

Федеральное агентство по образованию Российской Федерации

Государственное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования

Ивановский государственный химико-технологический  
университет

***Т. С. УСАЧЕВА***

# **ОБЩАЯ ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛИМЕРОВ**

## **Часть I. ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИИ СИНТЕЗА ПОЛИМЕРИЗАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ**

*Текст лекций*

Иваново 2006

УДК 541.64

Усачева Т.С. Общая химическая технология полимеров. Ч. 2. Основы технологии синтеза полимеризационных полимеров: Текст лекций / ГОУ ВПО Иван. гос. хим.-технол. ун-т: Иваново, 2006. 60 с. ISBN 5-9616-0122-6

Рассмотрены различные промышленные варианты проведения полимеризации. Приведены теоретические основы процессов и их технологические особенности.

Текст лекций предназначен для студентов специальности 250500 «Технология высокомолекулярных соединений» (специализации 250501 «Технология пластических масс» и 250504 «Технология полимеров медико-биологического назначения»).

Табл. 2. Ил. 16. Библиогр. 13 назв.

#### Р е ц е н з е н т

доктор химических наук Л.Н. МИЗЕРОВСКИЙ  
(Ивановский государственный химико-технологический университет)

ISBN 5-9616-0122-6

© ГОУ ВПО Ивановский  
государственный химико-  
технологический университет,  
2006

## СОДЕРЖАНИЕ

Введение	4
Особенности процессов полимеризации и поликонденсации	5
Полимеризационный метод синтеза полимеров	6
Полимеризация в массе	7
Физико-химические основы полимеризации в массе (блоке)	7
Особенности процесса при глубоких степенях превращения	8
Механизм обрыва макрорадикалов на глубоких степенях превращения	11
Гетерогенная полимеризация	13
Регулирование процессов полимеризации в массе	14
Общие принципы построения технологического процесса получения полимеров в массе	17
Выбор типа реактора и режима процесса полимеризации в массе	22
Технологический расчет реактора	23
Достоинства и недостатки метода полимеризации в массе	25
Газофазная полимеризация	26
Полимеризация в суспензии	28
Физико-химические основы полимеризации в суспензии	28
Влияние некоторых факторов на процесс суспензионной полимеризации	29
Общие принципы построения технологического процесса суспензионной полимеризации	31
Технологические особенности суспензионной полимеризации	33
Достоинства и недостатки суспензионной полимеризации	34
Полимеризация в растворе	35
Физико-химические основы полимеризации в растворе	35
Кинетические закономерности процесса	38
Общие принципы построения технологии полимеризации в растворе	41
Технологические особенности полимеризации в растворе	42
Достоинства и недостатки полимеризации в растворе	44
Полимеризация в эмульсии	45
Физико-химические основы полимеризации в эмульсии	45
Механизм эмульсионной полимеризации	47
Принципиальная технологическая схема процесса эмульсионной полимеризации	51
Технологические особенности эмульсионной полимеризации	52
Достоинства и недостатки эмульсионной полимеризации	54
Заключение	55
Контрольные вопросы	56
Список литературы	58

## ВВЕДЕНИЕ

Технология – это наука или область практической деятельности человека, направленная на превращение исходного сырья в предметы потребления или орудия производства, или иначе - это совокупность средств, методов и приемов, позволяющих достичь поставленной цели.

Дословный перевод означает следующее: «техно» – искусство, ремесло (с древнегреческого), «логос» – понятие, учение. Таким образом, технология - это учение о ремесле, искусство ремесла.

Технология родилась давно, за много тысячелетий до того, как появилась наука. С древнейших времен и до настоящего времени технологию держат в секрете, будь то технология фарфора, стекла, косметических средств или других материалов.

Публикаций по технологии весьма немного. В рекламных проспектах фирм много восторженных эпитетов, посвященных новому товару или машине, но ни слова о том, как же они производятся?

До наступления научно-технической революции большинство инженерных изобретений делалось без серьезной научной проработки. Подобная ситуация в некоторой степени имеет место и в наше время. Но сейчас налицо и встречный процесс. Наука накопила обширные знания во многих областях и стала вытеснять эмпирический подход к технологии. Так появились наукоемкие технологии, к которым относится большое число и химических технологий.

Главные критерии, которым должна соответствовать современная технология, следующие: простота, малостадийность (а лучше – одностадийность), малая энергоемкость, высокая производительность и экономичность, непрерывность, замкнутость (малоотходность), низкие требования к наличию примесей в сырье и к его подготовке, высокое качество получаемой продукции.

В курсе ОХТ полимеров рассматриваются общие закономерности получения полимеров, факторы, влияющие на данный процесс, а также условия регулирования и управления качеством получаемого полимера.

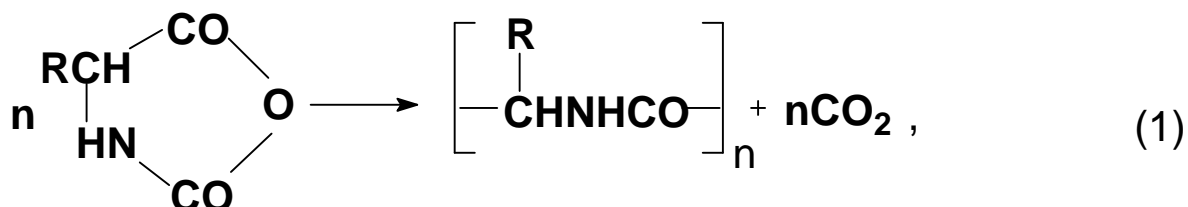
Известно, что для получения полимеров из мономеров необходимо осуществить реакцию полимеризации или поликонденсации, которые характеризуются определенными отличительными признаками.

## ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССОВ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ И ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ

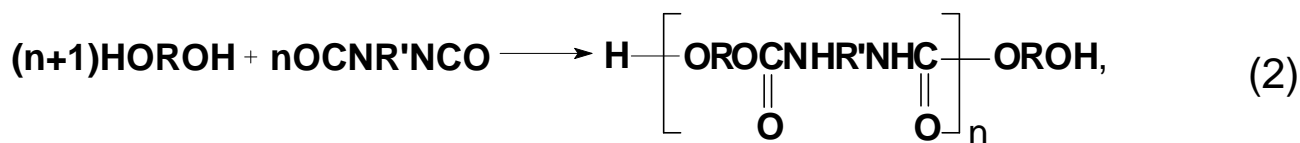
Полимеризация – это разновидность реакции присоединения. Она заключается в соединении между собой большого числа мономерных молекул, содержащих кратные связи или циклы. Реакция не сопровождается выделением побочных продуктов. Химические составы мономера и полимера тождественны, в результате реакции происходит перераспределение связей.

Поликонденсация – это разновидность реакции замещения. Она заключается в образовании высокомолекулярного соединения, сопровождающемся, как правило, отщеплением низкомолекулярного побочного продукта. Мономеры должны содержать не менее двух реакционноспособных функциональных групп. Химические составы мономеров и полимеров отличны друг от друга.

Критерии, положенные в основу данного разделения процессов, оказываются не всегда справедливыми. Так, например, известны реакции полимеризации, сопровождающиеся образованием побочных продуктов (полимеризация N-карбоксиянгидридов  $\alpha$ -аминокарбоновых кислот:



а также реакции поликонденсации, не сопровождающиеся выделением низкомолекулярного соединения (образование полиуретанов):



Критерием, позволяющим однозначно разделить процесс синтеза полимеров на полимеризацию и поликонденсацию, является механизм процесса.

В этом случае особенности двух методов могут быть сформулированы следующим образом.

Полимеризация:

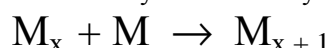
1. Схема процесса  $M_x + M \rightarrow M_{x+1}$

2. Высокомолекулярное соединение в радикальных процессах образуется почти сразу после начала реакции, вплоть до завершения ее в реакционной смеси находятся мономер и полимер большой молекулярной массы. Промежуточные продукты, как правило, не могут быть выделены. Молекулярная масса ( $MM$ )  $\neq f(\alpha, \tau)$ .

3. До достижения сравнительно большой глубины реакции увеличение продолжительности ее практически не влияет на молекулярную массу полимера, при этом растет в основном его количество.  $C = f(\tau)$ .

Поликонденсация:

1. Схема процесса  $M_x + M_y \rightarrow M_{x+y}$ ,



2. Высокомолекулярное соединение образуется, как правило, только при практически полном завершении реакции, но мономер исчезает в реакционной массе практически сразу за счет образования олигомеров, которые затем взаимодействуют между собой, превращаясь в полимер. Промежуточные продукты в принципе поддаются выделению.  $MM = f(\alpha, \tau)$ .

3. Молекулярная масса полимера в ходе поликонденсации непрерывно растет.

Поскольку полимеризация и поликонденсация принципиально отличаются друг от друга по механизму и характеру образования полимера, должны отличаться и технологические особенности осуществления этих процессов.

## ПОЛИМЕРИЗАЦИОННЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА ПОЛИМЕРОВ

При осуществлении полимеризации необходимо помнить, что это сильно экзотермический процесс. При электронной перестройке одного моля двойных связей освобождается порядка 20 ккал (80 кДж), поскольку  $\pi$ -электронный уровень расположен выше уровня  $\sigma$ -электронов. Таким образом, свободнорадикальная атака мономера при инициировании полимеризации – экзотермический процесс, в то время как разложение инициатора на свободные радикалы – эндотермическая реакция.

Одновременно существуют и ряд других физических аспектов полимеризации, которые определяют, например, полимеризуется ли мономер в конденсированной или газообразной фазе, полимеризуется ли мономер в массе или в присутствии других инертных компонен-

тов: растворителя или осадителя. При этом ряд факторов, таких как природа мономера, тип выбранного механизма полимеризации, физическое состояние образующегося полимера, наконец, возможность проведения процесса в промышленных условиях, определяют физические условия, при которых следует проводить полимеризацию.

Выбор способа проведения полимеризации определяется:

- 1) задачами, которые ставятся при осуществлении процесса. Это, например, получение полимера определенной молекулярной массы или молекулярно-массового распределения;
- 2) требованиями, предъявляемыми к получаемому продукту. Например, для производства ряда изделий из полимеров необходимы их растворы, ряд изделий получают из полимера, находящегося в виде гранул или порошка;
- 3) природой компонентов полимеризационной системы;
- 4) технологическими требованиями. Например, возможностями оборудования и т.д.

Различают следующие промышленные способы полимеризации:

- в среде мономера (газофазная, в массе или блоке);
- в растворе;
- в эмульсии или латексная;
- в суспензии или бисерная, гранульная или жемчужная.

В лабораторной практике используются и ряд других способов, например, полимеризация в жидких кристаллах, полимеризация на матрицах и другие.

## **ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ В МАССЕ**

### **Физико-химические основы полимеризации в массе (блоке)**

Полимеризация в массе – это способ проведения полимеризации, при котором исходный мономер находится в жидкой фазе в неразбавленном виде. Механизм блочной полимеризации может быть различным в зависимости от природы возбудителя процесса и мономера: радикальным, ионным и координационно-ионным.

Иницированная полимеризация является одним из наиболее распространенных методов радикальной полимеризации в промышленности, однако в ряде случаев, например, при получении полистирола, осуществляют термополимеризацию. В качестве инициаторов

используют органические перекиси, а также азо- и диазосоединения, при ионной полимеризации – щелочные или щелочноземельные металлы, кислоты, катализаторы Фриделя-Крафтса, Циглера-Натта и другие соединения. Об этом, в частности, необходимо помнить, если полимер в дальнейшем будет использован в изделиях медико-биологического назначения.

Реакционная система при полимеризации в массе может быть гомогенной и гетерогенной. Если образующийся в ходе полимеризации полимер растворим в мономере в условиях процесса, то в конце его образуется концентрированный раствор полимера в мономере, либо расплав полимера. Это гомогенный процесс. При гетерогенном процессе полимер не растворяется в собственном мономере, а образует отдельную жидкую или твердую фазу.

Помимо мономера и возбудителя полимеризации реакционная система может включать в себя различные добавки: регуляторы молекулярной массы, в качестве которых используют меркаптаны, стабилизаторы – амины, фенолы, сложные эфиры пирокатехинфосфористой кислоты и др.

Некоторые из вводимых в систему компонентов оказываются химически связанными с полимером, а другие, например, стабилизаторы (антиоксиданты) механически связаны с компонентами композиции и могут мигрировать на поверхность полимерного материала и, следовательно, поступать в контактирующие с изделиями среды (воздух, воду, пищевые продукты).

### **Особенности процесса при глубоких степенях превращения**

Полимеризация в массе получила широкое распространение в промышленности, при этом в большинстве случаев процесс ведут до высоких степеней конверсий, т.е. превращения мономера в полимер. Это продиктовано в первую очередь экономическими соображениями. На глубоких конверсиях проявляется ряд специфических особенностей.

Так, для блочной полимеризации характерна аномальная зависимость скорости процесса и молекулярной массы полимера от глубины превращения мономера. Это явление в радикальной полимеризации получило название гель-эффекта. Гель-эффект в различной мере присущ всем мономерам, но в наибольшей степени тем из них, ко-

торые плохо растворяют или совсем не растворяют образующийся полимер.

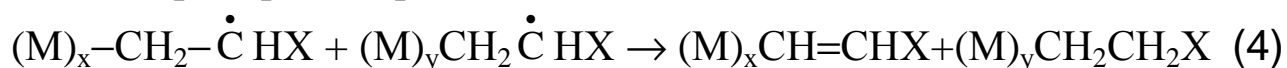
Что же такое гель-эффект? Гель-эффект или эффект Тромсдорфа – это явление самопроизвольного увеличения скорости радикальной полимеризации некоторых мономеров при достижении определенной степени превращения мономера в полимер. Гель-эффект связан с диффузионными затруднениями, обусловленными быстрым увеличением вязкости среды и, как правило, сопровождается повышением молекулярной массы полимера.

Вязкость большинства жидких мономеров составляет величину (0,5-10) спз, а вязкость концентрированных растворов и расплавов полимеров в условиях полимеризации в массе может достигать ( $10^4$ - $10^6$ ) пз. Такое колоссальное увеличение вязкости вызывает резкое уменьшение константы скорости реакции обрыва цепи.

Напомним, что обрыв радикально-цепного процесса полимеризации обусловлен в большинстве случаев взаимодействием макрорадикалов по механизму рекомбинации:



или диспропорционирования:



При этом энергия активации реакции рекомбинации близка нулю, а энергия активации реакции диспропорционирования на 21 кДж/моль выше.

Низкая скорость диффузии малоподвижных радикалов в вязкой среде приводит к увеличению их «жизни», что неизбежно приведет к возрастанию их концентрации в реакционной системе. Благодаря этому увеличивается количество мономерных молекул, присоединяющихся к этим радикалам в единицу времени, т.е. повышается общая скорость полимеризации. Одновременно вследствие более позднего обрыва цепи макрорадикалов растет степень полимеризации – это и есть гель-эффект.

Чем интенсивнее возрастает вязкость среды, тем сильнее проявляется гель-эффект. Добавлением в мономер загустителя или понижением температуры можно вызвать гель-эффект на более ранних стадиях процесса.

Наоборот, при осуществлении реакции полимеризации в растворе гель-эффект наблюдается при более высоких степенях конверсии или отсутствует.

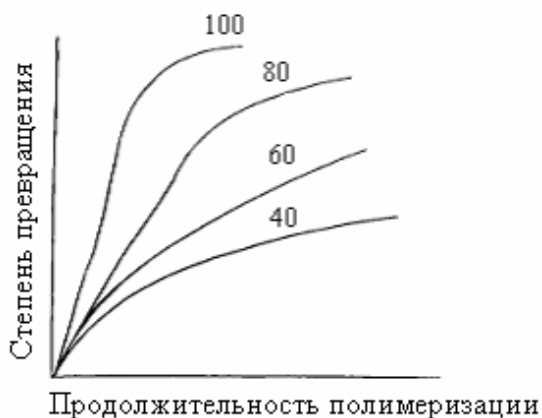


Рис. 1. Зависимость степени превращения мономера от времени при полимеризации метилметакрилата, инициируемой перекисью бензоила, при 50 °С в растворе бензола. На кривых показаны концентрации метилметакрилата, мол. %

На рис.1 в качестве примера показано влияние концентрации мономера на скорость полимеризации. Явление гель-эффекта в этом случае наблюдается при 80 %-ной концентрации мономера.

В отличие от реакции обрыва цепи, зависящей от вязкости реакционной системы, реакция роста цепи в большинстве случаев не контролируется диффузией до очень глубоких степеней превращения.

Кинетика распада инициатора не должна зависеть от вязкости среды, однако, практика показывает, что эффективность инициирования снижается с ростом глубины превращения. Причина данного явления состоит в так называемом «эффекте клетки» (эффект Франка-Рабиновича).

«Эффектом клетки» называется уменьшение выхода свободных радикалов при мономолекулярном гомолитическом распаде вещества (т.е. инициатора по реакции



в жидкой фазе по сравнению с их выходом в газовой фазе.

В газе разделение продуктов распада происходит практически мгновенно, а в жидкости образовавшаяся при распаде радикальная пара сосуществует некоторое время в микропространстве, ограниченном молекулами субстрата (так называемая клетка Франка-Рабиновича). Вследствие этого вероятность взаимодействия продуктов распада между собой, т.е. их рекомбинация достаточно велика.

Разделение радикальной пары происходит в результате диффузии или при взаимодействии одного из радикалов пары с молекулами субстрата, образующими стенку клетки.

Как пример подобных явлений рассмотрим в схематическом виде расщепление перекиси бензоила в присутствии мономера М (клетка изображена квадратными скобками):