanizm ich działania nie zawsze jest jasny. Formaldehyd jest tak reaktywny, że polimeryzuje w obecności niewielkich ilości wody.

Woda nie ma większego wpływu na szybkość polimeryzacji formaldehydu, ale powoduje obniżenie masy cząsteczkowej polimeru. Masa cząsteczkowa polimeru jest odwrotnie proporcjonalna do stężenia wody, znajdującej się w układzie reakcyjnym, co jest uwarunkowane reakcją przeniesienia łańcucha



Analogiczne działanie na proces polimeryzacji okazuje metanol. Czynnikiem przenoszącym łańcuch reakcji jest także kwas mrówkowy, który w nieznacznych ilościach występuje w formaldehydzie.

Reakcję przenoszenia łańcucha wykorzystuje się do regulowania masy cząsteczkowej tworzącego się polimeru. Do tego celu można stosować wodę, alkohole alifatyczne, kwasy organiczne i inne związki, zależnie od rodzaju stosowanego katalizatora.

Katalizatory anionowe są mniej czułe na obecność zanieczyszczeń polarnych i stosując je można otrzymać produkt o dużym stopniu polimeryzacji i szerokim rozrzucie masy cząsteczkowej. Jednak praktyczne znaczenie ma polimer o stosunkowo niewielkiej masie cząsteczkowej i małej polidispersji ($\bar{M}_w : \bar{M}_n \approx 2$ i $\bar{M}_n = 30\,000\text{--}80\,000$). Ze wzrostem średniego stopnia polimeryzacji zwiększa się wytrzymałość i elastyczność poliformaldehydu, zmniejsza się jednak w znacznym stopniu płynność stopu. Im większa polidispersyjność (im większy rozrzut masy cząsteczkowej), tym mniejsza jest płynność i większa kruchość polimeru. Dla polimeru o wskazanej powyżej \bar{M}_n graniczna liczba lepkościowa w dwumetyloformamidzie wynosi 0,5—0,7 dl/g. Dlatego w praktyce stosuje się katalizatory kationowe (kompleksy BF_3).

Tworzący się polimer ma budowę krystaliczną i nie rozpuszcza się w środowisku reakcji. Efekt cieplny reakcji wynosi ok. 71,23 kJ/mol. Należy stosować obojętne środowisko reakcji mając na uwadze temperaturę wrzenia, lepkość, trwałość chemiczną, a także warunki dalszej obróbki poliformaldehydu. Zwykle jako środowisko reakcji stosuje się węglowodór (toluen, cykloheksan, benzynę lakową). Katalizator rozpuszcza się lub dysperguje w środowisku reakcji. Formaldehyd rozpuszcza się bardzo słabo. Polidispersyjność produktu reguluje się, utrzymując odpowiednią temperaturę (zwykle 20—50°C) a także intensywność mieszania lub przez wprowadzanie odpowiednich dodatków.

Bardzo ważne jest uprzedzenie spontanicznej polimeryzacji i zapobieżenie tworzeniu się polimeru na ściankach aparatu i w miejscach zastoin. W tym celu aparaty lub ich oddzielne części ogrzewa się do temperatury wyższej od granicznej temperatury polimeryzacji (ok. 100°C).

Produkt otrzymywany w wyniku polimeryzacji ma na końcach cząstek grupy hydroksylowe; takie ugrupowania są bardzo nietrwałe i rozkładają się przy ogrzewaniu polimeru powyżej temp. 100°C. Prowadzi to do szybkiej depolimeryzacji polioksymetylenu do monomerycznego formaldehydu:

Abby zwiększyć odporność poliformaldehydu na działanie podwyższonej temperatury i umożliwić jego przetwórstwo (temperatura stopu 180°C), blokuje się chemicznie grupy końcowe (zwykle przez acetylowanie).

Acetylowanie końcowych grup hydroksylowych poliformaldehydu jest jednym z najprostszych sposobów termicznej stabilizacji polimeru. Inne metody estryfikacji są mniej dogodne ze względów technologicznych

i ekonomicznych. Przy stosowaniu ich może następować rozpad, co powoduje znaczne straty polimeru.

Acetylowanie prowadzi się w temp. 140—150°C bezpośrednio bezwodnikiem octowym albo bezwodnikiem octowym w rozpuszczalniku obojętnym w obecności soli metali alkalicznych lub amin trzeciorzędowych jako katalizatorów (na przykład octanu sodu lub pirydyny). W tych warunkach wydajność poliformaldehydu z zablokowanymi (octanowymi) grupami końcowymi wynosi 90—95%. Zużycie bezwodnika można zmniejszyć przez rozcieńczenie środowiska reakcji rozcieńczalnikami obojętnymi. Używana aparatura powinna być odporna na korozję wywoływana przez kwasy.

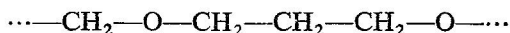
Acetylowany produkt jest trwały w próżni lub w atmosferze gazu obojętnego do temp. 250°C, jednak w obecności tlenu powietrza rozkłada się dość szybko począwszy od temp. 160°C. Aby zmniejszyć rozkład pod wpływem temperatury i tlenu, do zacetylowanego poliformaldehydu wprowadza się specjalne dodatki, dzięki którym okres indukcji rozpadu w warunkach przetwórstwa zwiększa się do 40—60 min. Ponadto dodaje się antyutleniacze, substancje wiążące gazowy formaldehyd oraz kwas mrówkowy. Jako antyutleniacze stosuje się aminy aromatyczne (np. dwu- β -naftylo-*p*-fenylenodwuaminę, dwufenyloaminę), podstawione fenole (na przykład metyleno-bis-fenole z podstawnikami alkilowymi). Substancjami wiążącymi formaldehyd są związki zawierające grupy amidowe (np. poliamidy, dwucyjanodwuamid). Całkowita ich ilość wynosi 1—2% wag. w przeliczeniu na masę polimeru.

Stabilizowany w ten sposób homopolimer można ogrzewać w obecności powietrza w temp. 220°C w ciągu 30—40 min bez oznak rozkładu, dzięki czemu można kształtować polimer na zwykłych maszynach przetwórczych.

W temperaturach przetwórstwa stopionego poliformaldehydu stabilizatory zabezpieczają trwałość produktu tylko na krótko, lecz w temperaturach niższych (poniżej 160°C) zawierający je poliformaldehyd jest trwały na powietrzu przez długi okres czasu.

Odporność cieplną poliformaldehydu można zwiększyć również w inny sposób, wprowadzając w łańcuch makrocząsteczki wiązania C—C, hamujące rozpad polimeru. Osiąga się to przez kationową kopolimeryzację formaldehydu ze związkami zawierającymi grupy epoksydowe, z cyklicznymi formalami, monomerami winylowymi i in. Największe znaczenie praktyczne mają kopolimery formaldehydu z tlenkiem etylenu i 1,3-dioksolanem. Kopolimeryzacja zachodzi w obecności katalizatorów, zwykle związków kompleksowych z BF_3 . Ze wzrostem zawartości komonomeru (tj. wiązań stabilizujących C—C) zwiększa się odporność cieplna produktu, zmniejsza jednak krystaliczność, obniża się temperatura topnienia

i mięknięcia; pogarszają się także niektóre własności mechaniczne — twardość i sztywność. Jednocześnie wzrastają elastyczność i udarność oraz płynność. Zmieniając zawartość komonomeru można więc w szerokich granicach zmieniać własności tworzywa. Zwykle otrzymuje się kopolimery o zawartości do 5% komonomeru o tt. 164—168°C. Taki kopolimer ma budowę



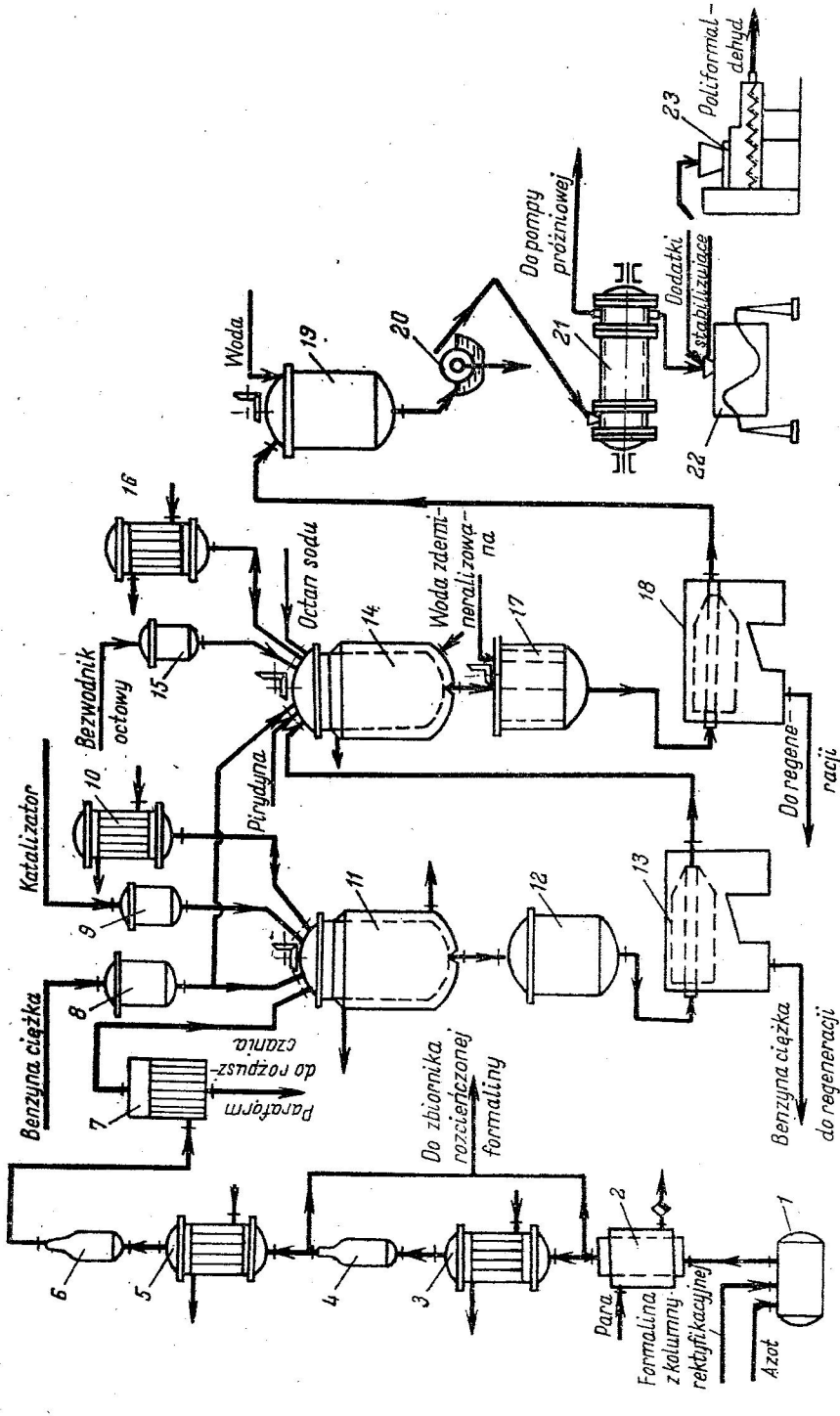
Przy statystycznym rozmieszczeniu komonomeru w cząsteczkach poli-formaldehydu rozerwanie wiązania acetalowego (pod wpływem tlenu lub kwasów) prowadzi do polimeryzacji nie całej makrocząsteczki, a tylko odcinka łańcucha zawartego między dwoma wiązaniami C—C. Statystyczny rozdział ogniów komonomeru osiąga się w wyniku zachodzącej podczas kopolimeryzacji reakcji przeniesienia łańcucha na polimer. Ułamek nietrwałych końcowych fragmentów makrocząsteczek o budowie $\dots-(\text{OCH}_2)_n\text{OH}$ jest odwrotnie proporcjonalny do ilości wprowadzonego komonomeru. Ułamek „polimeru termostabilnego” zwykle osiąga 85—95%. Otrzymany produkt jest trwały w środowisku beztlenowym do temp. ok. 270°C. Po wprowadzeniu stabilizatorów jest on znacznie bardziej trwały w warunkach przetwórstwa niż homopolimer (3—4 razy), co ułatwia wytwarzanie z niego wyrobów. Ta zaleta, a także odporność na działanie zasad i roztworów soli, której nie ma homopolimer, doprowadziły do tego, że homopolimer został praktycznie wyparty przez kopolimery.

Produkcja poliformaldehydu (homopolimeru) z formaldehydu monomerycznego

Proces technologiczny produkcji poliformaldehydu metodą ciągłą składa się z następujących etapów: przygotowania formaliny, otrzymywania i oczyszczania gazowego formaldehydu, jego polimeryzacji, acetylowania poliformaldehydu, przemywania i suszenia poliformaldehydu, stabilizacji i granulacji.

Przygotowanie formaliny polega na usunięciu metanolu i zateżeniu technicznej formaliny pod zmniejszonym ciśnieniem w kolumnach rektyfikacyjnych typu półkowego.

Formalina o stężeniu 50—60 g/100 ml przechodzi z kolumny rektyfikacyjnej do zbiornika stężonej formaliny 1 (rys. VIII.1), skąd jest kierowana do ogrzewanego parą odparownika 2 w celu otrzymania gazowego formaldehydu. Formaldehyd oddziela się od cieczy w chłodnicach 3 i 5, rozdzielaczach gazu 4, 6 i kieruje do oczyszczania; przechodzi do wymrażalnika 7, będącego rurowym wymiennikiem ciepła, zaopatrzonym w płaszcz chłodzący. Rura wymiennika chłodzona jest wodą lub solanką, a górna jej część jest ogrzewana parą pod zwiększonym ciśnieniem.



Rys. VIII.1. Schemat produkcji poliformaldehydu (homopolimeru):

1 — zbiornik stężonej formaliny, 2 — odparownik, 3, 5, 10, 16 — chłodnice rurowe z płaszczem, 4, 6 — rozdzielnice gazu, 7 — wymrażalnik, 8 — zbiornik benzyny lakowej, 9 — zbiornik roztworu katalizatora, 11 — polimerizator, 12 — odbieralnik, 13, 18 — wirówki, 14 — aparat do acetylowania, 15 — zbiornik bezwodnika octowego, 17 — mieszalnik, 19 — aparat do przemywania, 20 — bębnowy filtr próżniowy, 21 — suszarnia próżniowa ze zgarniaczami, 22 — mieszalnik, 23 — gra-

nulator

Gazowy formaldehyd przechodząc przez ochłodzone rury wymrażalnika częściowo polimeryzuje wiążąc wodę i inne domieszki. Stały oligomer (paraform) w ilości 25—40% wag. masy formaldehydu osiada na ściankach rur i w miarę gromadzenia się jest zdejmowany przy pomocy specjalnego urządzenia. Paraform rozpuszcza się w wodzie i wprowadza do kolumny rektyfikacyjnej do zateżenia. Czysty gazowy formaldehyd przechodzi do polimeryzatora 11.

Polimeryzację prowadzi się w benzynie lakowej nieprzerwanie ściekającej ze zbiorniką 8 w ilości koniecznej do otrzymania zawiesiny o 10—12% zawartości polimeru. Jako katalizator stosuje się roztwór stearynianu wapnia w benzynie lakowej, który spływa ze zbiornika 9.

Polimeryzator 11 jest cylindrycznym aparatem z płaszczem, zaopatrzonym w mieszadło śmigłowe i chłodnicę 10. Polimeryzacja zachodzi w temp. 40—50°C.

Zawiesinę polimeru w benzynie lakowej kieruje się do zbiornika 12, skąd przepompowuje się ją do wirówki 13. Odwirowany poliformaldehyd przesyła się do acetylowania, a benzynę lakową do regeneracji. Acetylowanie prowadzi się w aparacie 14 bezwodnikiem octowym, dostarczonym ze zbiornika 15, w obecności octanu sodu i pirydyny w środowisku benzyny lakowej.

Czas acetylowania w temp. 135—140°C wynosi 4 h. Po zakończeniu acetylowania mieszaninę reakcyjną chłodzi się do temp. 30°C, kieruje do mieszalnika 17 i dalej do wirówki 18, w której oddziela się polimer od cieczy. Poliformaldehyd przemywa się wielokrotnie w urządzeniu przemywającym 19, aż do uzyskania obojętnego odczynu wody przemywającej. Urządzenie przemywające jest zaopatrzone w mieszadło i wkładki filtracyjne do odsączania wody przemywającej.

Przemyty polimer kieruje się do próżniowego filtru bębnowego 20 i do suszarki próżniowej ze zgarniaczami 21 ogrzewanej parą. Końcowa wilgotność polimeru wynosi 0,2%.

Wysuszony poliformaldehyd miesza się ze stabilizatorami w mieszalnikach Wernera-Pfleiderera w ciągu 1—1,5 h (mieszalnik 22).

Poniżej podano ilości składników do stabilizacji (w cz. wag.)

Poliformaldehyd	100	Dwutlenek tytanu	0,4
Dwufenyloamina	2	Poliamid PA-54	1—2

Gotowy poliformaldehyd granuluje się w granulatorze 23.

Produkcja kopolimeru formaldehydu z 1,3-dioksolanem

Kopolimer formaldehydu z 1,3-dioksolanem otrzymuje się przez kopolimeryzację kationową w obecności inicjatora — związku kompleksowego trójfluorku boru z eterem. Do polimeryzatora załadowuje się roztwór

dioksolanu w cykloheksanie i w temp. 30—35°C kolejno wprowadza inicjator i oczyszczony formaldehyd. Temperaturę w reaktorze utrzymuje się w granicach 35—45°C przepuszczając przez płaszczyznę wodę gorącą lub zimną. Po zakończeniu kopolimeryzacji zawartość polimeryzatora rozcieńcza się suchym, ochłodzonym cykloheksanem i przetacza do wyparki. W wyparce rozkłada się resztki inicjatora 2-proc. ługiem i zawiesinę (polimer jest nierozpuszczalny w cykloheksanie) rozcieńcza wodą. Po odparowaniu cykloheksanu masa przechodzi do mieszalnika, gdzie dodaje się wody w celu uzyskania zawiesiny, którą można dalej transportować. Zawartość mieszalnika przechodzi do filtru próżniowego, produkt z filtru kieruje się znów do mieszalnika, w którym przemywa się go 4—6-proc. wodą amoniakalną i odmywa go wodą od zanieczyszczeń. Podczas obróbki amoniakiem niezablokowana część kopolimeru rozkłada się na formaldehyd, który zostaje związany amoniakiem na urotropinę. Urotropinę i amoniak usuwa się następnie przez przemycie gorącą wodą. Po filtrowaniu produkt o wilgotności ok. 30% przechodzi do suszenia w kombinowanej suszarni cyklonowej, a następnie do granulacji. Zawartość dioksolanu w kopolimerze, wynosi 2—4%. Własności kopolimeru praktycznie nie zależą od budowy chemicznej komonomeru. Moduł sprężystości podłużnej, twardość, temperatura mięknięcia wg Vicata są tylko o 10—15% niższe niż w homopolimerze. Jednak wskutek zwiększenia trwałości w warunkach przetwórstwa i polepszenia własności reologicznych ta różnica we własnościach ulega prawie całkowitej niwelacji. Ponadto kopolimeryzacja jest bardziej ekonomiczna niż blokowanie końcowych grup homopolimeru i dlatego następuje stopniowe wypieranie homopolimeru formaldehydu przez jego kopolimery.

Polimeryzacja trioksanu

Trioksan jest trwałym produktem, który w odróżnieniu od formaldehydu łatwo można oddzielić od zanieczyszczeń. Polimeryzacja trioksanu zachodzi łatwo w obecności inicjatorów typu kationowego z niewielkim efektem cieplnym 8,38 kJ/mol. Na tym właśnie polegają zalety polimeryzacji trioksanu w porównaniu z polimeryzacją formaldehydu. Polimeryzację trioksanu można prowadzić w fazie gazowej (w temp. powyżej 115°C), ciekłej i stałej (w temp. poniżej 62°C) lub w roztworze (trioksan jest łatwo rozpuszczalny). W zależności od metody polimeryzacji otrzymuje się produkt w postaci proszku lub bloku. Polimer ten pod względem własności nie różni się od polimeru otrzymanego przez polimeryzację formaldehydu. Jednak pewne cechy morfologiczne jego budowy krystalicznej uniemożliwiają przeprowadzenie acetylowania w zawieszynie, które jest konieczne dla stabilizacji polimeru. Dlatego grupy końcowe

blokuje się rozpuszczając polimer w bezwodniku octowym lub w jego mieszaninie z rozpuszczalnikiem (np. z dwuocetanem metylenu lub z dwumetyloformamidem) w temp. 150°C. Polimer z zablokowanymi grupami końcowymi wytrąca się, suszy pod zmniejszonym ciśnieniem, wprowadza do niego stabilizatory oraz inne dodatki i granuluje. Tak samo jak przy polimeryzacji formaldehydu obecność zanieczyszczeń (wody, metanolu, estrów i innych czynników przenoszących łańcuch reakcji) w znacznym stopniu wpływa na masę cząsteczkową tworzącego się polimeru. Masa cząsteczkowa technicznie cennego produktu powinna wynosić 30 000—50 000. Taki poliformaldehyd charakteryzuje się kompleksem cennych własności fizykomechanicznych i reologicznych. Ponieważ jednak otrzymanie produktu technicznego wymaga złożonego i kosztownego procesu acetylowania, dogodniejszą w skali przemysłowej jest kopolimeryzacja trioksanu z innymi monomerami, przede wszystkim z 1,3-dioksolanem.

Produkcja kopolimerów formaldehydu z różnymi monomerami

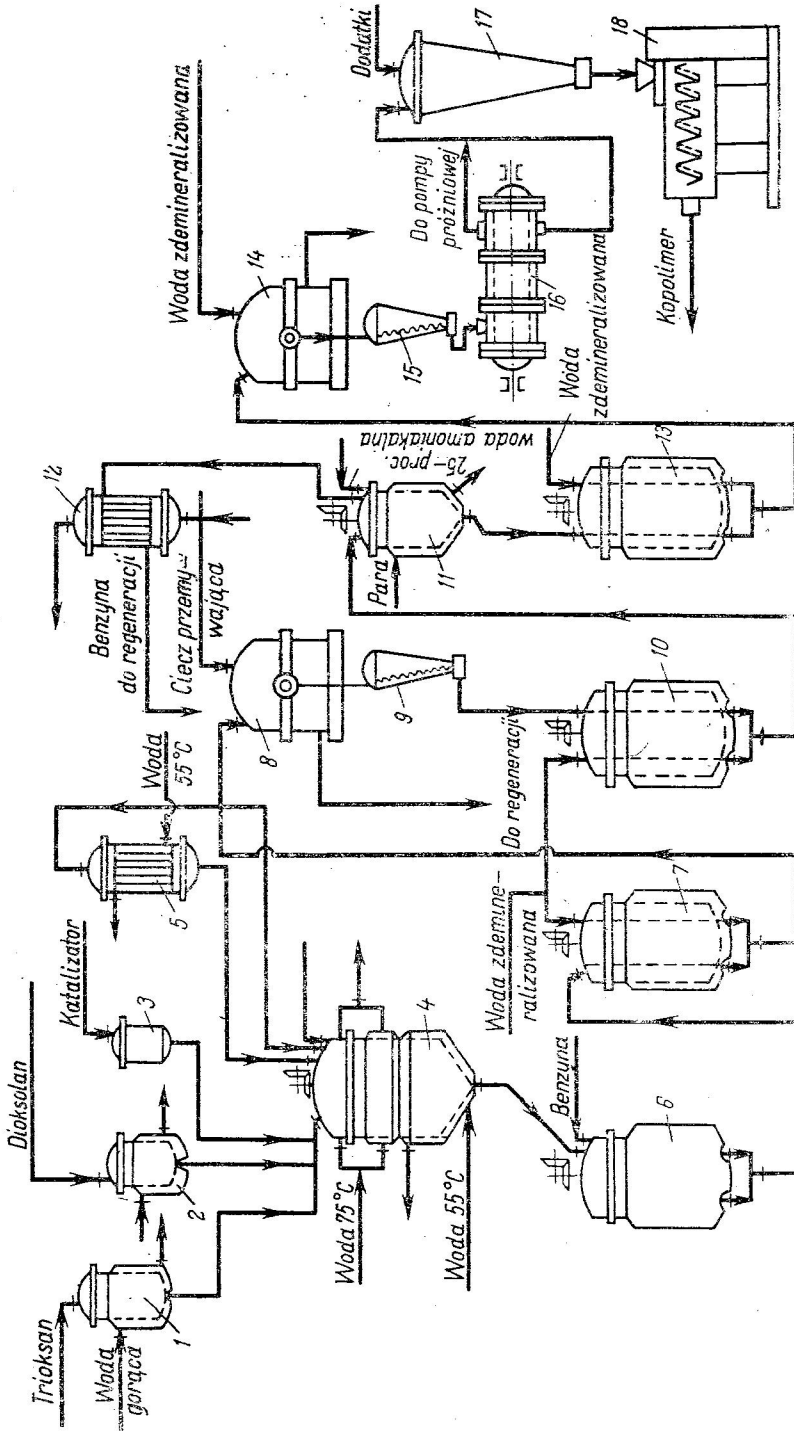
Trioksan łatwo kopolimeryzuje z tlenkiem etylenu, dioksolanem i innymi komonomerami. Komonomery powinny być dostatecznie reaktywne i dobrze rozpuszczać się w środowisku reakcji.

Schemat produkcji kopolimeru trioksanu z dioksolanem przedstawiono na rys. VIII.2. Proces składa się z następujących etapów: otrzymywania roztworów trioksanu, dioksolanu i katalizatora w benzynie ekstrakcyjnej, kopolimeryzacji trioksanu z dioksolanem, przemywania niestabilizowanego polimeru, stabilizacji, przemywania, suszenia i granulowania stabilizowanego polimeru, regeneracji roztworów.

Roztwory trioksanu (50-procentowy), dioksolanu (10-procentowy) i katalizatora (3-procentowy) poprzez dozowniki 1, 2, 3 wprowadza się do kopolimeryzacji w polimeryzatorze 4. Proces prowadzi się w temp. 65°C i przy końcowym ciśnieniu 0,65—0,78 MPa. Stopień przemiany trioksanu wynosi 35% i więcej (zależnie od typu katalizatora).

Ponieważ proces jest egzotermiczny, ciepło reakcji jest częściowo zużywane na odparowywanie benzyny, a częściowo odprowadzane przez płaszcz polimeryzatora. Temperatura wody przepływającej przez płaszcz i chłodnicę 5 nie powinna być niższa niż 55°C (woda chłodniejsza może spowodować krystalizację trioksanu na ściankach aparatu). Do płaszcza górnego w celu zapobieżenia osadzania się parującego trioksanu, który krzepnie w temp. 62°C, podaje się wodę ogrzaną do temp. 75°C.

Po osiągnięciu żądanego stopnia przemiany masę reakcyjną rozcieńcza się benzyną w celu ochłodzenia jej do temp. 50—55°C w aparacie 6, skąd zawieszinę przetłacza się pompą do mieszalnika 7 i do wirówki 8. Z odwirowanego roztworu regeneruje się trioksan. Przemywanie kopolimeru



Rys. VIII.2. Schemat produkcji poliformaldehydu (kopolimeru triksanu z dioksofanem):

1 — dozownik roztworu triksanu, 2 — dozownik roztworu dioksofanu, 3 — dozownik wagowy roztworu katalizatora, 4 — polimeryzator, 5, 12 — chłodnice rurowe z piaszczem, 6 — aparat do rozcieńczania zawiesiny, 7, 10, 13 — mieszalniki, 8, 14 — wirówki, 9, 15 — suszarnia próżniowa ze zgrzaniaczami, 17 — mie-szalnik, 18 — granulator

od nieprzereagowanego trioksanu i resztek katalizatora przeprowadza się w kilku kolejno ustawionych wirówkach i mieszalnikach. Przemycanie jest przeciwprądowe. Do ostatniego przemycia używa się wody zmiękczonej, ogrzanej do temp. 70—80°C. Wilgotny kopolimer z wirówki 8 wprowadza się do zbiornika 9, a następnie ślimakiem do mieszalnika 10, w którym miesza się go ze zmiękczoną wodą. Uzyskaną zawiesinę polimeru przepompowuje się następnie do aparatu 11 do stabilizacji. Resztki benzyny usuwa się przez odparowanie w temp. 68—70°C. Benzynę z wodą skrapla się w chłodnicy 12 i rozdziela. Po usunięciu benzyny przeprowadza się obróbkę cieplną kopolimeru w następujących warunkach:

Temperatura, 0°C	130—140	Stężenie amoniaku, %	4—6
Ciśnienie, kPa	500	Czas obróbki, h	3

Wydzielający się formaldehyd reaguje z amoniakiem tworząc urotropinę. Zawiesinę stabilizowanego polimeru rozcieńcza się wodą w mieszalniku 13 i przepompowuje do wirówki 14, w której odwirowuje się polimer od roztworu i odmywa w przeciwprądzie wodą od amoniaku i urotropiny. Następnie kopolimer kieruje się do zbiornika 15, skąd sprężonym gazem przetłacza do suszarni próżniowej 16. Wysuszony do zawartości wilgoci 0,2% kopolimer miesza się w mieszalniku 17 ze stabilizatorem i innymi dodatkami, a następnie poddaje granulacji (18).

Technologia kopolimeryzacji nie różni się zasadniczo od technologii homopolimeryzacji w roztworze. W przypadku kopolimeryzacji z tlenkiem etylenu należy stosować niewielkie ciśnienie 100—500 kPa. Trwałość komonomeru znacznie wpływa na trwałość kopolimeru.

Termicznie trwałe kopolimer otrzymuje się przez wygrzewanie pod zmniejszonym ciśnieniem w temperaturach wyższych od jego temperatury topnienia (200—220°C). Zachodzi przy tym depolimeryzacja końcowych hemiacetalowych segmentów. Depolimeryzacja makrocząsteczki kończy się wówczas, gdy pojawi się grupa hydroksyetyloksylowa HOCH₂CH₂O.

Dzięki usunięciu niezablokowanej części kopolimeru trioksanu z dioksoalanem można otrzymać kopolimer o odporności cieplnej do temp. 270°C. Jest on jednak nieodporny na działanie silnych kwasów powodujących rozerwanie łańcucha makrocząsteczki w przypadkowym jej miejscu i następnie depolimeryzację oksymetylenowego łańcucha, dochodzącą do najbliższego wiązania C—C w cząsteczce. Bardzo dobre własności mechaniczne wielkocząsteczkowego polioksymetyleny są spowodowane jego wysokim stopniem krystaliczności i uporządkowaną budową. Własności fizyko mechaniczne kopolimeru mało zależą od rodzaju komonomeru, jeśli jego stężenie nie przekracza 2—5%.

Z technicznego punktu widzenia bardzo interesujący jest proces kopolimeryzacji w stopie. Stop trioksanu z dioksolanem i inicjatorem (np. związkami kompleksowym trójfluorku boru z eterem) miesza się w agregacie rotacyjno-pulsacyjnym, z którego masę kieruje się do kopolimeryzacji i zmielenia w mieszalniku ślimakowym. Ciepło reakcji kopolimeryzacji odprowadza się wodą chłodzącą. Dalsza obróbka kopolimeru nie różni się od opisanej powyżej.

Własności, przetwórstwo i zastosowanie poliformaldehydu

Dzięki cennym własnościom poliformaldehyd znalazł szerokie zastosowanie w różnych gałęziach przemysłu jako materiał konstrukcyjny. Obecnie przemysł światowy produkuje trzy typy poliformaldehydu. Jednym z nich jest homopolimer z grupami octanowymi blokującymi końce makrocząsteczek, drugi i trzeci są kopolimerami trioksanu albo formaldehydu ze związkami zawierającymi wiązania C—C.

Homopolimer ma wyższy stopień krystaliczności, jest sztywniejszy, twardszy i ma większą odporność cieplną. Stosowany jest szeroko do budowy maszyn i przyrządów. Kopolimery kompensują mniejszą o 10—15% sztywność i twardość większą odpornością chemiczną. Produkty te noszą ogólną nazwę „polimerów acetalowych”.

Polimery acetalowe produkowane są w Wielkiej Brytanii, USA, Japonii, Włoszech, Francji i innych krajach. Ich produkcja w 1972 r. wynosiła około 120 000 ton.

W ZSRR produkuje się kopolimery formaldehydu i trioksanu, różniące się wskaźnikiem płynięcia. Kopolimery formaldehydu z dioksolanem (SFD) i trioksanu z dioksolanem (STD) są przeznaczone do przetwórstwa metodą wtrysku. Kopolimer STD o zwiększonej masie cząsteczkowej przetwarza się przez wtrysk i wytłaczanie.

Kopolimery SFD i STD mają następujące własności:

Gęstość, g/cm ³	1,39—1,42
Wytrzymałość na zginanie, MN/m ²	100—110
Wytrzymałość na ściskanie, MN/m ²	105—115
Współczynnik tarcia po stali	0,2—0,3
Współczynnik rozsz. cieplnej liniowej, $\alpha \cdot 10^6$	
(-70—20°C), °C ⁻¹	80—84
(20—150°C), °C ⁻¹	130—146
Opór właściwy skrośny, $\Omega \cdot \text{cm}$	10^{18} — 10^{19}
Współczynnik strat dielektrycznych $\text{tg } \delta$ przy 10^6 Hz	0,005
Przenikalność elektryczna przy 10^6 Hz	3,5
Wytrzymałość elektryczna na przebicie, kV/mm	25

Z wszystkich termoplastów polimery acetalowe odznaczają się największą sztywnością i odpornością na zmęczenie, są one odporne na ściera-

nie i działanie niskich temperatur (do -40°C). Odznaczają się także trwałością wymiarów pod obciążeniem i małym współczynnikiem tarcia. Ich własności dielektryczne ustępują nieco własnościom polistyrenu i polietylenu. W atmosferze gazu obojętnego lub w próżni polimery acetalowe wytrzymują ogrzewanie do temp. 270°C w ciągu 6—8 h bez zauważalnych zmian masy cząsteczkowej i innych ważnych własności. W temp. $290\text{—}300^{\circ}\text{C}$ następuje rozkład wskutek homolitycznego rozpadu wiązań C—O w makrocząsteczkach.

Rozpad pod wpływem tlenu zaczyna się w temperaturze wyższej niż 120°C i nasila się pod działaniem promieniowania ultrafioletowego. Zmniejsza się przy tym masa cząsteczkowa, elastyczność, zwiększa kruchość. Wprowadzenie do polimerów acetalowych odpowiednich inhibitorów i fotostabilizatorów hamuje starzenie.

Polimery acetalowe są bardzo odporne na działanie rozpuszczalników i praktycznie wszystkich obojętnych związków organicznych. Silne kwasy nieorganiczne rozkładają polimery acetalowe.

W temperaturze pokojowej chłonność wody polimerów acetalowych nie przewyższa $0,2\%$. Konstrukcje i kształtki z nich można użytkować w temperaturach do $90\text{—}110^{\circ}\text{C}$. Polimery acetalowe są palne i spalają się całkowicie.

Przetwarza się je przede wszystkim na wtryskarkach (w temp. ok. 230°C i pod ciśnieniem ok. 100 MPa) oraz na wytłaczarkach. Przez wytłaczanie otrzymuje się rury i płyty, jednak w niewielkich ilościach.

Więcej niż 90% poliformaldehydu zużywa się zamiast metali nieżelaznych i ich stopów w przemyśle samochodowym (ok. 21%), przyrządów pomiarowych (ok. 20%), elektronicznym i środków łączności (do 35%) i w innych gałęziach przemysłu. Korzyści ekonomiczne płyną stąd, że wyroby wtryskowe z tworzyw sztucznych nie wymagają, w przeciwieństwie do odlewów metalowych, pracochłonnego wykańczania na obrabiarzach. Dlatego mimo wyższej ceny polimeru (nawet z uwzględnieniem jego małej gęstości) w porównaniu z metalami nieżelaznymi wyroby polimerowe są tańsze. Ponadto duża odporność chemiczna poliformaldehydu i to, że nie ulega on korozji w wielu przypadkach zapewniają dłuższy okres pracy wyrobów z niego wykonanych.

Z poliformaldehydu metodą wtrysku wytwarza się tulejki, koła zębate, tryby, sprężyny, rączki, korpusy przyrządów, części przełączników, kran, przewody do olejów i benzyny, wałki, zawory. W przemyśle elektronicznym stosuje się je tam, gdzie trzeba połączyć dobre własności elektroizolacyjne z wytrzymałością i sprężystością (przełączniki i część aparatów telegraficznych i telefonicznych, maszyn elektrycznych). Dzięki sztywności i sprężystości wyroby z poliformaldehydu można stosować zamiast żelaznych okuć meblowych (zasuwek, kółek, klamek, zawiasów

do półek itd.). W przemyśle samochodowym z poliformaldehydu wyrabia się części sprzęgieł, gaźników, układy hamulcowe, tablice przyrządów, w przemyśle włókienniczym — szpule, cewki, wałki i inne części wyposażenia maszyn włókienniczych.

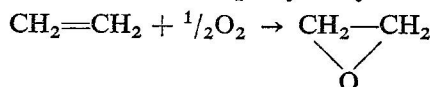
W USA uruchomiono na skalę doświadczalną produkcję włókna z poli-formaldehydu dla celów technicznych.

Polioksyalkileny

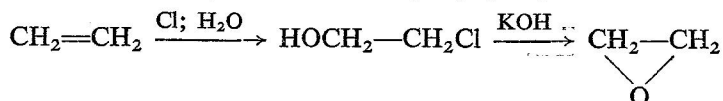
Surowiec do produkcji polioksyalkilenów

Z polimerycznych tlenków olefin znaczenie przemysłowe mają polioksyetylen i polioksypropylen, które otrzymuje się odpowiednio z tlenku etylenu i tlenku propylenu. Tlenek etylenu jest bezbarwną cieczą o charakterystycznym zapachu, o t_w 10,73°C, t_k -112,5°C, $n_D^{20} = 1,360$.

Tlenek etylenu otrzymuje się przez bezpośrednie utlenianie etylenu na katalizatorze srebrowo-platynowym w temp. 200—300°C



lub przez działanie na etylen chlorem i wodą z następnym oderwaniem chlorowodoru od otrzymanej chlorohydryny etylenu



Pary tlenku etylenu są bardzo silnie toksyczne. Najwyższe dopuszczalne stężenie ich w powietrzu wynosi 1 mg/m³. Ciekły tlenek etylenu w obecności wilgoci powoduje silne oparzenia. Mieszaniny par tlenku etylenu z powietrzem są wybuchowe w szerokim zakresie stężeń od 3 do 100%.

Tlenek propylenu jest bezbarwną cieczą o eterowym zapachu o t_w 34,6°C, t_k -112,1°C, $n_D^{20} = 1,3664$. Jest toksyczny, choć w nieco mniejszym stopniu niż tlenek etylenu. Przy zetknięciu ze skórą powoduje oparzenia. Ma niską temperaturę zapłonu (-28,9°C), co powoduje konieczność stosowania specjalnych środków ostrożności przy pracy z nim. Tlenek propylenu otrzymuje się albo przez oderwanie chlorowodoru od chlorohydryny propylenu, albo przez bezpośrednie utlenianie propylenu. Chlorohydrynę propylenu otrzymuje się przez hydrochlorowanie propylenu w temp. 35—45°C. Następnie działa się na nią mlekiem wapiennym. Tlenek propylenu tworzy się z wysoką wydajnością (92—93%). Oczyszcza się go przez rektyfikację.

Polimeryzacja tlenków olefin

Tlenki organiczne są bardzo reaktywne i polimeryzują pod wpływem wielu katalizatorów, głównie jonowych.

Specyficzność polimeryzacji tlenków olefin jest wywołana napięciami w pierścieniu, spowodowanymi rozwarciem kątów wartościowości, a także własnościami donorowymi eterowego tlenu. Zasadowość monomeru jest niemniej ważnym czynnikiem wpływającym na zdolność do polimeryzacji niż naprężenia w pierścieniu. W polimeryzacji kationowej jako inicjatory najczęściej wykorzystuje się kwasy Lewisa, zwłaszcza BF_3 .

Politlenek etylenu

Politlenki etylenu $\cdots\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—O—CH}_2\text{—CH}_2\text{—O—}\cdots$

w zależności od metody otrzymywania i masy cząsteczkowej bardzo różnią się własnościami i zakresem stosowania. Poliglikol etylenowy o m. cz. do 40 000 otrzymuje się w obecności glikoli jako inicjatorów (najczęściej stosuje się glikol etylenowy). W temperaturze 100—150°C proces zachodzi aż do całkowitego wyczerpania monomeru, dlatego masa cząsteczkowa polimeru zależy od stosunku glikolu do tlenku etylenu. Im większa zawartość glikolu, tym mniejsza masa cząsteczkowa powstającego produktu. Szybkość podawania monomeru do reaktora powinna zabezpieczyć możliwość odprowadzania ciepła. W wyniku polimeryzacji tworzy się polimer z końcowymi grupami hydroksylowymi; stosuje się go przede wszystkim do produkcji poliuretanów o dużej wytrzymałości, elastyczności i o niskiej temperaturze kruchości. W zależności od masy cząsteczkowej poliglikole etylenowe mogą być ciekłe lub o konsystencji wosku. Mają one zastosowanie jako substancje zwilżające, zmiękczające i antystatyczne w przemyśle włókienniczym. W przemyśle farmaceutycznym stosowane są jako lepiszcze, stosuje się je także jako składniki środków myjących.

Wielkocząsteczkowe polimery tlenku etylenu (o m. cz. 50 000—10 000 000) są rozpuszczalne w wodzie. Otrzymuje się je w postaci proszku lub drobnych granulek przez polimeryzację suspensyjną w temp. 20—50°C w środowisku wytrącalnika polimeru. Jako katalizatory stosowane są związki cynko- i magnezoorganiczne, amidy i inne. Stopień krystaliczności polimeru osiąga 92—95%. Polimery rozpuszczają się także w wielu rozpuszczalnikach organicznych z wyjątkiem węglowodorów parafinowych.

Polimer łatwo daje się przetwarzać przez wytłaczanie, wtrysk, kalandrowanie, prasowanie. Można z niego otrzymywać nici i folie o dużej wy-

trzymałości i elastyczności. Własności mechaniczne polimeru mało zmieniają się w powietrzu o wilgotności poniżej 90%. Przy większej wilgotności własności te znacznie się pogarszają. Polimer jest odporny na działanie olejów i smarów.

Poniżej podano podstawowe własności fizykomechaniczne politlenku etylenu

Temperatura topnienia, °C	66—68
Wytrzymałość na rozciąganie, MN/m ²	13—17
dla folii orientowanych	70—110
Wydłużenie względne przy zerwaniu, %	700—1200
Moduł sprężystości podłużnej, MN/m ²	200—500
Twardość wg Shore'a (skala A)	99
Odporność na niskie temperatury, °C	—50

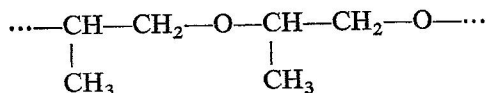
Wielkocząsteczkowy politlenek etylenu można stosować w przemyśle włókienniczym do wykańczania tkanin, przy wyrobie materiałów nie-
tkanych (włóknin) itp.

W przemyśle lakierniczym używa się go jako środka zagęszczającego do produkcji farb emulsyjnych, w przemyśle spożywczym jako materiału opakowaniowego. Dzięki małej toksyczności i odporności na działanie tlenu można go stosować w medycynie i w przemyśle farmaceutycznym. Wielkocząsteczkowy politlenek etylenu ma dobre własności koagulujące i flokulujące, a jest przy tym mniej czuły na zmiany pH środowiska niż np. poliakryloamid.

Politlenek etylenu ma zdolność do znacznego zmniejszania (do 70%) oporów hydrodynamicznych roztworów wodnych i wodno-organicznych przy stężeniu 0,001—0,003%. Efekt ten wzrasta ze zwiększeniem masy cząsteczkowej, ale maleje ze wzrostem temperatury. Politlenek etylenu wykorzystuje się do obniżenia oporów hydraulicznych w przewodach rurowych przy przepompowywaniu cieczy, roztworów, zawiesin.

Politlenek propylenu

Politlenek propylenu *



otrzymuje się przez polimeryzację tlenku propylenu w obecności glicerynianu potasu jako katalizatora.

* W ZSRR politlenek propylenu jest produkowany pod nazwą *łaprot*.

W Polsce poliglikole etylenowe i propylenowe produkowane są pod nazwą *bypolet* jako składniki do produkcji poliuretanów (przyp. tłum.).

Do polimeryzatora wprowadza się katalizator w postaci roztworu w glicerynie i ochłodzony do temp. 0—10°C tlenek propylenu w ilości 30% ilości teoretycznej. Przykład jednego z możliwych składów mieszaniny do polimeryzacji (w cz. wag.) przytoczono poniżej

Gliceryna	100
Tlenek propylenu	515

Od stosunku substancji reagujących zależy masa cząsteczkowa tworzącego się politlenku propylenu. Ze zwiększeniem ilości tlenu propylenu zwiększa się masa cząsteczkowa polimeru. Politlenek propylenu stosowany jako surowiec do syntezy poliuretanów ma masę cząsteczkową kilku tysięcy.

Mieszaninę katalizatora, tlenu propylenu i gliceryny ogrzewa się do temp. 60°C z taką szybkością, aby ciśnienie w aparacie nie wzrastało powyżej 350 ± 150 kPa. W miarę przebiegu reakcji ciśnienie w aparacie maleje, a temperatura wzrasta do $90 \pm 2^\circ\text{C}$. Szybkość wzrostu temperatury powinna być taka, aby ciśnienie w polimeryzatorze nie przekroczyło 450 kPa. Temperaturę podwyższa się do $100 \pm 5^\circ\text{C}$ i wprowadza pozostałą ilość tlenu propylenu z taką szybkością, aby ciśnienie w polimeryzatorze wynosiło 350 ± 150 kPa. Podczas reakcji wydziela się znaczna ilość ciepła ($105,2$ kJ/mol), dlatego w celu utrzymania żądanej temperatury do płaszcza reaktora wprowadza się wodę ochłodzoną do temp. 8—12°C. Po wprowadzeniu obliczonej ilości tlenu propylenu temperaturę podwyższa się do $117 \pm 3^\circ\text{C}$ i utrzymuje ją aż do osiągnięcia przez masę reakcyjną żądanej lepkości i liczby hydroksylowej (co trwa ok. 2 h).

Ważnym etapem procesu jest oczyszczanie polimeru. W tym celu polimer (100 cz. wag.) miesza się ze zdemineralizowaną wodą (2,5 cz. wag.), bentonitem (13—15 cz. wag.) dla związania KOH i dwubutylo-*p*-krezolem lub topanolem (0,1 cz. wag.) — stabilizatorem antyutleniaczem. Po załadowaniu wszystkich składników temperaturę podwyższa się do $120 \pm 5^\circ\text{C}$ i miesza się w tej temperaturze w ciągu 2—4 h. Pod koniec oczyszczania pH masy nie powinno być wyższe niż 7,5, w przeciwnym przypadku do układu dodaje się dodatkowo ilości bentonitu w celu doprowadzenia pH do żądanej wielkości.

Po odsączeniu na prasach filtracyjnych masa przechodzi do suszenia w wyparkach rotacyjnych (temperatura $115 \pm 5^\circ\text{C}$, ciśnienie końcowe 4 kPa). Po suszeniu zawartość wilgoci jest mniejsza niż 0,3%. Wysuszony gotowy politlenek propylenu jest lepka ciecżą o barwie od żółtej do brązowej.

Polimer powinien odpowiadać następującym wymaganiom:

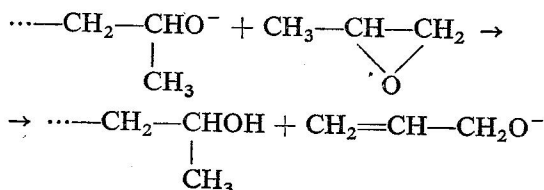
Liczba hydroksylowa, mg KOH/g	1,5—1,7
Zawartość nadtlenu, mg—równ./g, max	0,002

Zawartość grup hydroksyetylowych, %	11—13,5
Zawartość wilgoci, %, max	0,1
Zawartość potasu, mg/l	5
Liczba jodowa, g jodu/100 g, max	2
Liczba kwasowa, mg KOH/g	0,005
pH	6,0—7,5
Lepkość wg Höpplera w temp. 25°C, Pa · s	0,78—0,90

Kopolimery blokowe tlenku propylenu i tlenku etylenu stosowane są jako środki powierzchniowo czynne. Technologia ich otrzymywania jest analogiczna do technologii otrzymywania politlenku propylenu. Polymer poddaje się działaniu tlenku etylenu w przeliczeniu 15 cz. wag. tlenku etylenu na 100 cz. wag. polimeru. W tym celu do ochłodzonego do temp. $80 \pm 3^\circ\text{C}$ produktu dodaje się ochłodzony tlenek etylenu z taką szybkością, żeby w reaktorze utrzymać ciśnienie 240—300 kPa i temperaturę $80 \pm 3^\circ\text{C}$. Po wprowadzeniu całkowitej ilości tlenku etylenu temperaturę podwyższa się do $100 \pm 5^\circ\text{C}$ i zakańcza proces po osiągnięciu żądanej lepkości masy i liczby hydroksylowej. Dalsze oczyszczanie kopolimeru przeprowadza się tak, jak oczyszczanie politlenku propylenu. Gotowy produkt powinien odpowiadać następującym wymaganiom:

Liczba hydroksylowa, mg KOH/g	0,95—1,1
Zawartość nadtlenuków, mg—równ./g, max	0,002
Zawartość grup hydroksyetylowych, %	11—13,5
Zawartość wilgoci, %, max	0,3
Zawartość potasu, mg/l, max	20
Liczba jodowa, g jodu/100 g, max	2
pH	6,5—7,7
Lepkość wg Höpplera w temp. 25°C, Pa · s	0,78—0,90

Wskutek zachodzenia reakcji przeniesienia łańcucha na monomer w makrocząsteczkach politlenku propylenu mogą tworzyć się nienasycone grupy końcowe

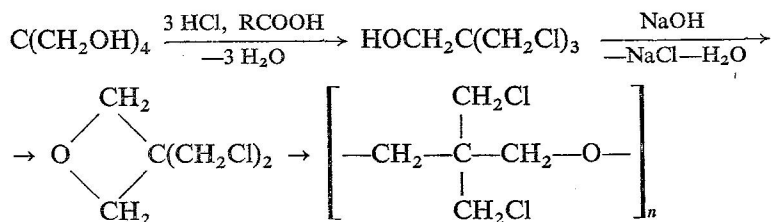


Zapobiega się temu procesowi przez wprowadzenie dodatków zawierających grupy hydroksylowe (np. gliceryny). Poliglikol propylenowy ma mały rozrzut mas cząsteczkowych ($\bar{M}_w/\bar{M}_n \approx 1,14\text{—}1,25$). Rozpuszcza się on w ketonach, chlorowęglowodorach, benzenie, toluenie. Oprócz stosowania do syntezy poliuretanów ważną dziedziną wykorzystania tego polimeru jest otrzymywanie kopolimerów z nienasyconymi tlenkami organicznymi — tlenkiem dwuwinyłu, eterem allilowoglicydylowym, meta-

krylanem glicydylowym. Wprowadzenia tych merów do łańcucha zmniejsza skłonność polimeru do krystalizacji i umożliwia wulkanizację kopolimeru siarką. Otrzymywane kauczuki pod względem odporności na niskie temperatury, odporności na działanie ozonu, własności mechanicznych (wytrzymałość na rozciąganie do 20 MN/m², wydłużenie względne przy zerwaniu do 600%) nie ustępują kauczukowi naturalnemu.

Poli-3,3-bis(chlorometylo)-oksacyklobutan

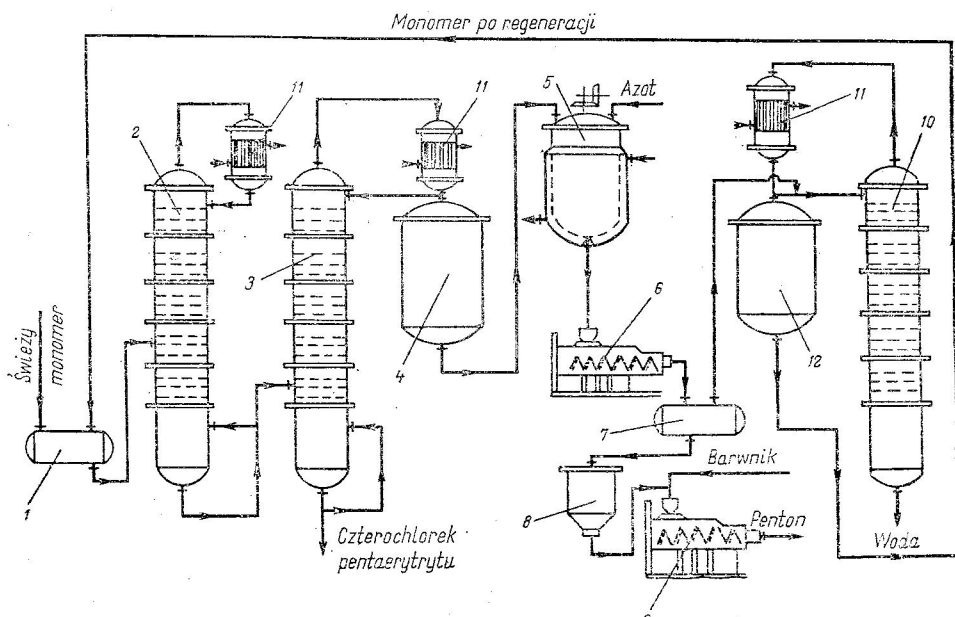
W ostatnim czasie ważne znaczenie praktyczne uzyskały pochodne poli-tlenku propylenu otrzymywane z pentaerytrytu. Przez polimeryzację 3,3-bis(chlorometylo)-oksacyklobutanu otrzymuje się cenny polimer (nazwa handlowa radziecka — pentaplast lub amerykańska — penton). Surowcem do jego otrzymywania jest 3,3-bis(chlorometylo)-oksacyklobutan, którego synteza z pentaerytrytu przebiega dwuetapowo. Początkowo przez działanie chlorowodorem na pentaerytryt w środowisku kwasu octowego lub masłowego (w temp. 80—140°C w ciągu 6—8 h) otrzymuje się trójchlorohydrynę, która pod działaniem 20-proc. wodnego roztworu NaOH w temp. 90—95°C tworzy związek pierścieniowy, który następnie polimeryzuje



3,3-bis(chlorometylo)-oksacyklobutan jest bezbarwną cieczą o tt. 18,9°C, tw. 203°C, $n_D^{20} = 1,4857 - 1,4860$ i o gęstości 1,296—1,300 g/cm³. Monomer jest bardzo nietrwały i przy przechowywaniu łatwo utlenia się na powietrzu. Dlatego dodaje się do niego antyutleniaczy (zwykle aminy aromatyczne), które barwią monomer. Trudności związane z przechowywaniem monomeru i stosunkowo mała wydajność reakcji jego otrzymywania (na etapie działania chlorowodorem otrzymuje się mieszaninę chlorohydryn pentaerytrytu składającą się z 10—15% jedno-, 15—20% dwu- i do 65% trójchlorohydryny) ograniczają produkcję jego polimeru. Polimeryzację prowadzi się w środowisku rozpuszczalników organicznych (chlorku metylenu, chlorku metylu), a także w dwutlenku siarki i in. w obecności trójfluorku boru lub trójetyloglinu pod niewielkim nadciśnieniem w reaktorze wytwarzanym przy pomocy suchego azotu. Masa cząsteczkowa otrzymywanego polimeru osiąga 250 000—400 000. Zawartość związanego chloru wynosi 45,5%. Atomy chloru w cząsteczce

polimeru są związane bezpośrednio z atomami węgla. To wiązanie chemiczne jest bardzo trwałe. Przy ogrzewaniu polimer mięknie, ale nie ulega rozkładowi do temp. 285°C.

Schemat technologiczny polimeryzacji 3,3-bis(chlorometylo)-oksacyklobutanu przedstawiono na rys. VIII.3. Proces składa się z następujących etapów: oczyszczania monomeru, polimeryzacji i końcowej obróbki polimeru.



Rys. VIII.3. Schemat procesu produkcji poli-3,3-bis(chlorometylo)-oksacyklobutanu: 1 — zbiornik surowego monomeru, 2, 3, 10 — kolumny destylacyjne, 4, 12 — zbiorniki przejściowe, 5 — polimeryzator, 6, 9 — wycłaczarki, 7 — zbiornik do oddzielenia monomeru, 8 — zbiornik, 11 — chłodnica

Surowy monomer ze zbiornika 1 kieruje się do suszenia do pierwszej kolumny destylacyjnej 2 i dalej do oczyszczania od produktu ubocznego — czterochloru pentaerytrytu do kolumny 3 i poprzez przejściowy zbiornik 4 wprowadza do polimeryzatora 5. Polimeryzacja zachodzi w temp. 200°C. Mieszanina polimeru i nieprzereagowanego monomeru przechodzi z reaktora do wycłaczarki 6, a następnie do zbiornika 8. Następnie do polimeru dodaje się barwnik i znów przepuszcza przez wycłaczarkę 9 i granuluje. Nieprzereagowany monomer przechodzi do kolumny destylacyjnej 10, gdzie oddziela się go od wody i znów kieruje do zbiornika 1.

Poniżej przedstawiono podstawowe własności fizykomechaniczne poli-3,3-bis(chlorometylo)-oksacyklobutanu (pentonu)

Gęstość w temp. 20°C, g/cm ³	
fazy amorficznej	1,39—1,41
fazy krystalicznej	1,47
Temperatura topnienia fazy krystalicznej, °C	ok. 185
Temperatura mięknięcia wg Vicata, °C	160—168
Temperatura ugięcia wg Martensa, °C	145
Współczynnik przewodności cieplnej, W/(m · K)	13,02—10 ⁻²
Współcz. rozsz. cieplnej liniowej, $\alpha \cdot 10^5$, °C ⁻¹	5—8
Wytrzymałość na rozciąganie, MN/m ²	
w temp. 20°C	40—50
w temp. 100°C	25
Wytrzymałość na zginanie w temp. 20°C, MN/m ²	65—80
Udarność, kJ/m ²	80
Moduł sprężystości poprzecznej, MN/m ²	900—1200
Wydłużenie względne przy zerwaniu, %	10—15
Przenikalność elektryczna	
przy 1 kHz	3,1—3,3
przy 1 MHz	3,1—3,0
Współczynnik strat dielektrycznych tg δ	
przy 60 Hz	0,011
przy 1 MHz	0,009—0,012
Opór właściwy	
skrośny, $\Omega \cdot \text{cm}$	(1—3) · 10 ¹⁸
powierzchniowy, Ω	(0,8—6,5) · 10 ¹⁶
Wytrzymałość na przebicie, kV/m	21 · 10 ³ —27 · 10 ³
Chłonność wody, %	
w temp. 25°C	0,01
w temp. 100°C	0,03

Penton jest odporny na działanie większości rozpuszczalników organicznych. Rozpuszcza się tylko w cykloheksanonie i chlorobenzenie, a także we wrzącym dioksanie i dwumetyloformamidzie (w temp. powyżej 110°C), jednak po ochłodzeniu roztworów poniżej 60°C wypada z nich całkowicie. Jest bardzo odporny chemicznie, odporniejszy niż polichlorek winylu i tylko nieco ustępuje pod tym względem fluoroplastom. Jest odporny na działanie stężonych kwasów nieorganicznych przy ogrzewaniu do temp. 100°C, ulega jednak rozpadowi w kwasach działających utleniająco. W celu podwyższenia odporności chemicznej do pentonu często dodaje się drobno zdyspergowanych napełniaczy, np. tlenku chromu. Penton można dobrze przetwarzać metodą wtrysku, wytłaczania z rozdmuchiwaniem, formowania próżniowego, dobrze spawa się go w strumieniu gorącego powietrza. Masę cząsteczkową pentonu charakteryzuje się liczbą lepkościową 0,5% roztworu polimeru w cykloheksanonie, któ-

ra waha się od 1,2 do 2,0. Penton o liczbie lepkościowej, mniejszej niż 1,6 stosuje się przede wszystkim na pokrycie antykorozyjne w aparaturze chemicznej i rurociągach, o liczbie lepkościowej większej niż 1,6 do produkcji wyrobów wtryskowych o dokładnych wymiarach (skurcz przy wtrysku 0,3—0,5%).

Przy wykładaniu aparatów o dużych wymiarach stosuje się arkusze z pentonu, które nakleja się klejami polarnymi (np. epoksydowymi) i następnie spawa szwy. Przy otrzymywaniu pokryć ochronnych na metalach — o grubości pokrycia do 0,5 mm — wykorzystuje się napyłanie płomieniowe proszku polimeru. Pokrycia o mniejszej grubości nanosi się przez rozpylanie (lub pędzlem) zawiesiny pentonu w rozpuszczalnikach organicznych i następnie spieka się w temp. 200—220°C.

Zagadnienia bhp oraz ochrona środowiska

Polietera same nie są toksyczne, ich działanie toksyczne spowodowane jest produktami rozpadu polimerów i niespolimeryzowanymi monomerami. Podczas rozpadu poliformaldehydu wydziela się formaldehyd, który powoduje schorzenia górnych dróg oddechowych i specyficzne porażenia skóry w postaci podrażnień i zgrubień. Podczas rozpadu pentonu wydzielają się chlorki kwasów alifatycznych, fosgen, tlenki węgla, formaldehyd. Wykazują one działanie drażniące i toksyczne. Obecność w powietrzu par chlorków kwasowych i aldehydów w stężeniach odpowiednio 600 i 0,2 mg/m³ powoduje u zwierząt podrażnienia błon śluzowych oczu i górnych dróg oddechowych. Podczas doświadczeń na zwierzętach przy ostrych zatruciach produktami rozpadu termicznego i utleniającego polieterów obserwowano przekrwienie wewnętrznych organów z krwawymi wylewami, głównie w płucach, i oprócz tego dystrofię nerek. Przy chronicznym zatruciu zachodzi naruszenie antytoksycznej działalności wątroby.

Najbardziej niebezpieczna jest produkcja politlenku etylenu. Przy pracy z tlenkiem etylenu dla zapobieżenia wybuchom nie można używać nagrzanych powierzchni i odkrytego ognia, a także trzeba zapobiegać powstawaniu ładunku elektrycznego, iskier itp. Pary tlenku etylenu są nadzwyczaj toksyczne, w małych ilościach mają działanie narkotyczne, w większych drażnią błony śluzowe, powodują duszność i wysięki w płucach. Krótkie przebywanie w atmosferze zawierającej 0,025% obj. tlenku etylenu też nie jest nieszkodliwe, a objawy zatrucia pojawiają się po kilku godzinach. Najwyższe dopuszczalne stężenie tlenku etylenu w powietrzu wynosi 1 mg/m³, a próg odczucia zapachu przez człowieka wy-

nosi $1,26 \text{ g/m}^3$. Ciekły tlenek etylenu w obecności wilgoci powoduje silne oparzenia. Takie samo działanie przy zetknięciu ze skórą wykazuje tlenek propylenu, który jest mniej toksyczny niż tlenek etylenu.