

ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИЭФИРНОЙ СМОЛЫ МАРКИ «ПН-1»

А.Н. Шведова, студент
Муромский институт ВлГУ
(Россия, г. Муром)

DOI: 10.24411/2500-1000-2019-11017

Аннотация. В данной статье рассматривается вопрос получения полиэфирной смолы марки «ПН-1», обращается внимание на её основные характеристики, компоненты, условия получения, сырьё. Рассматриваются проблемы технологического процесса получения полиэфирной смолы марки «ПН-1» и способы его оптимизации. Технологии производства полиэфирной смолы просты, безопасны и дешевы, поскольку полиэфирные смолы затвердевают при комнатной температуре без давления, без выделения летучих и других побочных продуктов с небольшой усадкой. Для изготовления продукции не требуется сложного громоздкого дорогостоящего оборудования или большого количества энергии, что позволяет быстро освоить и производство небольших по размеру изделий, так и крупнотоннажное производство. К вышеуказанным преимуществам полиэфирных смол необходимо добавить их низкую стоимость, которая в два раза ниже стоимости эпоксидных смол. В настоящее время производство ненасыщенных полиэфирных смол в нашей стране и за рубежом продолжает расти, и эта тенденция сохранится и в будущем.

Ключевые слова: полиэфирная смола марки «ПН-1», полимеризация, компоненты, отвердитель, ускоритель, технические показатели смолы, технология, сложный полиэфир, дегидратация масел, катализатор температурный режим, синтетические гидроксикарбоновые кислоты, окисление, парафин.

Полиэфирная смола – это уникальный по своим свойствам продукт, который получают в результате сложного процесса смешивания и переработки многоатомных спиртов, которые являются продуктом нефтехимической переработки, многоосновных кислот, а также ангидридов и растительных масел.

Полиэфирная смола ПН-1 представляет собой раствор ненасыщенного полиэфира на основе диэтиленгликоля, малеинового ангидрида и фталевого ангидрида в стироле.

В качестве инициатора полимеризации рекомендуется использовать перекись метилэтилкетона, ускорителя – октоат кобальта. Отверждение рекомендуется проводить при температуре не менее 25°C. Соотношение компонентов (массовое)

должно быть следующим: 93% смолы «ПН-1», 3% отвердителя (инициатора) метилэтилкетона, ускорителя октоата кобальта – 4% (при концентрации в ускорителе активного кобальта – 1,5%). Последовательность введения ускорителя и отвердителя в смолу может быть любой, однако ни в коем случае не допускается смешивать их друг с другом во избежание возгорания и взрыва.

По составу полиэфирная смола «ПН-1» представляет собой многокомпонентную смесь химических веществ различной природы, выполняющих определенные функции. Основные компоненты из которых состоят полиэфирные смолы. В таблице 1 представлены процентные соотношения частей полиэфирной смолы [1].

Таблица 1. Процентное соотношение составных частей полиэфирной смолы

Наименование	Функция	Типичное содержание в смоле
Ненасыщенный полиэфирный олигомер - полиэфир	Основное полимеризующееся вещество	65-70%
Растворитель	Снижает вязкость и сополимеризуется с основным веществом	25-30%
Инициатор	Обеспечивает процесс полимеризации смолы	1,5-8%
Ускоритель	Обеспечивает высокую скорость полимеризации	1,5-6%
Ингибитор	Не позволяет полимеризоваться смоле в процессе хранения	0,05%

Сложный полиэфир, который является основным компонентом, является продуктом реакции поликонденсации многоатомных спиртов с многоосновными кислотами или ангидридами, содержащими сложноэфирные группы в основной цепи -СО-С. Этиленгликоль, диэтиленгликоль, пропиленгликоль, глицерин и дипропиленгликоль чаще всего используются в качестве многоатомных спиртов. В качестве кислот и ангидридов используются фумаровая кислота, адипиновая кислота, малеиновый ангидрид и фталевый ангидрид. В состоянии готовности к обработке полиэфир имеет низкую молекулярную массу, а в процессе формования изделий после введения инициаторов отверждения он превращается в полимер с высокой молекулярной массой и трехмерной сетчатой структурой, что вызывает высокую прочность и химическая стойкость материала.

Вторым необходимым компонентом является мономер - растворитель. Кроме того, растворитель играет двойную роль. С одной стороны, это снижает вязкость смолы до уровня, необходимого для обработки, поскольку сам полиэфир слишком густой. С другой стороны, мономер-растворитель активно участвует в сополимеризации с полиэфиром, обеспечивая приемлемую скорость полимеризации и высокую глубину отверждения материала (сами полиэфирные отверждаются очень медленно). Чаще всего для этой цели используется стирол, который хорошо растворим, очень эффективен и дешев, но имеет недостаток токсичности и воспламеняемости.

Инициатор отверждения – пероксид или гидропероксид – является компонентом, необходимым для превращения поли-

эфирных смол из жидкости в твердое состояние. При взаимодействии с другим необходимым компонентом - ускорителем, инициатор распадается на свободные радикалы, которые возбуждают процесс полимеризации цепи, превращая молекулы полиэфирного олигомера также в свободные радикалы. Цепная реакция протекает с высокой скоростью и с выделением большого количества тепла. Инициатор вводится в смолу непосредственно перед формованием. После введения инициатора форма должна быть заполнена через 12-24 часа, поскольку по истечении этого времени смола перейдет в желатиновое состояние.

Четвертый компонент ненасыщенной полиэфирной смолы «ПН-1» представляет собой ускоритель (катализатор) отверждения, который, как упомянуто выше, необходим для реакции с инициатором, что приводит к образованию свободных радикалов, которые инициируют процесс полимеризации. Ускоритель может быть введен в состав сложных полиэфиров как на стадии производства, так и непосредственно во время обработки перед введением инициатора. Наиболее эффективными ускорителями отверждения сложных полиэфиров при комнатной температуре являются соли кобальта, в частности нафтенат кобальта и октоат кобальта.

Полимеризация полиэфирных смол необходима не только для активации и ускорения, но иногда и для замедления. Дело в том, что полиэфирные смолы и без инициаторов и самих ускорителей могут образовывать свободные радикалы и преждевременно полимеризоваться при хранении. Для предотвращения преждевременной полимеризации необходим ингибитор (замедлитель) отверждения. Механизм его

действия заключается во взаимодействии с периодически возникающими свободными радикалами с образованием малоактивных радикалов или соединений нерадикальной природы. Фенол, трикрезол, хиноны и некоторые органические кислоты будут использоваться в качестве ингибиторов. Ингибиторы вводятся в состав сложных полиэфиров в очень небольшом количестве (около 0,02-0,05%) на стадии изготовления.

Компоненты, описанные выше, являются основными, из которых полиэфирные смолы фактически изготавливаются в качестве связующих. Однако на практике при формовании изделий в сложные полиэфирные вводятся огромное количество добавок, выполняющих широкий спектр функций и модифицирующих свойства исходных смол. Эти компоненты включают порошковые наполнители, вводимые с целью удешевления, уменьшения усадки, повышения огнестойкости; армирующие наполнители (стеклоткани), используемые для улучшения механических свойств, красители, пластификаторы, стабилизаторы и другие [1].

Сырьем для производства ненасыщенной полиэфирной смолы «ПН-1» являются:

1. Диэтиленгликоль представляет собой бесцветную вязкую жидкость. С температурой кипения 247 °С, температурой плавления 6 °С и плотностью 1180 кг/м³. В промышленности диэтиленгликоль получают путем взаимодействия этиленгликоля с этиленоксидом или этиленгликоля с этиленхлоргидрином.

2. Малеиновый ангидрид – бесцветные кристаллы с температурой плавления 52,8 °С, температурой кипения 200 °С. При растворении в воде дает малеиновую кислоту, в спиртах – диалкиламино; хорошо растворим в диоксане, ацетоне, этилацетате, хлороформе. Малеиновый ангидрид получают парофазным окислением бензола или фурфурола.

3. Фталевый ангидрид – бесцветные кристаллы с температурой плавления 130,8 °С, температурой кипения 284,5 °С и плотностью 1527 кг/м³; легко сублимируется. В холодной воде практически не рас-

творяется, в горячем виде гидролизует до ортофталевой кислоты. Умеренно растворим в органических растворителях. Фталевый ангидрид получают окислением нафталина или оксилола в газовой фазе.

4. В качестве растворителя используется стирол (содержание стирола составляет 33 мас.%), И в процессе полимеризации он играет роль отвердителя наряду с инициаторами и ускорителями [2].

Простейшим непрерывным процессом производства ненасыщенной полиэфирной смолы «ПН-1» является реакция смеси малеинового и фталевого ангидридов с оксью пропиленом. Для иницирования этой цепной реакции необходимо наличие небольшого количества гликоля. Так как реакция взаимодействия ангидридов с эпоксидными группами происходит при относительно низких температурах, двойные связи малеата не изомеризуются в более активную трансконфигурацию. Для осуществления этой изомеризации, необходимой для дальнейшего взаимодействия со стиролом, полученный полимер должен быть подвергнут дополнительному нагреву [3].

Технологический процесс производства смолы состоит из следующих стадий: подготовка и загрузка в реактор исходного сырья; поликонденсация под атмосферным давлением; поликонденсация под вакуумом; растворение полиэфира в реакторе - растворителе; охлаждение и слив готового продукта.

Процесс образования смолы «ПН-1» сопровождается процессом дегидратации масел, который происходит при 260-270 °С в присутствии катализатора – фталевого ангидрида. В этом случае рекомендуется использовать рафинированное касторовое масло или его дистиллированную кислоту. В зависимости от условий температурный режим процесса может находиться в диапазоне 200-260 °С.

Гликоль загружают в реактор, а затем добавляют фталевый и малеиновый ангидриды. Как правило, избыток гликоля в 5–10% используется для компенсации потерь, вызванных испарением и побочными реакциями. Первая стадия реакции, образование «полуэфира», происходит само-

произвольно при относительно низкой температуре, после чего реакционную массу нагревают для завершения образования эфира. Скорость потока инертного газа через реактор может быть увеличена для отгонки воды, образующейся в ходе реакции конденсации. Паровые теплообменники часто используются для более полного удаления воды из гликоля, который возвращается в реактор.

На следующей стадии этерификации температура реакционной массы поднимается до 190-220 °С. Более высокая температура способствует изомеризации малеатов в фумараты, но в то же время вызывает побочные реакции через двойные связи.

Одной из основных трудностей процесса синтеза является перенос гликолей с водой. Чтобы предотвратить потерю гликолей, используется специальная вертикальная система холодильников (конденсаторов). В то же время сам реактор аналогичен тому, который используется при производстве алкидов. Это объясняет тот факт, что заводы по производству полиэфирной смолы часто сочетаются с производством алкидных смол. Эти особенности процесса и наличие значительного количества компонентов реакции определяют требования к проектированию и управлению процессом.

В современных производственных процессах регулировка обеспечивается системой автоматизации, которая включает в себя: автоматическое дозирование компо-

нентов в широком диапазоне массовых компонентов; поддержание температуры с точностью ± 1 °С от заданного значения; поддержание заданной скорости химической реакции; автоматический расчет момента перехода на вакуумную стадию процесса; хранение программ синтеза для различных марок смол.

Более высокая производительность может быть достигнута путем внесения некоторых изменений в производственный цикл. В частности, время загрузки / выгрузки сырья может быть уменьшено за счет увеличения размеров соответствующего оборудования и степени автоматизации.

Более сложной задачей модернизации является повышение скорости теплообмена и охлаждения, поскольку эти параметры зависят от конструкции реактора. Увеличение скорости теплопередачи в реакторе, в частности, за счет улучшения конструкции смесителя, с достижением лучшего горизонтального и вертикального перемешивания.

Другим параметром, который определяет эффективность производства, является контроль над такими параметрами процесса, как вязкость продукта, кислотное и гидроксильное число. На современных реакторах для этих целей устанавливаются специальные измерительные системы, которые в режиме реального времени определяют все эти параметры процесса.

Библиографический список

1. Алентьев А.Ю., Яблокова М.Ю. Связующие для полимерных композиционных материалов. – М.: МГУ имени М.В. Ломоносова, 2010.
2. ГОСТ 27952-88 Смолы полиэфирные ненасыщенные. Технические условия.
3. ГОСТ 18329-73 Смолы и пластификаторы жидкие. Методы определения плотности.
4. Пот У. Полиэфиры и алкидные смолы, 2009.
5. Семчиков Ю. Д. Высокомолекулярные соединения: Учеб.для вузов. – М.: «Академия», 2005.

TECHNOLOGY OF OBTAINING POLYESTER RESIN MARK "PN-1"

A.N. Shvedova, *student*
Murom Institute VISU
(Russia, Murom)

Abstract. *This article discusses the issue of obtaining a PN-1 polyester resin, draws attention to its main characteristics, components, production conditions, and raw materials. The problems of the technological process of obtaining a polyester resin brand "PN-1" and how to optimize it. Polyester resin technologies are simple, safe and cheap because polyester resins harden at room temperature without pressure, without releasing volatile and other by-products with a slight shrinkage. For the manufacture of products does not require complex cumbersome expensive equipment or large amounts of energy, which allows you to quickly master and manufacture small-sized products, and large-scale production. To the above advantages of polyester resins it is necessary to add their low cost, which is two times lower than the cost of epoxy resins. Currently, the production of unsaturated polyester resins in our country and abroad continues to grow, and this trend will continue in the future.*

Keywords: *polyester resin "PN-1", polymerization, components, hardener, accelerator, resin technical indicators, technology, polyester, oil dehydration, temperature catalyst, synthetic hydroxycarboxylic acids, oxidation, paraffin.*