

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.

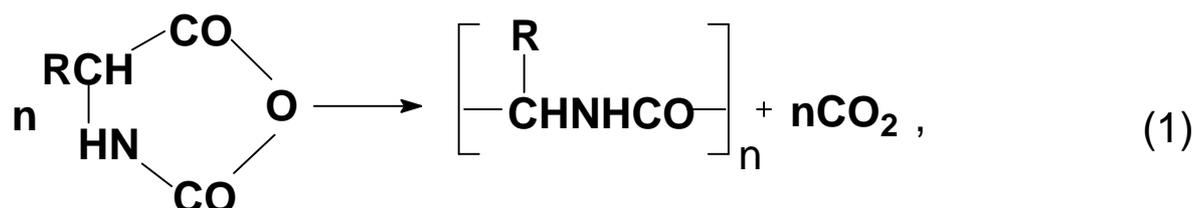
Известно, что для получения полимеров из мономеров необходимо осуществить реакцию полимеризации или поликонденсации, которые характеризуются определенными отличительными признаками.

ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССОВ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ И ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ

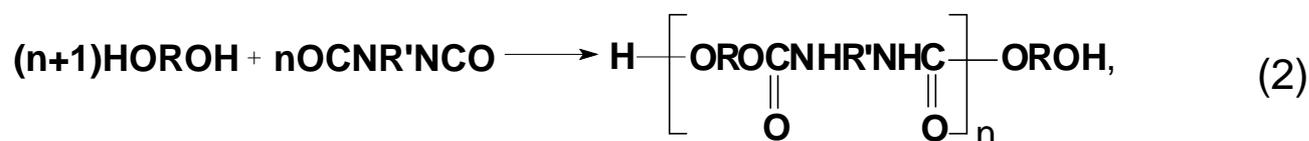
Полимеризация – это разновидность реакции присоединения. Она заключается в соединении между собой большого числа мономерных молекул, содержащих кратные связи или циклы. Реакция не сопровождается выделением побочных продуктов. Химические составы мономера и полимера тождественны, в результате реакции происходит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

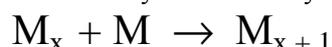
1. Схема процесса $M_x + M \rightarrow M_{x+1}$

2. Высокмолекулярное 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 (ММ) $\neq f(\alpha, \tau)$.

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. Высокмолекулярное 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. $ММ = f(\alpha, \tau)$.

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 π -электронный уровень расположен выше уровня σ -электронов. Таким образом, свободнорадикальная атака мономера при иницировании 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.

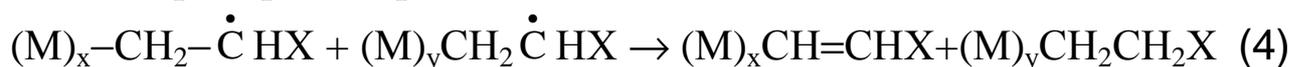
Что же такое гель-эффект? Гель-эффект или эффект Тромсдорфа – это явление самопроизвольного увеличения скорости радикальной полимеризации некоторых мономеров при достижении определенной степени превращения мономера в полимер. Гель-эффект связан с диффузионными затруднениями, обусловленными быстрым увеличением 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 растворителе гель-эффект наблюдается при более высоких степенях конверсии или отсутствует.

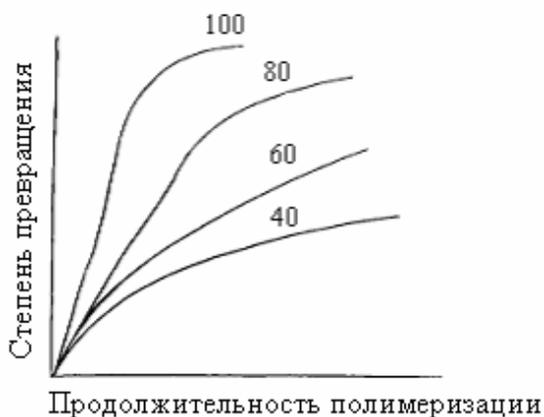


Рис. 1. Зависимость степени превращения мономера от времени при полимеризации метилметакрилата, инициируемой перекисью бензоила, при 50 °С в растворе бензола. На кривых показаны концентрации метилметакрилата, мол. %

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):