

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.

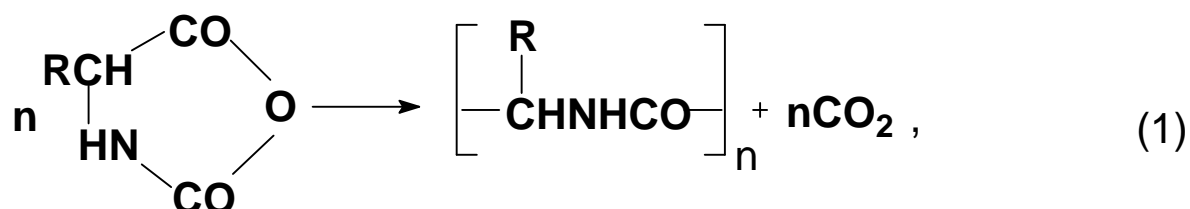
Известно, что для получения полимеров из мономеров необходимо осуществить реакцию полимеризации или поликонденсации, которые характеризуются определенными отличительными признаками.

ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССОВ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ И ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ

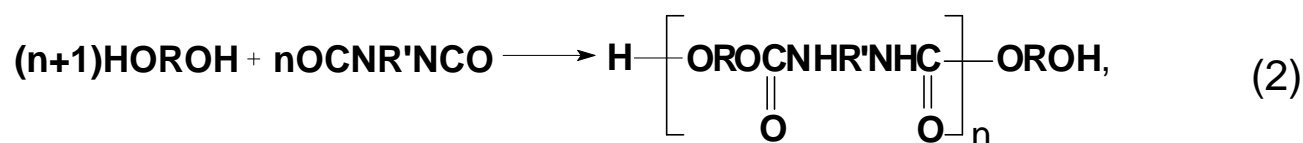
Полимеризация – это разновидность реакции присоединения. Она заключается в соединении между собой большого числа мономерных молекул, содержащих кратные связи или циклы. Реакция не сопровождается выделением побочных продуктов. Химические составы мономера и полимера тождественны, в результате реакции происходит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

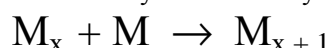
1. Схема процесса $M_x + M \rightarrow M_{x+1}$

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.

$MM = f(\alpha, \tau)$.

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 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.

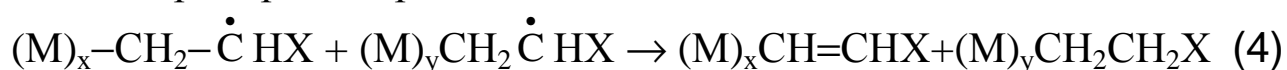
Что же такое гель-эффект? Гель-эффект или эффект Тромсдорфа – это явление самопроизвольного увеличения скорости радикальной полимеризации некоторых мономеров при достижении определенной степени превращения мономера в полимер. Гель-эффект связан с диффузионными затруднениями, обусловленными быстрым увеличением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

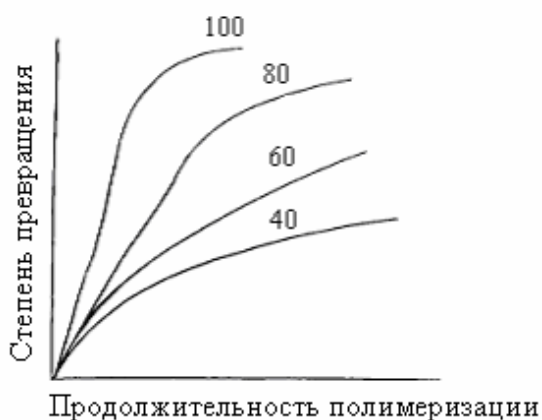


Рис. 1. Зависимость степени превращения мономера от времени при полимеризации метилметакрилата, инициируемой перекисью бензоила, при 50 °С в растворе бензола. На кривых показаны концентрации метилметакрилата, мол. %

На рис.1 в качестве примера показано влияние концентрации мономера на скорость полимеризации. Явление гелевого 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

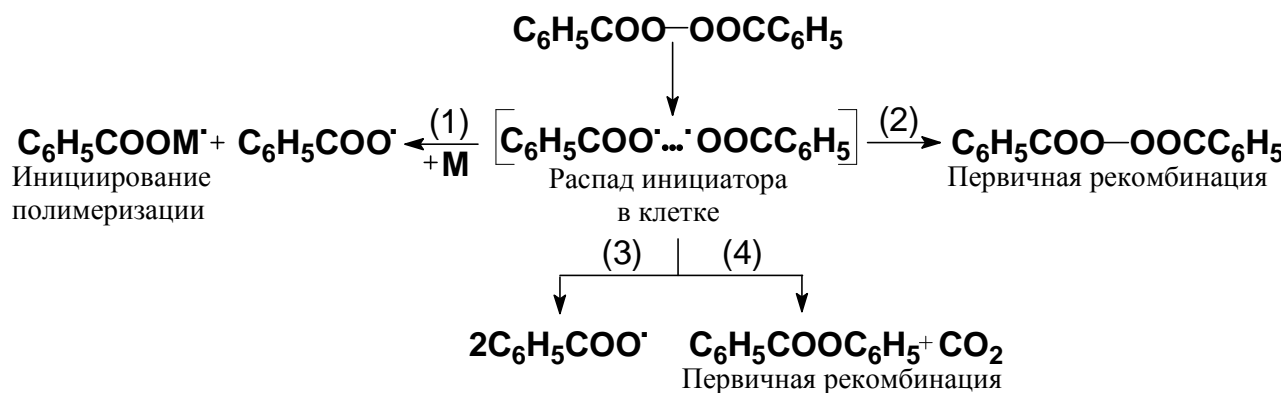


в жидкой фазе по сравнению с их выходом в газовой фазе.

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):



В результате рекомбинации получается или исходная перекись, или устойчивый фенилбензоат, не способный расщепляться на свободные радикалы в обычных условиях. Вероятность протекания процесса (4) достаточно велика и это является главным фактором, приводящим к пониженной эффективности инициирования.

По мере возрастания вязкости среды скорость диффузии уменьшается, доля радикалов, рекомбинирующих в клетке возрастает, а эффективность инициирования соответственно снижается. Очевидно, что в этих условиях вероятность выхода из клетки существенно зависит от реакционной способности радикала и молекул среды (субстрата).

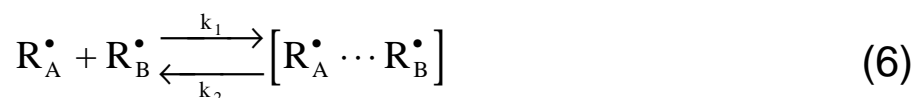
Механизм обрыва макрорадикалов на глубоких степенях превращения

Макрорадикал – продукт реакции роста цепи. В макрорадикалах активный центр занимает только незначительную часть общего объема молекулы. Поэтому, чтобы макрорадикалы провзаимодействовали друг с другом, недостаточно их сближения.

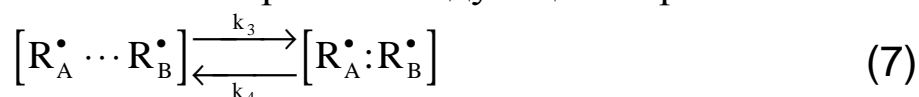
Тепловое движение макрорадикалов в растворе складывается из поступательного и вращательного движения его в целом, а также колебательного и вращательного движения всех звеньев цепи друг относительно друга. Так как свернутые конформации цепей обладают большей термодинамической вероятностью, чем вытянутые, то макрорадикал в растворе вследствие значительной свободы вращения звеньев представляет собой заполненный молекулами мономера клубок. Вероятность пребывания активного радикального центра, находящегося на конце цепи, значительно выше внутри клубка, чем на его поверхности.

Механизм обрыва макрорадикалов включает в себя три стадии:

- первая стадия: поступательная или трансляционная диффузия. Она связана с перемещением макромолекулярных клубков до встречи друг с другом, в результате образуется объединенный клубок, в котором реакционные центры, находящиеся на концах двух макрорадикалов, удалены друг от друга. Данный процесс можно изобразить следующим образом:



- вторая стадия: сегментальная диффузия. При этом происходит сближение активных концов в результате диффузии их в объединенном клубке друг к другу на расстояние, при котором возможно химическое взаимодействие. Сегментальная диффузия осуществляется вследствие значительной свободы вращения звеньев цепи относительно друг друга и приводит к перемещению отрезков цепи (сегментов). Данный процесс можно изобразить следующим образом:



- третья стадия: химическое взаимодействие радикалов с образованием полимерной молекулы



Общая скорость реакции обрыва цепи выражается уравнением:

$$v_{\text{обр}} = k_0 [R_A^\bullet] [R_B^\bullet], \quad (9)$$

где K_0 – эффективная константа скорости реакции обрыва, обратно-пропорциональна вязкости исходной системы.

Для большинства исследованных виниловых мономеров стадией, определяющей скорость процесса, является сегментальная диффузия концов макрорадикалов. Радикалы различных размеров в диффузионно-контролируемой области в различной степени принимают участие в реакции обрыва и передачи цепи. Поэтому характер самоускорения при полимеризации в массе может определяться не только природой мономера, но и природой инициатора, его концентрацией и скоростью расходования в ходе полимеризации.

ГЕТЕРОГЕННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

К гетерогенным полимеризационным процессам относят реакции, в которых растущие радикалы переходят из одной фазы в другую. Обычно это связано с образованием твердого нерастворимого полимера, в то время как мономер может присутствовать в газовой фазе (газофазная полимеризация) или жидкой (полимеризация в массе, растворе, эмульсии или суспензии). Такого типа процессы преобладают в радикальной полимеризации, например, все галогензамещенные виниловые соединения (включая винилхлорид), акрилонитрил, этилен при высоких давлениях (в этом случае полимер образует жидкую несмешивающуюся с мономером фазу), и многие другие относятся к этому классу.

Для реакций этого типа характерны необычные кинетические зависимости. Так, порядок реакции по инициатору обычно значительно превышает 0,5; молекулярная масса растет с увеличением конверсии, реакция имеет автокаталитический характер и т.д.

Предполагается, что полимерные радикалы при переходе в конденсированную фазу в значительной степени теряют свою активность, т.к. реакционный центр может оказаться «замурованным» (окклюдированным) в массе полимера. Степень окклюзии нельзя определить точно, однако очевидно, что она будет зависеть от структуры полимера, степени его набухания в реакционной среде, слипаемости (коалесценции) полимерных частиц и т.д. В одних случаях полимерная фаза может оказаться рыхлой и хорошо проницаемой для мономера (поливинилхлорид, полиэтилен выше точки его плавления), в других – непроницаемой (полиакрилонитрил при низких температурах).

По-видимому, в гетерогенных условиях константы скоростей всех элементарных реакций будут уменьшаться, но в первую очередь это коснется реакции бимолекулярного обрыва. Взаимодействие окклюдированных радикалов друг с другом будет происходить только в том случае, если они окажутся на поверхности полимерных частиц. В результате заметного снижения скорости обрыва цепи и общая скорость полимеризации и молекулярная масса возрастают с увеличением конверсии.

При сильной окклюзии полимер может содержать захваченные «живые» радикалы, которые можно идентифицировать методом ЭПР.

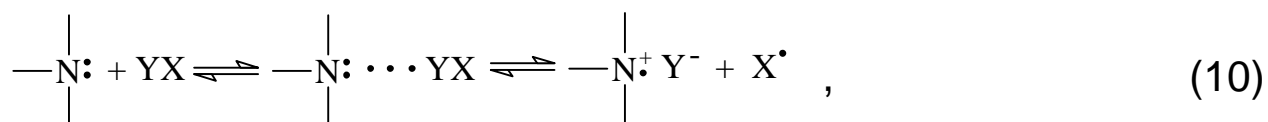
Регулирование процессов полимеризации в массе

Все способы регулирования сводятся к возможности снижения гелевого эффекта или его устранения, поскольку он сопровождается возникновением температурного градиента и расширением молекулярно-массового распределения. Существуют следующие способы влияния на гелевый эффект.

1. Подбор соответствующих инициаторов, заместители которых не экранируют активную частицу макрорадикала.

Исходя из механизма обрыва цепи можно предполагать, что доступность их активного центра может уменьшаться из-за его экранирования объемными заместителями первичного радикала, образовавшегося при распаде инициатора, и находящегося на другом конце гибкой молекулы.

2. Введение в систему активных добавок, например, аминов или других соединений, образующих с инициатором редокс-систему.



здесь YX - молекула инициатора.

Взаимодействие между амином и инициатором приводит к возникновению радикалов X[·] и ион-радикалов $\left(\begin{array}{c} | \\ -\text{N}^+ \\ | \end{array} \right)$. На каждую молекулу инициатора образуется только один активный радикал, способный возбуждать полимеризацию.

В отсутствие амина те же инициаторы дают два радикала



Меняя соотношение и природу компонентов инициатора, можно регулировать скорость инициирования в широких пределах и получать иницирующие системы, «работающие» при самых различных температурах.

Однако присутствие в реакционной среде таких добавок существенно снижает качество полимера и на практике неприменимо.

3. Использование агентов, являющихся передатчиками цепи. Но для получения заметного эффекта требуются большие количества добавок, что тоже неприемлемо.

Реакцию передачи цепи в общем виде можно записать следующим образом:



Если реакционная способность новых радикалов, возникших при передаче цепи ($П^\times$), мало отличается от активности первоначальных, то передача цепи не окажет существенного влияния на скорость полимеризации, но вызовет снижение молекулярной массы полимера из-за более раннего обрыва цепи растущего радикала.

Раз уменьшится молекулярная масса полимера, значит, уменьшится и вязкость системы. Поэтому скорость взаимодействия радикалов увеличится, следовательно, уменьшится время жизни макрорадикалов, и гель-эффект снижается.

4. Повышение температуры. При повышении температуры снижается вязкость системы. Однако снижать гель-эффект таким путем не всегда возможно, т.к. могут протекать деполимеризационные процессы, которые окажут влияние на свойства полимера. Предельная температура полимеризации, при которой скорость реакции полимеризации равна скорости реакции деполимеризации, различна для определенных полимеров. Так, для стирола она составляет 310 °С, для метилметакрилата 220 °С, для α -метилстирола 61 °С.

5. Использование слабого ингибитора. Присутствие слабого ингибитора практически не отражается на скорости полимеризации в маловязкой среде, однако при глубокой полимеризации обрыв на таком слабом ингибиторе может оказаться определяющим, т.е. кажущаяся эффективность слабого ингибитора увеличивается с глубиной превращения. Следовательно, этим методом можно существенно снижать величину гель-эффекта и проводить полимеризацию в заданном тепловом режиме. Примером слабых ингибиторов являются нитросоединения алифатического и ароматического ряда, аллильные производные, ароматические амины.

6. Введение в реакционную систему кислорода при заданной глубине превращения. Этот прием используется для остановки промышленных полимеризационных процессов при возникновении аварийной ситуации. Особенно эффективно введение кислорода в систему, содержащую слабый ингибитор. В этом случае процесс резко замедляется не только за счет проявления кислородом собственной ингибирующей способности, но и за счет повышения реакционной способности радикалов RO_2^\cdot по сравнению с радикалом R^\cdot в реакции

с ингибитором. Это видно при сопоставлении значений констант скоростей следующих реакций:



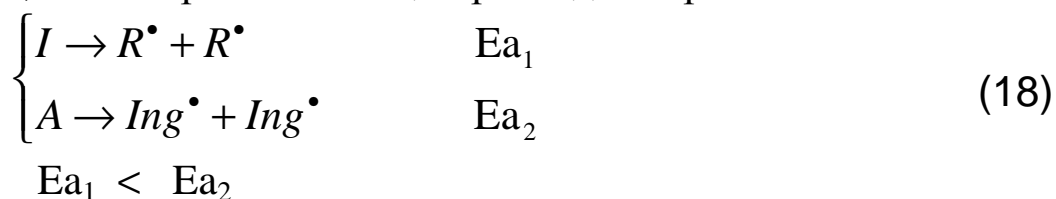
За счет собственной ингибирующей способности кислород может понизить скорость полимеризации на 1-3 порядка, а в присутствии слабого ингибитора на 5-6 порядков, т.е. на 2-4 порядка больше, чем без него.

Сравним значения констант скоростей реакций взаимодействия мономера с радикалом \mathbf{R}^{\cdot} и \mathbf{RO}_2^{\cdot} :



Видно, что радикал \mathbf{RO}_2^{\cdot} будет легче взаимодействовать с ингибитором, а радикал \mathbf{R}^{\cdot} – с кислородом.

7. Авторегулирование. Оно заключается в использовании двухкомпонентных иницирующих систем: первый компонент – инициатор, способный распадаться на достаточно активные радикалы, иницирующие полимеризацию, второй – вещество, распадающееся с образованием малореакционноспособных радикалов или других инертных продуктов, способных ингибировать процесс полимеризации. При этом энергия активации распада инициатора должна быть несколько ниже, чем энергия активации распада второго компонента.



При низких температурах преобладает реакция распада инициатора, т.е. процесс с низкой энергией активации. По мере увеличения температуры растет роль реакции распада второго компонента, таким образом, самопроизвольный рост температуры в полимеризационной системе приводит к развитию процессов, замедляющих реакцию, и скорость полимеризации снижается.

8. Фотоингибирование. Типичными фотоингибиторами являются конденсированные ароматические углеводороды, каптакс, сера и другие. В отсутствие облучения скорость химически иницированной полимеризации при введении в систему этих веществ практически не

меняется. Однако при облучении светом ингибирующее действие этих соединений резко усиливается, снижая скорость полимеризации.

Общие принципы построения технологического процесса получения полимеров в массе

Получение полимеров полимеризацией в массе включает в себя следующие основные операции, которые могут быть представлены в виде блок-схемы:

Первая стадия – подготовка мономера – предполагает освобождение от ингибитора. Эта операция осуществляется по следующим вариантам.

- 1) перегонкой;
 - 2) промывкой растворами КОН, NaOH и последующим удалением через водную фазу;
- оба эти метода находят применение лишь в лабораторной практике.
- 3) в производстве часто ингибиторы не удаляют из мономера, а вводят дополнительные порции инициатора, уничтожающего ингибиторы.



Если мономер газообразный, то стадия подготовки мономера - это его сжатие. Так, при получении полиэтилена высокого давления мономер сжимается до 245 МПа.

Вторая стадия – приготовление реакционной смеси – добавление к мономеру инициатора, стабилизатора, пластификатора, регулятора молекулярной массы или других необходимых добавок, которые влияют на процесс полимеризации и свойства получаемого полимера.

Следующая стадия – полимеризация. Реакторы, применяемые в технологии синтеза полимеров, отличаются большим разнообразием форм, размеров, конструкций. Однако для анализа их удобно разделить на несколько основных и промежуточных моделей, что позволяет получить представления об особенностях их работы.

Технологические процессы могут быть периодическими или непрерывными. Их можно проводить или в одном аппарате или в нескольких реакторах специальной конструкции. На практике выбор типа реактора часто осуществляется интуитивно. Прообразом его может служить лабораторный или пилотный реактор. Принятая в химической технологии классификация реакторов основана на различии движения потока реагентов. В реакторах смешения обеспечивается надежное перемешивание реагирующих веществ по всему объему аппарата. В реакторах вытеснения такое перемешивание различных элементов среды в направлении движения потоков не предусматривается.

Применяемые в промышленности устройства для проведения полимеризации в массе, можно разделить на четыре основные группы.

1. Реакторы смешения (прообраз – колба с мешалкой) могут использоваться для проведения как периодического, так и непрерывного процессов. Это разнообразные по конструкции вертикальные и горизонтальные емкостные аппараты, оборудованные различными перемешивающими устройствами (лопастные мешалки, турбинные, дисковые и др.). Мешалки рассчитаны на высоковязкие среды. Теплообмен в аппаратах этого типа осуществляется через рубашку и/или внутренние змеевики, полости в мешалке, где циркулирует теплоноситель. В некоторых случаях для увеличения теплообмена и сохранения теплового баланса процесса полимеризацию ведут при кипении мономера, регулируя соответствующим образом давление в аппарате.

Избыточное тепло реакции расходуется на испарение части мономера, который затем может возвращаться в цикл.

Интервал давлений, применяемый для полимеризации в массе - от вакуума до 2000-2700 кгс/см². В реакторах смешения получают продукт относительно однородного состава и поддерживают температурный режим, близкий к изотермическому, на каждой ступени каскада. Применение аппаратов этого типа ограничивается верхним пределом вязкости (10^2 - 10^3) пз.

2. Реакторы вытеснения (прообраз – труба, колонна) обычно используют для проведения непрерывного процесса. Это шнековые устройства, аппараты трубчатого и колонного типов. Теплосъем осуществляется через рубашку, а в колоннах - с помощью встроенных поверхностей. Для таких аппаратов характерно наличие градиента температур и концентраций по длине реактора. По сравнению с единичным реактором смешения здесь достигают более высоких степеней превращения мономера.

3. Комбинированные установки. Они включают в себя последовательно соединенные реакторы первого и второго типов. В этом случае удастся обеспечить наиболее гибкое управление процессом, что особенно важно при получении различных марок продуктов путем регулирования режима синтеза.

4. Полимеризационные формы. К этому типу относятся различные периодически и непрерывно действующие устройства, в которых не происходит перемешивания реагентов, и продукт получается непосредственно в виде готового изделия. Примером такого процесса является получение капролона, органического стекла. Стадии окончательного формования часто предшествует получение жидкого форполимера в реакторе периодического действия с мешалкой.

После стадии полимеризации в большинстве случаев следует стадия удаления неконвертированного мономера, присутствие которого в полимере может вызвать ухудшение его физико-химических свойств, осложнение условий его переработки. Мономеры, как правило, реактивны и биологически агрессивны. Иногда токсичность мономеров (например, фторолефинов) может быть обусловлена продуктами взаимодействия этих мономеров с кислородом воздуха.

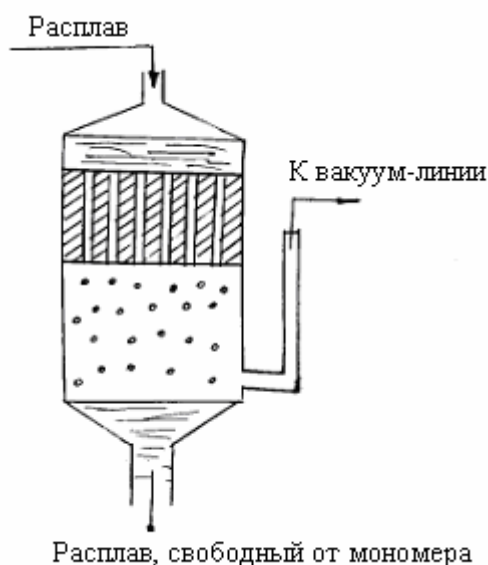


Рис. 2. Демономеризатор в производстве полистирола

полностью испаряется из расплава полимера. В других процессах для удаления мономера используют специальные устройства (шнеки, вакуум-камеры), работающие под вакуумом. Так, в производстве полистирола используют вакуумную камеру (рис.2).

Расплавленный полимер, содержащий стирол, нагнетается под давлением в трубчатку, где нагревается теплоносителем. Затем расплав попадает в полую камеру, в которой создается вакуум. Струйки полимера разрываются из-за перепада давления на капли, и мономер испаряется. Очищенный расплав скапливается на дне и выгружается шнеком. Подобный эффект в технике называется дроссельным.

Удаление мономера в реальных условиях затруднено из-за низкой интенсивности теплообмена и большого диффузионного сопротивления расплава полимера.

Рассмотрим в качестве примера полимеризации в массе один из вариантов получения блочного полистирола (рис.3). Для проведения полимеризации по этому способу имеется установка предварительной полимеризации (1), в которой получается сироп, содержащий до 40 % полимера.

Принцип действия аппаратов по удалению неконвертированного мономера основан на различных свойствах мономера и полимера. Относительно просто эта задача решается в том случае, когда полимеризация ведется при высоком давлении, например, при получении полиэтилена. Благодаря резкому снижению давления в разделителе и газообразному состоянию мономера при обычных условиях он

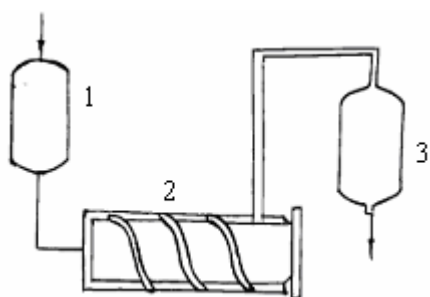


Рис. 3. Принципиальная схема получения полистирола в массе

Температура в аппарате поддерживается в интервале от 80 °С до 110 °С. Затем сироп поступает в транспортировочный шнек (2), в котором температура медленно повышается до тех пор, пока не заполимеризуется большая часть мономера. В конце этой стадии продукт, имеющий уже температуру около 200 °С, поступает в испарительную башню (3), в которой тонкие нити расплавленного полимера падают в вакуумную камеру. В этих условиях удаляется основная часть мономера и других летучих продуктов.

При проведении полимеризации в массе технологи сталкиваются с рядом трудностей. Так, большие затруднения вызывает образование пленки полимера на поверхности аппаратуры, что приводит к резкому снижению коэффициента теплоотдачи. Для каждой конкретной системы задача решается эмпирическим путем за счет подбора материала реактора или специального покрытия поверхности аппаратуры, использования специальных перемешивающих устройств для непрерывного удаления пленки со стенок.

Выбор типа реактора и режима процесса полимеризации в массе

Подходящий реактор и режим процесса (периодический или непрерывный) выбирают в результате совместного рассмотрения следующих вопросов:

- влияние параметров процесса, т.е. скорости потоков, распределения времен пребывания, градиента температур и концентраций реагентов, давления на кинетику полимеризации и характеристику продукта в реакторах различного типа;
- условия регулирования параметров процесса в реакторах различного типа с учетом физических и теплофизических свойств среды;
- сравнения экономических показателей процесса.

Переход от периодического режима полимеризации к непрерывному связан:

- с изменением ММР продукта;
- некоторым уменьшением степени превращения мономера;
- с усложнением аппаратуры.

Однако непрерывный процесс позволяет:

- получать продукты более однородные по свойствам;
- применять эффективные методы автоматизации и контроля;
- повышать производительность при тех же объемах реакторов.

Кроме того, непрерывный процесс имеет преимущество перед периодическим и с точки зрения экологических соображений. Учитывая вышеперечисленное, в мировой практике явно наметилась тенденция к переходу на непрерывные режимы и созданию высокопроизводительных, полностью автоматизированных и компьютеризированных агрегатов большой мощности.

Сложность выбора оптимального типа реактора связана со многими причинами:

- недостаточным знанием макрокинетики процессов;
- доступностью изменений свойств продуктов в достаточно широком диапазоне;
- недостатком данных по связи структуры полимеров с их свойствами.

Это приводит к тому, что для каждого конкретного процесса существует несколько вариантов аппаратурного оформления, обеспечивающих примерно равный экономический эффект при сопоставимом ка-

честве продуктов. Так, в производстве полиэтилена при высоком давлении используют трубчатые реакторы и автоклавы с мешалками (рис. 4).

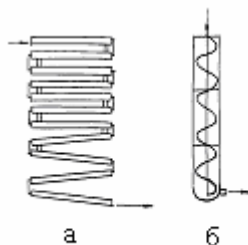


Рис. 4. Принципиальная схема трубчатого реактора (а) и автоклава с мешалкой (б) для синтеза полиэтилена

Трубчатый реактор – это последовательно соединенные теплообменники типа “труба в трубе”. Автоклав – это вертикальный толстостенный аппарат с винтовой мешалкой, расположенной по высоте аппарата. В первом случае большая длительность пребывания реакционной массы в аппарате, наличие градиента температур по длине реактора и большая поверхность обеспечивают увеличение степени конверсии мономера при более широком ММР продукта. Во втором случае теплосъем через стенку практически равен нулю, и реактор работает в автотермическом режиме с очень малыми временами удерживания реакционной массы. Стационарность достигается вследствие непрерывного подвода холодного этилена. Благодаря малому градиенту температур и концентраций получают продукт с более узким ММР. Однако в целом свойства продуктов, получаемых в обоих случаях, достаточно близки друг к другу.

Технологический расчет реактора

Технологический расчет реактора для полимеризации в массе включает составление материального и теплового балансов, расчет молекулярной структуры продукта, а также расчет некоторых специфических технологических параметров процесса, таких как скорость налипания пленки полимера на стенки аппаратуры, величина частиц полимера, удельная поверхность и т.д.

Материальный баланс – это расчет количества загружаемых и получаемых продуктов. Основное уравнение материального баланса

$$G_{\text{прихода}} = G_{\text{расхода}} \quad (19)$$

записано на основе закона сохранения масс. Масса загружаемых продуктов – это масса мономера, инициатора и других вводимых ингредиентов, а масса получаемых продуктов – это масса полимера и не-

конвертированного мономера. Степень конверсии мономера определяет производительность процесса, т.е. его экономику.

Глубина превращения мономера (производительность реактора) рассчитывается по кинетическим данным на основании установленных зависимостей скорости реакции от концентрации реагентов и температуры. Оптимальная глубина превращения мономера зависит от кинетических констант процесса, теплоты полимеризации, теплофизических и гидродинамических свойств среды, а также от экономических факторов.

Тепловой баланс основан на законе сохранения энергии:

$$Q_{\text{прих.}} = Q_{\text{расх.}} \quad (20)$$

или конкретно:

$$Q_1 + Q_2 + Q_3 = Q_4 + Q_5 + Q_6, \quad (21)$$

где Q_1 – тепло, отдаваемое теплоносителем аппарату и перерабатываемым материалам;

Q_2 – тепло, вносимое в аппарат с перерабатываемыми материалами;

Q_3 – тепловой эффект процесса;

Q_4 – тепло, уносимое из аппарата с продуктами реакции;

Q_5 – тепло, расходуемое на нагревание отдельных деталей аппарата;

Q_6 – тепло, теряемое аппаратом.

Искомой величиной данного расчета является количество теплоносителя, обеспечивающего необходимый режим работы реактора. При полимеризации в массе возможности регулирования теплового режима весьма ограничены (по сравнению с полимеризацией в растворе или в суспензии), и опасность теплового взрыва вследствие автотермического разогрева весьма велика.

Наглядно устойчивость выбранного температурного режима процесса можно оценить при графическом решении уравнений материального и теплового балансов реактора (рис.5).

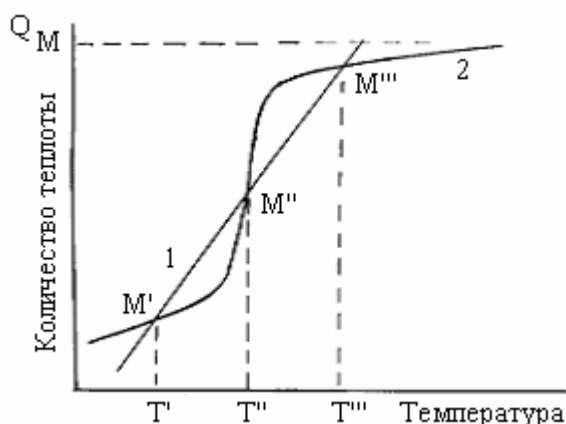


Рис. 5. Зависимость теплоотвода (1) и тепловыделения (2) при полимеризации в массе

Зависимость (1) – это теплоотвод через стенку реактора (линейно возрастает с увеличением температуры), зависимость (2) – тепловыделения в реакторе. Q_m – тепловой эффект, соответствующий максимальной степени превращения. Зависимость тепловыделения от температуры имеет более сложный характер, т.к. скорость реакции возрастает экспоненциально. Точке M''' соответствует предельная конверсия мономера.

Точки пересечения зависимостей на рисунке – это стационарный режим, когда тепловыделения равны теплоотводу. Стационарное состояние достигается при трех различных температурах: T' , T'' , T''' . Однако, состояние, отвечающее точке M'' , неустойчиво, поскольку при незначительном увеличении температуры количество выделившегося тепла резко возрастает.

Таким образом, подобный рисунок позволяет определить параметры, соответствующие стационарному состоянию.

Достоинства и недостатки метода полимеризации в массе

Метод получения полимеров полимеризацией в массе имеет следующие основные достоинства:

- 1) высокая степень чистоты получаемых полимеров, отсутствие загрязнений, вносимых растворителями или диспергирующими агентами, можно получить оптически прозрачные полимеры. Степень чистоты полимера определяется чистотой мономера и реактора;
- 2) отсутствие стадий обработки полимера с целью удаления полимеризационной среды;
- 3) отсутствие стадии сушки продукта;
- 4) наибольшие потенциальные возможности для интенсификации процесса. В этом варианте полимеризации максимальна концентрация мономера, поэтому полимер с заданной молекулярной массой можно получить при наибольших температурах и концентрациях возбуждителя процесса;
- 5) возможность использования в большинстве случаев непрерывного режима полимеризации, что обеспечивает высокую производительность метода;
- 6) возможность создания наукоемких, малоотходных, экологически чистых технологий.

Наряду с этим есть и определенные недостатки:

- 1) ограничена возможность регулирования молекулярной структуры полимера путем модификации свойств реакционной среды;
- 2) трудность равномерного распределения возбудителя полимеризации и возможных гетерогенных добавок;
- 3) трудности, связанные с плохим тепло- и массообменом в высоковязких средах;
- 4) сложно получить товарную форму полимера.

Учитывая возможности данного метода, его обычно применяют в тех случаях, когда допустимы относительно широкие ММР продуктов. Полимеризация в массе более экономична, чем полимеризация в растворе, суспензии и эмульсии, поэтому ее стараются максимально использовать в промышленности. Около 75 % мирового производства полиэтилена получают полимеризацией в массе, большое количество полистирола и его сополимеров, а также полиметилметакрилат, некоторые марки поливинилхлорида. Полимеризация в массе ограничено применима в производстве эластомеров, где необходима тонкая регулировка температуры.

ГАЗОФАЗНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

Газофазная полимеризация – это разновидность полимеризации в среде мономера.

Примером газофазной полимеризации является полимеризация тетрафторэтилена, осуществляемая в лабораторной практике. Примечателен факт открытия полимера тефлон. Фирма “Дюпон” проводила эксперименты с газообразными фреонами, широко известными фторуглеродными хладагентами. Несколько цилиндров были заполнены газообразным тетрафторэтиленом и оставлены на ночь. На следующий день обнаружили, что в одном из цилиндров давление резко упало. Предполагая, что произошла утечка газа, цилиндры взвесили. Однако, потери массы не обнаружили, что не подтвердило предположения об утечке газа, а свидетельствовало о его конденсации в жидкость или твердое тело. При вскрытии цилиндра исследователи обнаружили белое воскообразное вещество.

Примером промышленного осуществления газофазной полимеризации является полимеризация этилена при давлении 2,2 Мпа и температуре 100-105 °С в присутствии хроморганических катализаторов.

ров на силикатных носителях. Полимеризацию проводят в реакторе-полимеризаторе, принципиальная схема которого показана на рис.6.

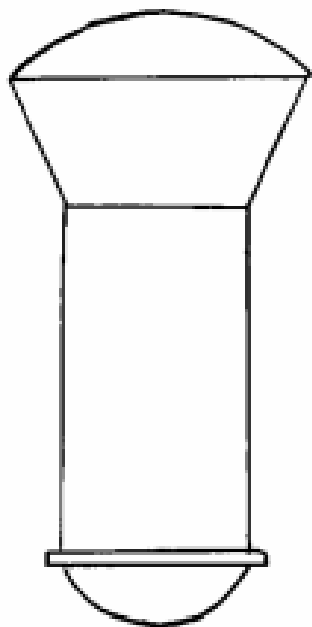


Рис. 6. Принципиальная схема реактора для синтеза полиэтилена в газовой фазе

Реактор представляет собой полуколонну высотой 25 м, нижним диаметром 4 м и верхним диаметром 8 м. В реактор подается порошкообразный катализатор, в нижней части его имеется перфорированная решетка для равномерного распределения подаваемого этилена. Полимеризацию проводят в псевдооживленном слое. Верхняя расширенная зона реактора предназначена для снижения скорости газа и улавливания основной массы частиц полимера. Теплота реакции отводится за счет циркуляции газа, охлаждаемого в воздушном холодильнике. Образующийся полиэтилен накапливается в нижней части реактора. Степень конверсии этилена составляет 97 %. Выгрузка из реактора циклическая, время цикла 6 минут.

В газовой фазе производятся сополимеры этилена с другими мономерами, в частности с *а*-бутеном, некоторое количество полипропилена.

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ В СУСПЕНЗИИ

Физико-химические основы полимеризации в суспензии

Суспензионной полимеризацией называют полимеризацию, протекающую в каплях мономера, диспергированного в жидкой среде. При этом капли мономера постепенно превращаются в твердые полимерные частицы (порошок, гранулы, бисер или жемчуг). Поэтому суспензионную полимеризацию называют также гранульной, бисерной или жемчужной.

Основными компонентами суспензионной полимеризации являются: мономер, инициатор, стабилизатор и дисперсионная среда. Необходимым фактором для осуществления процесса является интенсивное перемешивание.

Мономеры, используемые для суспензионного варианта получения полимера, – это водонерастворимые мономеры: стирол, винилацетат, эфиры акриловой и метакриловой кислот.

Инициаторы используют растворимые в мономере, т.е. практически те же, что и при полимеризации в массе. В связи с этим капля мономера представляет по существу микроблок, поэтому имеется большое сходство кинетических закономерностей полимеризации в массе и в капле мономера.

Назначение стабилизатора – обеспечение устойчивости эмульсии мономера в начальной стадии суспензионной полимеризации, предотвращение слипания полимерно-мономерных частиц в середине процесса и стабилизация суспензии на заключительной стадии. В качестве стабилизаторов используют гидрофильные полимеры: поливиниловый спирт, полиакриловую кислоту, крахмал; или же неорганические соединения: окись алюминия, окись магния, тальк, тонкодисперсную глину.

Дисперсионная среда – это вода, основное назначение которой разделять капли мономера и служить эффективным переносчиком тепла. Поэтому экзотермичность реакции не представляет проблем. Обычно вода для суспензионной полимеризации подвергается тщательной очистке, дистилляции, деминерализации. Такие высокие требования к воде объясняются тем, что находящиеся в ней примеси загрязняют полимер, снижая его физико-механические показатели. Одним из критериев чистоты воды является ее удельное объемное сопротивление не менее 10^5 Ом·см.

Влияние некоторых факторов на процесс суспензионной полимеризации

На процесс суспензионной полимеризации оказывают влияние следующие факторы.

1. Объемное соотношение $M = V_{\text{воды}}/V_{\text{мономера}}$ вода:мономер, называемое модулем реакционной смеси. Обычно его поддерживают в интервале от 1 до 4. При малых значениях M лучше используется емкость полимеризатора. Однако для мономеров, полимеризация которых характеризуется ярко выраженным гель-эффектом и протекает с интенсивным выделением тепла за малые промежутки времени, модуль увеличивают, иногда даже выше четырех. К большому модулю прибегают также тогда, когда возникают трудности со стабилизацией эмульсии.

Для получения поливинилхлорида M обычно равен двум. Причем, с целью увеличения производительности полимеризатора процесс начинают при малом модуле, а по мере увеличения конверсии за счет усадки полимеризующихся капель (происходящей из-за различия в плотностях мономера и полимера) добавляют воду, т.е. увеличивают модуль.

2. Интенсивность перемешивания определяет теплопередачу от реакционной массы к стенкам полимеризатора. Для создания наилучших условий теплопередачи перемешивание должно обеспечивать максимальные скорости потоков в аппарате. Оптимальная интенсивность перемешивания определяется индивидуально для каждого полимеризатора в зависимости от его конструкции и для каждого рецептурного состава реакционной смеси. Чаще всего перемешивание осуществляется импеллерной мешалкой в сочетании с одной или несколькими отбойными перегородками. Для такой мешалки мощность, приходящаяся на 1 м^3 реакционного объема, составляет обычно около 1 кВт.

Тип и концентрация стабилизатора в дисперсионной среде, соотношение объемов взятого мономера и воды, а также скорость перемешивания определяют размер капель мономера, а следовательно и размер частиц готового полимера.

3. Полимерный стабилизатор адсорбируется на границе раздела фаз, образуя защитный слой, препятствующий коалесценции капель и слипанию полимерно-мономерных частиц. Стабилизирующее действие защитного слоя обусловлено главным образом двумя причинами:

- он имеет достаточно большую толщину и обладает определенным сопротивлением деформации. Значит, при столкновении в результате перемешивания он не разрушается;
- предельно гидратирован с внешней стороны, поэтому предотвращает слипание частиц по внешним поверхностям адсорбционного слоя.

Эмульсия становится агрегативно устойчивой при определенной для каждого стабилизатора толщине адсорбционного слоя, которая может быть больше 1000 \AA .

Если в исходной эмульсии требуемая толщина адсорбционного слоя не достигается, то на стадии липких полимер-мономерных частиц идет их агрегация, ведущая к сокращению межфазной поверхности и увеличению толщины адсорбционного слоя до таких значений, при которых возможна агрегативная устойчивость.

Наиболее опасна область конверсии до 30-50 %, в которой дисперсная фаза наиболее липкая.

При достижении ~80 % превращения капли теряют способность слипаться.

Конечный средний диаметр образующихся частиц полимера d определяется конкуренцией процессов коалесценций и редиспергирования и зависит от соотношения вязкостей дисперсной фазы (полимерно-мономерных капель) и дисперсионной среды η_2/η_1 , поверхностного натяжения на границе фаз $\sigma_{1,2}$, а также от параметров, определяющих гидродинамическую обстановку в реакторе: соотношения между диаметром аппарата и диаметром мешалки d_m/D_p , числа ее оборотов n_m , плотности дисперсионной среды ρ_1 . Существует множество эмпирических соотношений, описывающих эту зависимость для различных типов перемешивающих устройств.

В качестве примера можно привести уравнение для среднего размера полимерного бисера суспензионного полистирола, получаемого блочно-суспензионным методом (с учетом обозначений, приведенных выше).

$$\frac{d_m}{d} = 16,7 \left(\frac{r_1 n_m^2 d_m^3}{s_{1,2}} \right)^{0,5} \left(\frac{d_m}{D_p} \right)^{1,0} \left(\frac{h_1}{h_2} \right)^{-0,177} \quad (22)$$

Обладая поверхностной активностью, т.е. снижая в результате адсорбции межфазное натяжение, стабилизаторы облегчают диспергирование мономера при перемешивании.

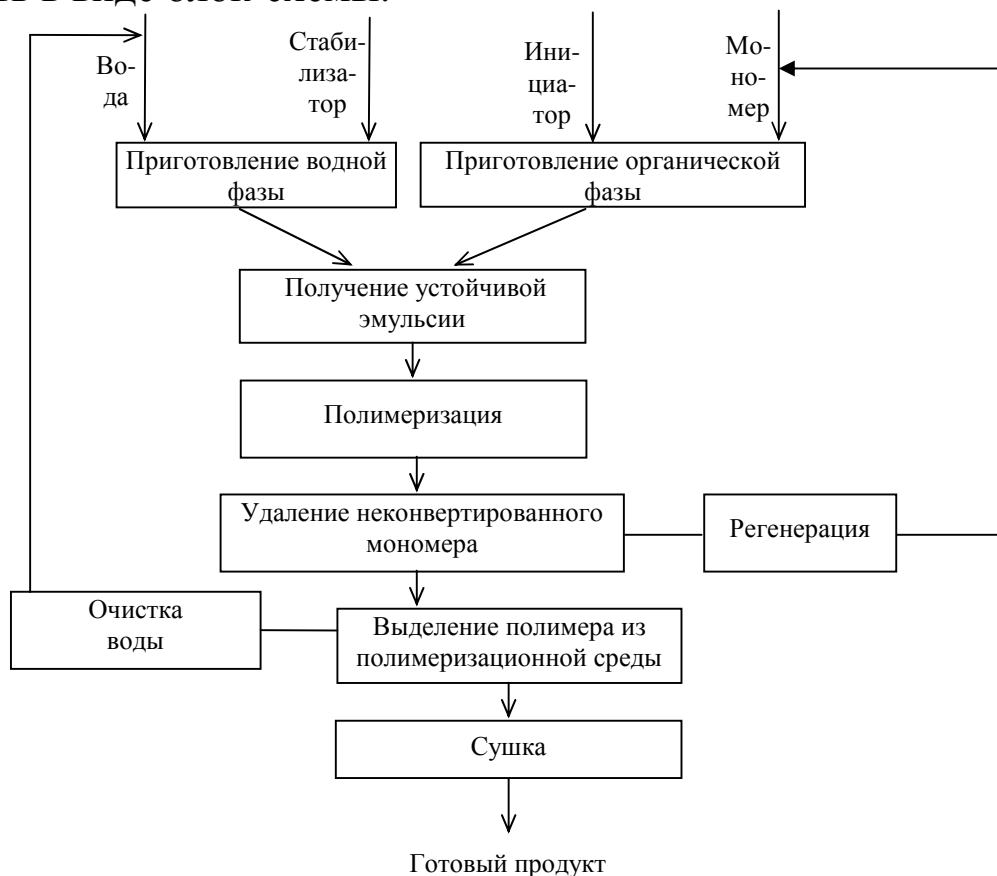
Полимерные стабилизаторы чаще применяют в концентрации менее 0,1 % по отношению к мономеру. Такие количества почти не оказывают влияние на свойства полимера.

Твердые стабилизаторы – высокодисперсные порошки с размером частиц менее 1 мкм – обычно применяют в количествах от десятых долей до 1 % по отношению к мономеру.

Повышение дисперсности порошка позволяет уменьшить его концентрацию. Частицы порошка также образуют на поверхности капель мономера защитный структурированный слой, механически препятствующий их сближению. При использовании твердых стабилизаторов возникает необходимость отмывки полимера от них. При достаточном количестве стабилизаторов получается более высокодисперсный конечный полимер.

Общие принципы построения технологического процесса суспензионной полимеризации

Получение полимеров методом полимеризации в суспензии включает в себя следующие основные стадии, которые можно представить в виде блок-схемы:



Рассмотрим конкретный пример получения суспензионного полистирола (рис.7).

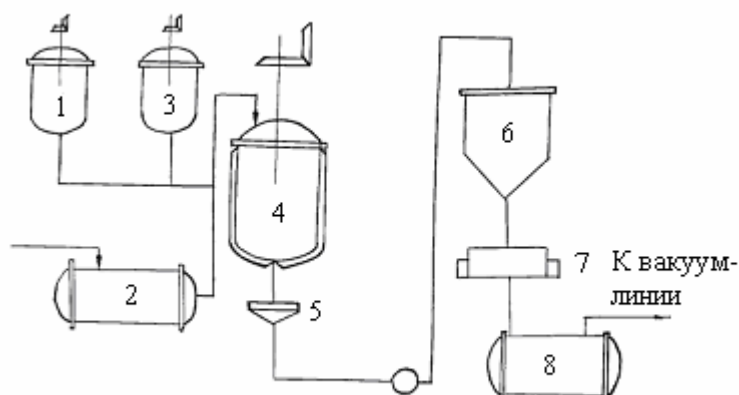


Рис. 7. Технологическая схема производства суспензионного полистирола

В аппарате 1 готовится раствор стабилизатора (гидроксида магния) в воде, в аппарате 3 – раствор инициатора в стироле, 2 – емкость стирола. Растворы инициатора, стабилизатора, стирол подаются в реактор 4. Полимеризацию ведут при непрерывном перемешивании. При использовании в качестве стабилизатора гидроксида магния реакционная масса по окончании реакции нейтрализуется серной кислотой. Затем суспензия полимера перекачивается насосом через сито 5 в промежуточную емкость 6, в которой полимер поддерживается мешалкой во взвешенном состоянии. Далее полимер поступает на центрифугу 7 для отделения от водной фазы, отжатый полистирол подается на сушку 8. Готовый продукт передают на упаковку.

Технологические особенности суспензионной полимеризации

Стадия подготовки водной фазы представляет собой очистку воды и растворение в ней или диспергирование эмульгатора (стабилизатора).

Стадия подготовки органической фазы – очистка и дозировка мономера и растворение в нем инициатора.

Получение устойчивой эмульсии – совмещение водной и органической фаз при интенсивном перемешивании. Размер капель мономера будет определять размер частиц полимера.

Полимеризация осуществляется также при интенсивном перемешивании. Главная проблема осуществления данной операции – коркообразование, что является причиной невозможности реализации непрерывного режима в крупном масштабе. Периодический процесс осуществляется в емкостных аппаратах, внутренняя поверхность которых эмалирована или выполнена из нержавеющей стали. В эмалированных аппаратах коркообразование незначительно, особенно в первые годы их эксплуатации. Из-за коркообразования полимеризаторы из нержавеющей стали чистят после каждой операции, а эмалированные – через 4-5 операций. Корки смывают струей воды под давлением до 30 МПа или удаляют с помощью растворителей.

Коркообразование существенно ухудшает теплопередачу. Эта проблема решается благодаря использованию охлаждаемых отбойных перегородок, делению рубашки аппарата на секции, позволяющие осуществлять лучшую организацию потоков охлаждающей воды. Кроме того, отстающие от стенок корки забивают трубопроводы, запорную арматуру, насосы для перекачки суспензии, ухудшают качество готового полимера.

Для осуществления полимеризации мономеров с температурой кипения ниже температуры полимеризации используют обратные холодильники.

По окончании полимеризации из суспензии полимера отгоняется под вакуумом остаточный мономер, в некоторых случаях с водяным паром. Эвакуация мономера может осуществляться в полимеризаторе или в специальном аппарате.

Выделение из суспензии готового полимера осуществляется центрифугированием реакционной смеси, при котором отделяется основное количество воды. Для очистки полимера от стабилизатора

осуществляется его промывка. Отжатый полимер направляется в сушилки непрерывного действия.

В зависимости от требований к готовому продукту по содержанию влаги, а также его свойств (в первую очередь, термостабильность) полимер сушат или в мягких условиях длительное время или быстро при более высокой температуре. Мягкие условия легко обеспечиваются в барабанных сушилках или сушилках с «кипящим слоем», в которых время пребывания полимера составляет около 1 часа. Широкое применение нашли трубы-сушилки, использующие принцип транспортировки влажного порошка горячим воздухом. Температура воздуха в них, как правило, выше, чем в барабанных сушилках, а сушка длится секунды.

Высушенный полимер направляется на рассев, а затем в емкости для хранения.

Достоинства и недостатки суспензионной полимеризации

Достоинства данного метода следующие:

- 1) легкость отвода тепла полимеризации;
- 2) удобная форма образующегося полимера;

К недостаткам относятся:

- 1) полимер загрязнен стабилизатором;
- 2) трудно провести полимеризацию до полного исчерпания мономера;
- 3) коркообразование;
- 4) необходимость в операциях по выделению полимера из полимеризационной среды, а также в операциях по обеспечению экологичности процесса. Подготовка и очистка больших количеств воды.

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ В РАСТВОРЕ

Физико-химические основы полимеризации в растворе

Полимеризацией в растворе называется способ проведения полимеризации, при котором исходный мономер находится в жидкой фазе в растворенном виде. Исходными компонентами полимеризации в растворе являются:

- мономер,
- инициатор (возбудитель),
- растворитель.

Отметим некоторые особенности каждого из них.

Мономеры могут быть использованы либо жидкими, либо газообразными. В последнем случае мономер растворяется в реакционной среде, где находится инициатор полимеризации, и одновременно вступает в реакцию. Такими мономерами являются, например, этилен, формальдегид, пропилен и др.

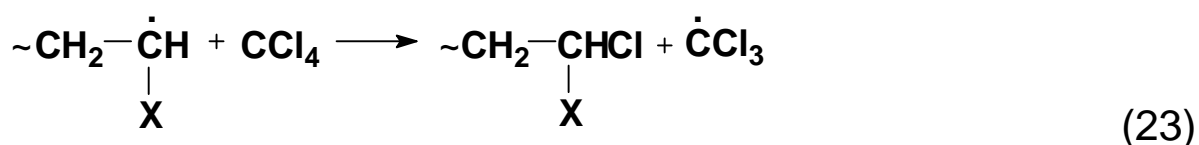
Возбудители полимеризации можно использовать радикального типа, ионного и координационно-ионного. Инициаторы радикальной полимеризации растворяют в реакционной среде, ионные инициаторы и координационные катализаторы либо растворяют, либо суспендируют.

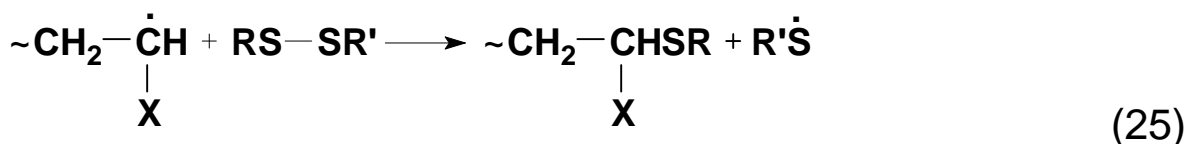
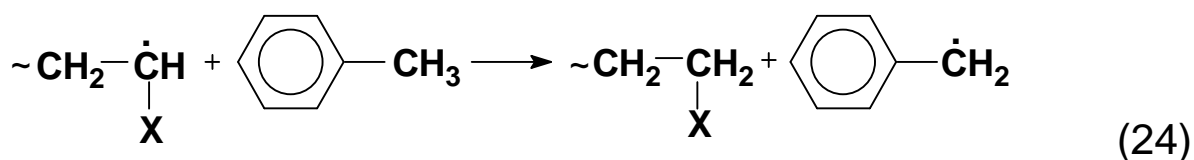
Основное назначение растворителя – снижение вязкости системы, что облегчает перемешивание реакционной массы, и отвод от нее избыточного тепла. Интенсивное перемешивание обеспечивает стационарный тепловой режим и высокую скорость реакции.

Вопрос выбора растворителя является очень важным. Влияние растворителя на процесс, молекулярную массу, ММР полимера связано с типом применяемого возбудителя полимеризации.

В реакциях, инициируемых радикалами, большая часть применяемых растворителей участвует в процессах передачи цепи и тем в большей степени, чем ниже концентрация мономера в растворителе.

Напомним, как проходит реакция передачи цепи в различных растворителях:





Способность растворителя участвовать в подобных реакциях может быть оценена количественно, в частности, константой передачи:

$$c = k_{\text{п}}/k_{\text{р}},$$

где $k_{\text{п}}$ – константа скорости передачи цепи на растворитель, $k_{\text{р}}$ – константа скорости роста цепи.

Значения константы передачи весьма различны, например, для стирола при 60 °С:

бензол	$0,023 \cdot 10^{-4}$
ацетон	$0,40 \cdot 10^{-4}$
четырёххлористый углерод	$90,0 \cdot 10^{-4}$
н-бутилмеркаптан	$210000,0 \cdot 10^{-4}$

Молекулярная масса полимера, полученного в растворе ниже, чем молекулярная масса того же полимера, синтезированного в среде мономера, т.е. в массе. Данное положение следует из уравнения Майо:

$$\frac{1}{P} = \frac{1}{P_0} + c \frac{[S]}{[M]}, \quad (26)$$

где P , P_0 – степень полимеризации в присутствии и в отсутствии передатчика (растворителя) соответственно, c – константа передачи, $[S]$ – концентрация растворителя, $[M]$ – концентрация мономера.

По мере протекания полимеризации соотношение числа молей мономера и растворителя уменьшается, и возрастает вероятность прекращения роста макрорадикалов в результате передачи цепи на растворитель. Это приводит к увеличению ММР полимера. Чем выше константа передачи цепи на данный растворитель, тем ниже средняя молекулярная масса полимера и уже его ММР.

В реакциях, инициируемых ионными катализаторами (H_2SO_4 , H_3PO_4 , AlCl_3 , TiCl_3 , I_2 , SbCl_6) в системе при полимеризации возникают комплексы: ион - противоион:



Этот комплекс имеет полярную природу, поэтому на его устойчивость заметное влияние оказывает полярность растворителя. В связи с этим в случае ионной полимеризации выбор растворителя оказывает на молекулярную массу полимера и его состав еще большее влияние, поскольку от полярности растворителя зависит степень ионизации и диссоциации комплекса макроион-противоион. В тех случаях, когда ионная пара образует с присоединяемым мономером комплекс, полярный растворитель может вызвать ослабление координационных связей и понизит этим стереорегулярность присоединения звеньев к макроиону. Обычно реакцию проводят в неполярных растворителях. После же окончания реакции «живущие» макроионы превращают в макромолекулы, добавляя в реакционную массу небольшое количество полярного растворителя (спирт, вода). Например, при синтезе полиизобутилена содержание воды в растворителе (метилхлорид, этилхлорид) не должно превышать 0,002 %.

При ионно-координационной полимеризации в растворе получают высокомолекулярные полимеры, что обусловлено особенностями механизма каталитического воздействия применяемых катализаторов.

Например, при получении полиэтилена высокого давления в массе (трубчатый реактор) молекулярная масса достигает 80000-500000, а при получении в среде органического растворителя (бензина) в присутствии каталитической системы: диэтилалюминийхлорид-тетрахлорид титана (катализатор Циглера-Натта) молекулярная масса достигает 800000.

Различают два варианта полимеризации в растворе:

1) полимер и мономер растворимы в растворителе, гомогенный способ, называемый также лаковым.

Конечным продуктом является раствор полимера, который может быть непосредственно применен в виде лака, клея, адгезива, изолирующих покрытий или для пропитки. В промышленности он реализуется, например, для получения полиакрилатов, полиметилакрилатов, поливинилацетата;

2) гетерогенный вариант (осадительная полимеризация). Благодаря легкости отделения полимера от растворителя нашел значительное применение. Технически ценной разновидностью этого варианта является полимеризация растворенного мономера под действием диспергированных или гранулированных твердых катализаторов (Циглера-Натта), например, данный вариант реализуется при получении полиэтилена, полипропилена.

Кинетические закономерности процесса

Гомогенная полимеризация в растворе описывается классическими уравнениями кинетики.

При гетерогенной полимеризации в растворе возможны диффузионные затруднения для поступления молекул мономера к активным центрам.

Диффузионные процессы играют значительную роль и в том случае, когда газообразный мономер под некоторым избыточным давлением поступает в реактор, где находится раствор или суспензия катализатора в инертном растворителе. Избыточное давление может быть самым различным – от нескольких мм. рт. ст. как при полимеризации формальдегида, до десятков и сотен атм. как при полимеризации этилена и пропилена.

В зависимости от соотношения скоростей подвода мономера, его растворения и полимеризации процесс может протекать в кинетической, диффузионной или переходной области, что существенно влияет на кинетические закономерности процесса и молекулярную массу продукта. В процессах, проходящих в переходной области, общая скорость при стационарном режиме описывается следующим уравнением:

$$V = \beta(C_M^p - C_M) = k C_M^x A^{*y}, \quad (27)$$

где V – скорость процесса,

β – эффективный коэффициент массопередачи,

C_M^p – растворимость мономера в жидкой фазе,

C_M – текущая концентрация мономера в растворе,

k – эффективная константа скорости полимеризации,

A^* – концентрация активных центров в растворе,

x, y – порядок реакции по мономеру и инициатору соответственно.

Левая часть этого уравнения – скорость массопередачи, правая – скорость химической реакции.

Если в данном уравнении считать концентрацию активных центров постоянной, т.е. $k[A^*]^y = k^*$ и принять, что $x = 1$, то после преобразования уравнения получаем:

$$V = b(C_M^p - C_M) = k^* C_M$$

$$bC_M^p - bC_M - k^* C_M = 0$$

$$bC_M^p = C_M (b + k^*)$$

$$\frac{b}{b + k^*} C_M^p = C_M = \frac{V}{k^*} \rightarrow V = \frac{k^* b}{k^* + b} C_M^p = k_{эф} C_M^p \quad (26)$$

Эта формула принимает простой вид в двух предельных случаях, соответствующих протеканию процесса в кинетической и диффузионной областях.

При $\beta \gg k$ получаем $\frac{bC_M^p}{b + k^*} = C_M$, если $\beta \gg k^*$ $\frac{bC_M^p}{b} = C_M$:
 $C_M^p = C_M$.

При $\beta \ll k^*$ $\frac{bC_M^p}{b + k^*} = C_M$, $bC_M^p = C_M k^*$, если $\beta \ll k$, значит $C_M^p \gg C_M$.

При $k \ll \beta$ скорость наблюдаемого процесса всецело определяется истинной кинетикой полимеризации в растворе и не зависит от условий диффузии. Это относится к молекулярной массе и ММР продукта.

В другом предельном случае $k^* > \beta$ и $k_{эф.} \approx \beta$, при этом $C_M < C_M^p$, и скорость наблюдаемого процесса всецело определяется скоростью диффузии. В диффузионной области скорость полимеризации в растворе всегда имеет первый порядок по мономеру, энергия активации реакции равна энергии активации диффузии, активность и концентрация инициатора полимеризации влияют на скорость процесса незначительно.

В общем случае полимеризации в диффузионной области молекулярная масса полимера определяется механизмом передачи цепи на примеси (или регуляторы). Если передачи цепи нет, то переход про-

цесса из кинетической области в диффузионную будет приводить к снижению молекулярной массы продукта из-за снижения C_m .

Для перевода процесса в кинетическую область необходимо:

- 1) повысить скорость диффузии мономера по сравнению со скоростью полимеризации. Этому достигают, повышая давление газообразного мономера, увеличивая поверхность контакта газа с жидкой фазой, т.е. эффективность перемешивания;
- 2) уменьшить температуру, т.е. понизить скорость реакции в большей степени, чем скорость диффузии;
- 3) снизить концентрацию инициатора полимеризации.

Кинетической области процесса соответствуют условия, когда скорость полимеризации зависит от концентрации инициатора и не зависит от эффективности перемешивания при варьировании этих переменных в некотором интервале значений.

Если в жидкую фазу из газообразной поступает несколько компонентов (сомомеры при сополимеризации, регуляторы роста цепи), то может оказаться, что реакционная система находится в кинетической области относительно одного компонента и в диффузионной относительно другого.

Для получения продукта максимальной молекулярной массы целесообразно вести процесс в кинетической области по мономеру, создавая в газовой фазе реактора избыточное давление мономера и повышая скорость массоотдачи за счет интенсивного смешения реагентов (увеличивая поверхность контакта). При этом необходима рециркуляция избытка не вступившего в реакцию газообразного мономера. Концентрация катализатора и температура процесса должны быть минимальными.

Напротив, при понижении давления мономера и увеличении концентрации катализатора, а также увеличении температуры процесс будет протекать в диффузионной области по мономеру, в которой глубина превращения мономера максимальна. Также максимальной будет производительность реактора, поскольку скорость процесса равна скорости диффузии.

Определение области протекания процесса в реальных условиях – весьма сложный вопрос, для надежного ответа на который необходимо проводить реакцию в достаточно определенных геометрических и гидродинамических условиях, чтобы точно можно было вычислить абсолютную скорость диффузии компонентов системы.

Общие принципы построения технологии полимеризации в растворе

Получение полимеров полимеризацией в растворе включает в себя следующие основные технологические операции, которые можно представить блок-схемой (с. 41).

В качестве примера рассмотрим технологическую схему получения сополимеров акрилонитрила (рис. 8).

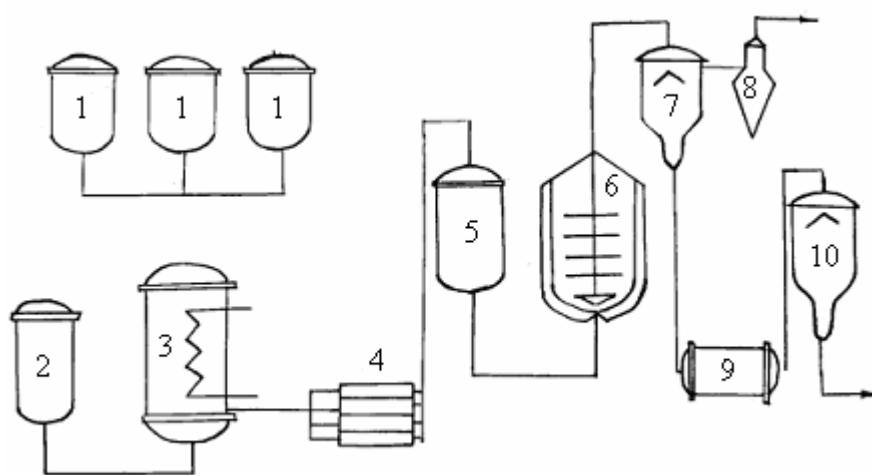
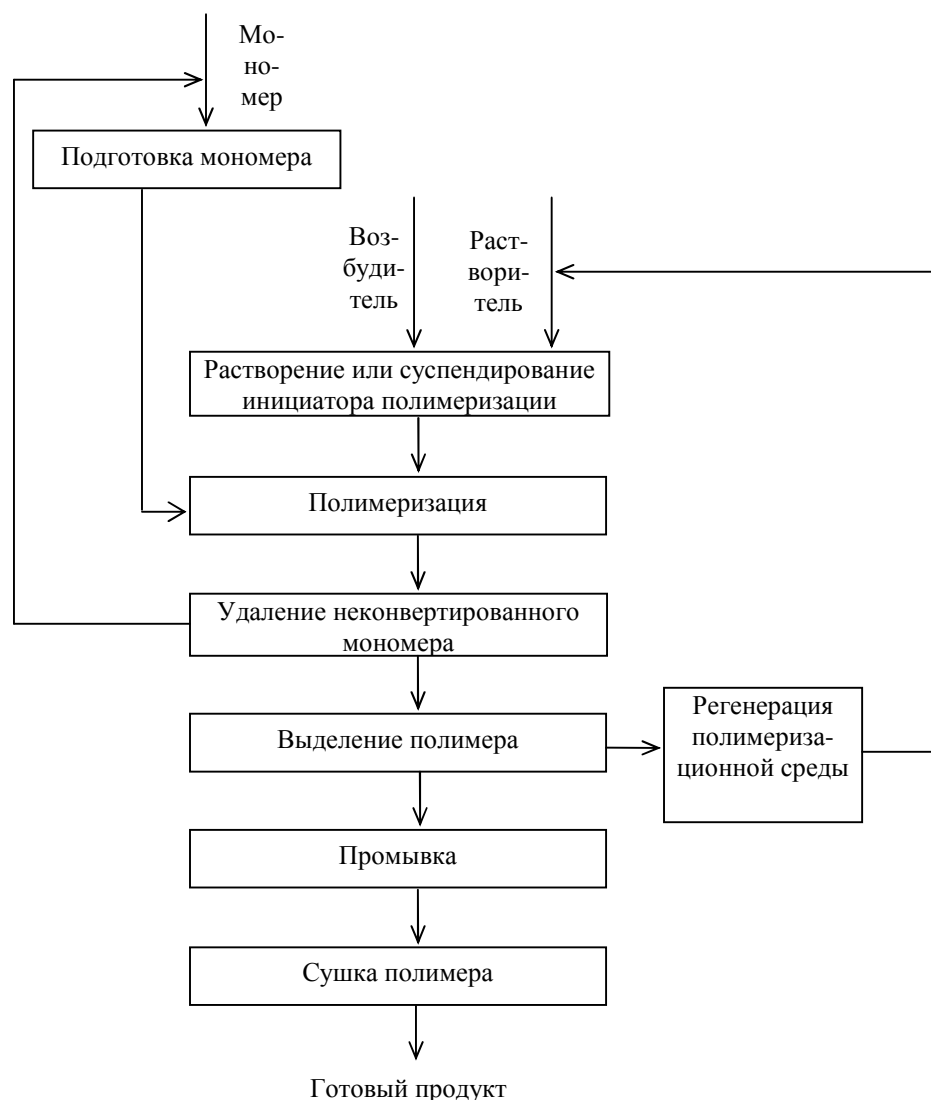


Рис. 8. Схема производства полиакрилонитрила в растворе:

1 – напорные баки для мономеров; 2 – напорный бак для растворителя;
3 – теплообменник; 4 – счетчики-дозаторы для мономеров и растворителя;
5 – смеситель реакентов; 6 – реактор; 7 – демономеризатор; 8 – конденсатор для мономеров; 9 – промежуточный бак; 10 – аппарат для удаления воздуха из прядильного раствора (деаэратор)



Растворитель – раствор роданида натрия в воде готовится в аппарате 2, затем он транспортируется в реактор 6, куда подаются также акрилонитрил, небольшое количество метилакрилата и итаконовой кислоты. Реакционная смесь подается в полимеризатор снизу, раствор полимера отводится сверху и подается в деэмономеризатор 7, раствор полимера идет на формование волокна.

Технологические особенности полимеризации в растворе

Стадия подготовки мономера предполагает его очистку. Если мономеры, используемые для полимеризации в растворе, находятся в газообразной форме, то для таких случаев каталитическую систему обычно растворяют или суспендируют в инертном растворителе.

В промышленности полимеризацию в растворе проводят в горизонтальных и вертикальных емкостных аппаратах, оборудованных

перемешивающими устройствами различного типа (мешалками, насосами, шнеками). Аппараты смешения используются значительно чаще, чем аппараты вытеснения. Периодические процессы осуществляют обычно в единичных реакторах объемом до нескольких м³, часто в переменных (неизотермических) режимах. Для ведения непрерывных процессов используют каскады последовательно соединенных аппаратов, работающих при одинаковых или различных температурах. Такая технологическая схема обусловлена малыми степенями превращения реагентов в одном реакторе.

Тепловой режим в реакторе регулируют, используя теплообмен через рубашку аппарата, встроенные змеевики или специальные поверхности, в которых циркулирует теплоноситель. Более эффективный способ поддержания изотермического режима – отвод тепла за счет испарения части растворителя или мономера из реакционной зоны. Таким способом ведут полимеризацию в растворах этилена, пропилена, изобутилена, характеризующуюся большими тепловыми эффектами. В этом случае температуру процесса можно регулировать, подбирая растворитель с определенной температурой кипения (например, используют смеси растворителей) или соответствующим образом регулируя давление в реакторе.

Другой распространенный способ поддержания автотермического режима в реакторе непрерывного типа - использование тепла реакции на подогрев исходной смеси в реакторе смешения.

В случае гетерогенной полимеризации образовавшийся продукт отделяют от реакционной среды обычными для химической технологии методами: фильтрацией, центрифугированием, реже используют отгонку растворителя под вакуумом или перегонку с острым паром.

При осуществлении ионной полимеризации в растворе полученные полимеры содержат сорбированные или химически связанные катализаторы, которые отрицательно влияют на их физико-химические свойства. Поэтому оставшийся катализатор разлагают или нейтрализуют с помощью какого-либо химического агента, а затем отделяют путем промывки водой или растворителем. Естественно, наличие таких операций усложняет технологию и повышает себестоимость продукции. Возможный способ преодоления этих трудностей - подбор высокоактивных катализаторов, которые можно применять в столь малых концентрациях, что они, оставаясь в продукте, не окажут влияния на свойства полимеров.

Достоинства и недостатки полимеризации в растворе

Полимеризация в растворе по сравнению с другими методами полимеризации имеет преимущество с точки зрения легкости управления процессом. Это означает, что здесь можно осуществить тонкую регулировку температуры вплоть до глубоких степеней превращения мономера.

В данном варианте осуществления полимеризации имеется возможность регулирования молекулярной массы полимера в широких пределах, а также получение полимера требуемой структуры.

Однако разбавление мономера растворителем приводит к снижению скорости реакции. К недостаткам данного метода следует отнести необходимость дополнительных затрат на подготовку растворителя, отделение и регенерацию полимеризационной среды, промывку и сушку продукта. Все это делает полимеризацию в растворе экономически менее выгодной, чем другие варианты.

В основном, полимеризацию в растворе используют в мало- и среднетоннажном производстве, причем там, где конечный продукт применяют в виде раствора: лак, клей, связующее, прядильный раствор, или же в тех случаях, когда другие методы не позволяют получать продукты требуемой структуры, например, поливинилацетат и др.

Значительно более важную роль полимеризация в растворе играет при осуществлении ионных и координационно-ионных процессов. Это важнейший и практически единственный способ проведения полимеризации на гетерогенных каталитических системах. Этим способом получают различные виды каучуков: бутилкаучуки, бутадиен-стирольные каучуки, а также полиэтилен низкого давления, полипропилен, поли-изобутилен.

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ В ЭМУЛЬСИИ

Физико-химические основы полимеризации в эмульсии

Эмульсионная полимеризация была разработана в конце 19 века как попытка воспроизведения условий образования полимерного вещества в природных каучуконосах. С 30-х годов нашего столетия этот метод утвердился как ведущий в производстве синтетического каучука.

Эмульсионная полимеризация – это способ полимеризации мономера, диспергированного в жидкой среде в виде капель размером 10^3 - 10^4 нм. Она приводит к образованию латекса со средним размером частиц около 50-100 нм. Синтетические латексы – это коллоидные растворы полимера, аналогичные латексу натурального каучука. Благодаря данному сходству эмульсионную полимеризацию называют также латексной.

Основными компонентами эмульсионной полимеризации являются: мономер, инициатор, дисперсионная среда, эмульгатор. Необходимый фактор осуществления реакции – интенсивное перемешивание. Отметим особенности каждого компонента.

Для полимеризации в эмульсии используются сопряженные диеновые мономеры, а также стирол, винилацетат, винилхлорид, акрилаты и др. Необходимое требование для инициаторов – их растворимость в воде. В качестве инициаторов используются перекись водорода, персульфаты и др. Дисперсионная среда – это вода, занимающая от 30 до 60 % объема системы.

Неотъемлемой составной частью системы является эмульгатор. Он вводится для облегчения эмульгирования мономера и повышения агрегатной устойчивости синтезированных латексов.

Эмульгаторы – соли высших жирных кислот (мыла), соли органических сульфокислот, синтетические моющие средства или другие поверхностно-активные вещества. Действие эмульгаторов заключается в понижении поверхностного натяжения на границе раздела фаз мономер-вода. Однако роль эмульгатора этим не ограничивается.

В отсутствие эмульгатора дисперсия капель мономера в воде, полученная перемешиванием, сразу же после остановки мешалки снова разделяется на два слоя. Вследствие высокого натяжения на

границе двух фаз, стремящегося уменьшить поверхность раздела, капли сливаются в сплошную массу, т.е. происходит их коалесценция.

Однако, если добавить эмульгатор, последний адсорбируется на поверхности капель, образуя прочный защитный слой, препятствующий коалесценции. При этом углеводородная цепь молекул мыла, обладающая гидрофобным характером, обращена к мономерной фазе, а гидрофильная солеподобная группа – к воде. Устойчивость появляющегося таким образом “частокола” (рис. 9) обусловлена двойным характером молекул мыла: тем, что они обладают сродством как к диспергированным частицам мономера, так и к дисперсионной фазе.

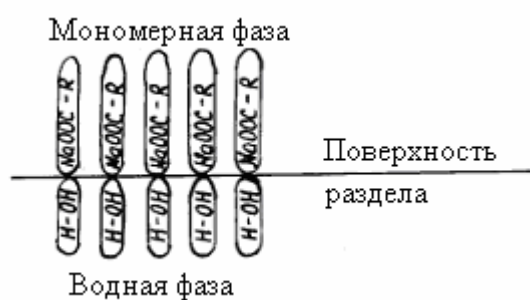


Рис. 9. Ориентация молекул мыла (эмульгатора) на поверхности раздела фаз

Молекулярная растворимость мыл очень мала. Поэтому основная масса их в растворе находится в виде мицелл, содержащих 50-100 молекул эмульгатора. Концентрация ПАВ, при которой происходит образование мицелл, называется критической концентрацией мицеллообразования (ККМ). Если эмульгатор добавлен в концентрации меньшей, чем ККМ, то система будет аналогична суспензионной. Поэтому получение эмульсионной системы возможно только при концентрациях ПАВ, достаточных для образования мицелл.

В зависимости от концентрации раствора и природы эмульгатора могут образоваться круглые или пластинчатые мицеллы. В том и другом случае гидрофобные углеводородные цепи направлены друг другу навстречу (рис. 10).

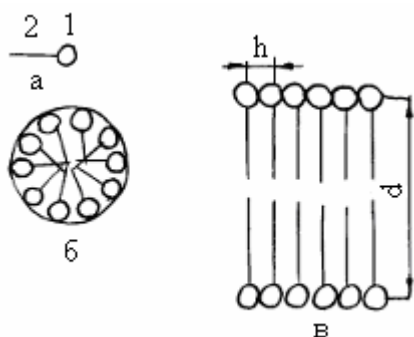


Рис. 10. Строение мицелл:
 а) схематическое изображение молекул мыла: 1 – гидрофильная группа; 2 – гидрофобный углеводородный радикал;
 б) строение круглой мицеллы;
 в) поперечное сечение пластинчатой мицеллы

Расстояния d и h в пластинчатых мицеллах могут быть измерены рентгенографически или методом светорассеяния.

Нерастворимые в воде мономеры обладают сравнительно большой растворимостью в растворах мыл, например, примерно 7 % у стирола и 9 % у изопрена. При коллоидном растворении изменяются размеры мицелл, т.е. d растет пропорционально количеству растворенного мономера – W ,

$$\Delta d = K \cdot W, \quad (29)$$

где K – коэффициент.

Величина h остается при этом практически постоянной.

Механизм эмульсионной полимеризации

Большой вклад в исследование механизма эмульсионной полимеризации сделан У.Смитом, Р.Юэртом, А.И.Юрженко, С.С.Медведевым. Согласно предложенным ими представлениям, эмульсионная полимеризация нерастворимых в воде мономеров (стирол, винилацетат, винилхлорид, бутадиен, изопрен и др.) под действием водорастворимых соединений начинается в мицеллах мыла, содержащих растворенный мономер.

Во время перемешивания раствора мыла с мономером его молекулы диффундируют из капель эмульсии через воду внутрь мицелл. Происходит явление, при котором труднорастворимое гидрофобное вещество поглощается мицеллами мыла и стабильно существует в водной фазе. Это явление называется солубилизацией. Процесс коллоидного растворения в отличие от процесса образования самой эмульсии протекает самопроизвольно с уменьшением свободной энергии, а вычисленная теплота растворения близка к значению, наблюдаемому при образо-

вании истинных растворов. Другими словами, мономер образует истинный раствор с углеводородными цепями мыла.

Начало реакции в мицеллах подтверждается практически полным отсутствием полимера в капельках мономера, выделенных на промежуточных этапах реакции.

Эмульсионная полимеризация характеризуется получением полимера высокой молекулярной массы и высокой скоростью. Данное обстоятельство указывает на то, что полимеризация происходит главным образом в мицеллах, в которых содержание мономера гораздо выше, чем в водной фазе, и где отношение поверхности к объему значительно больше, чем в каплях.

Свободные радикалы, инициирующие реакцию, возникают в водной среде. Согласно расчетам Медведева, при этом образуется приблизительно 10^{18} радикалов в 1 мл за минуту. Если все свободные радикалы, полученные при распаде инициатора, попадают в полимерно-мономерную частицу, то в среднем в нее проникает один радикал за каждые 10-100 с. Обрыв инициированной этим радикалом полимерной цепи может произойти только через еще 10-100 с. Так как скорость присоединения молекул мономера к растущему радикалу составляет величину порядка 1000 молекул в секунду, то за это время цепь успевает вырасти до очень больших размеров.

Таким образом, в результате того, что свободные радикалы проникают в полимерно-мономерную частицу с “опозданием”, уменьшается скорость обрыва и возрастает молекулярная масса полимера.

По мере полимеризации мономера свежие порции его, поступающие по-прежнему из капель эмульсии, растворяются в полимере с образованием полимерно-мономерных частиц, в которых и происходит дальнейшая реакция.

Капли при этом играют роль резервуара, откуда мономер поступает в зону реакции. Подтверждением этого механизма является то, что до известного предела с увеличением концентрации эмульгатора одновременно растет и скорость полимеризации и коллоидная растворимость мономера.

Так как полимер в отличие от мономера не образует истинного раствора с углеводородными цепями молекул мыла, последние постепенно вытесняются. Вследствие нарушения равновесия усиливается приток мономера из капель эмульсии в полимерно-мономерную частицу.

При степени превращения мономера в полимер, равной 10-20 %, мицеллярное мыло полностью расходуется на образование защитных слоев вокруг полимеризующихся частиц.

В конце полимеризации система представляет собой синтетический латекс, в котором твердые коллоидные частицы стабилизированы адсорбированными на их поверхности молекулами мыла.

Таким образом, принципиальная схема эмульсионной полимеризации выглядит следующим образом:

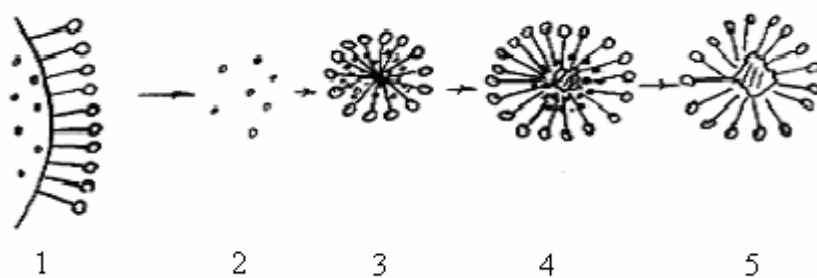


Рис. 11. Схематическое изображение эмульсионной полимеризации:
1 – капли эмульсии; 2 – диффундирующие молекулы мономера из капель эмульсии; 3 – раствор мономера в мицелле; 4 – полимерно-мономерная частица; 5 – коллоидная частица латекса

Нарисованная картина образования полимера строго выполняется только для систем, в которых мономер абсолютно нерастворим в воде. В действительности механизм эмульсионной полимеризации гораздо сложнее и меняется от системы к системе.

В зависимости от ряда факторов, а именно: частичной растворимости или полной нерастворимости мономера в воде, растворимости инициатора в воде или в мономере, или в том и другом, соотношений мономер-вода и эмульгатор-вода полимеризация может протекать преимущественно в одном либо параллельно в нескольких из следующих мест:

- в растворенном в воде мономере,
- на границе раздела вода-мономерная капля,
- внутри молекулярных капель,
- в поверхностном слое мицелл,
- в углеводородной фазе мицелл,
- на поверхности полимерных частиц,
- внутри набухших частиц.

Конечный результат реакции, однако, будет одинаковым. Капли мономера, как и мицеллы, теряют свою индивидуальность, образуется полимер в виде мелкодисперсных частиц, стабилизированных эмульгатором.

По Медведеву, $V = k [I]^{0,5} [E]^{0,5} [M]^0$, где E – эмульгатор; V не зависит от концентрации мономера. Реально в зависимости от свойств эмульгатора, реакционной способности мономера, его растворимости в воде и других факторов порядка реакции по инициатору: 0,4-1,0; по эмульгатору 0,1-0,6.

Степень полимеризации образующегося полимера в стационарный период определяется соотношением скоростей роста и обрыва цепи.

$$P = V = \frac{V_p}{V_0} = \frac{k[I]^{0,5}[E]^{0,5}}{k_0[I]} = \frac{k_{эф}}{k_0} \left[\frac{E}{I} \right]^{0,5} \quad \text{не зависит от концентрации}$$

мономера.

Процесс эмульсионной полимеризации имеет существенное отличие от других способов: процессы зарождения цепи, роста и обрыва пространственно разделены.

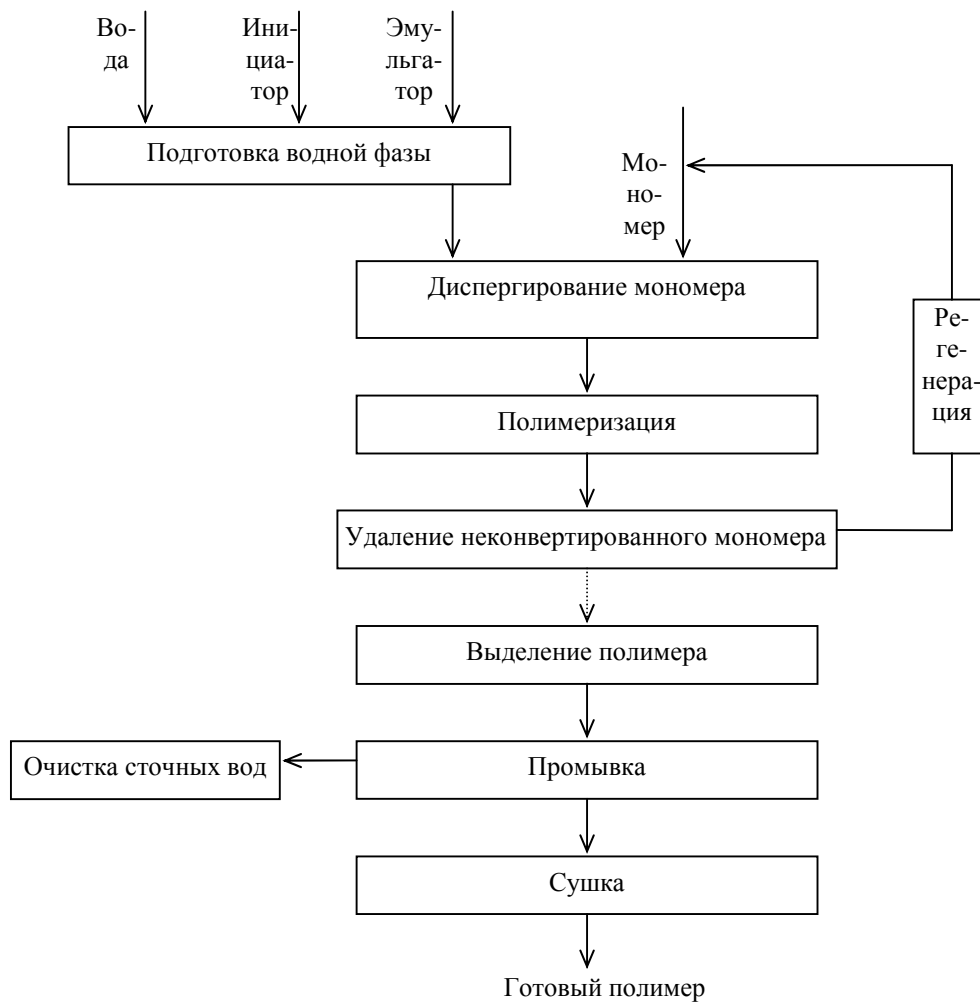
Зарождение цепи происходит в дисперсной среде между осколком инициатора и молекулой мономера, продиффундировавшей из капли эмульсии. Эта частица мигрирует через водную фазу к мицелле и сольбилизируется (захватывается) ею.

Рост макромолекулы происходит по обычной реакции в мицелле между молекулами мономера, продиффундировавшими через водную фазу.

Обрыв цепи происходит по механизму рекомбинации или диспропорционирования, но в нем участвуют не два макрорадикала, а макрорадикал и другая активная частица, но не макромолекулярного типа.

Принципиальная технологическая схема процесса эмульсионной полимеризации

Получение полимеров в эмульсии включает в себя следующие основные технологические операции, совокупность которых можно изобразить в виде блок-схемы:



В качестве примера приведем технологическую схему получения эмульсионного полистирола (рис.12):

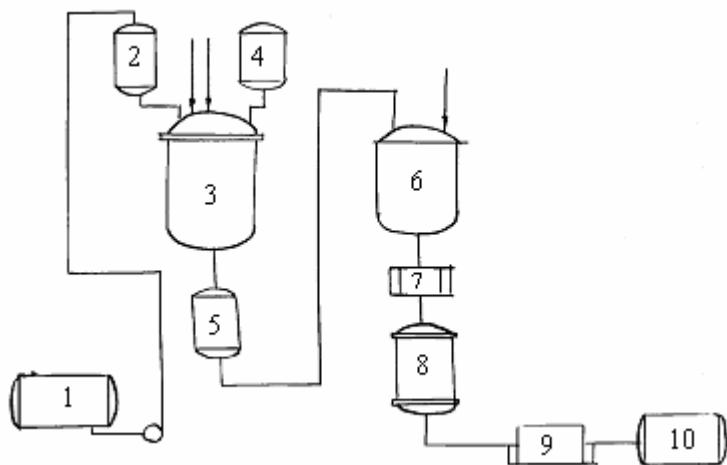


Рис. 12. Схема производства эмульсионного полистирола

Стирол из емкости 1 насосом через мерник 2 подается в полимеризатор 3, куда вводятся вода деминерализованная и эмульгатор, а затем и инициатор. Реакцию проводят в течение 5-6 часов. Полученный продукт представляет собой тонкодисперсную устойчивую суспензию, которая подается через промежуточную емкость 5 на коагуляцию в осадитель 6. Сюда же подают коагулянт-раствор квасцов. Затем полистирол отделяют от полимеризационной среды и осадителя на центрифуге 7 и подают на промывку в аппарат 8. После промывки следует отжим на центрифуге 9 и сушка 10.

Технологические особенности эмульсионной полимеризации

Стадия “подготовка водной фазы” представляет собой растворение эмульгатора и инициатора. Вода должна быть тщательно очищена от всевозможных примесей. Этого достигают дистилляцией, бидистилляцией, либо деминерализацией, которая заключается в последовательной обработке воды на катионитах и анионитах. Большое влияние на процесс эмульсионной полимеризации оказывает кислород, содержащийся в воде. Он ингибирует реакцию полимеризации. Поэтому воду необходимо обезвоздушивать. Это достигается нагреванием ее под вакуумом.

Стадия «диспергирование мономера» – это очень ответственная операция. Необходимо получить систему с заданным размером капель. Диспергирование осуществляется с помощью интенсивного перемешивания. Иногда с этой целью в аппарате устанавливают дополнительные устройства – отражающие поверхности.

Эмульсионная полимеризация в промышленности чаще всего осуществляется по непрерывной схеме. Использование периодических процессов целесообразно лишь при производстве малотоннажных латексов. Непрерывная схема имеет высокую производительность, требует меньших трудозатрат, легко поддается механизации и автоматизации, а также дает возможность легкого устранения ингибирующего влияния кислорода воздуха, попадающего в зону реакции вместе с исходными веществами.

При непрерывной схеме образуется латекс с меньшими средними размерами частиц. По непрерывной технологии полимеризацию чаще всего проводят в каскаде полимеризаторов автоклавного типа, соединенных между собой линиями трубопроводов для перемещения реакционной массы из аппарата в аппарат. Каскад полимеризаторов чаще всего состоит из 3-12 автоклавов с мешалками, рассчитанных на давление 1,2 Мпа и объемом 12-40 м³, имеющих рубашку для подачи охлаждающей воды.

В том случае, если латекс необходим как готовый продукт, то после удаления неконвертированного мономера, осуществляемого из тонких пленок латексов, технологический процесс эмульсионной полимеризации на этом заканчивается. Латексные полимеры находят самостоятельное применение, они очень удобны для приготовления резиновых смесей, т.к. легко смешиваются с наполнителями и другими ингредиентами. Синтетические латексы широко применяются для производства водных красок, а также могут быть использованы для пропитки, в качестве клеев и т.д.

Стадия “выделение полимера” - это разрушение латекса. На практике используются следующие приемы:

- 1) добавление раствора электролита при нагревании;
- 2) вымораживание;
- 3) продавливание латекса через узкие отверстия под давлением;
- 4) распыление латекса в горячем воздухе;
- 5) подача острого пара.

Во всех случаях полимер выделяется в виде порошка.

Назначение промывки – удаление из полимера остатков эмульгатора, а также коагулянта, если таковой был использован для разрушения латекса.

Все промывные воды проходят очистку. Сушка полимера осуществляется обычным образом.

Достоинства и недостатки способа эмульсионной полимеризации

Эмульсионный вариант синтеза полимера имеет ряд несомненных преимуществ, из которых следует отметить:

- 1) продукты синтеза – синтетические латексы – находят во многих случаях непосредственное применение, что исключает необходимость стадий выделения полимера из реакционной массы;
- 2) эмульсионная полимеризация протекает с высокой скоростью и обеспечивает получение полимера высокой молекулярной массы;
- 3) скорости инициирования, обрыва и передачи цепи легко регулировать, поэтому процессы протекают с высокими скоростями при относительно низких температурах от 0 до 50 °С;
- 4) возможность реализации непрерывных процессов;
- 5) возможность получения высококонцентрированных латексов с малой вязкостью, что облегчает перемешивание и транспортировку.

К недостаткам можно отнести:

- 1) необходимость в ряде случаев выделения полимера из латекса;
- 2) загрязнение полимера остатками эмульгатора и коагулянта;
- 3) подготовка и очистка больших количеств воды.

З а к л ю ч е н и е

Способы проведения полимеризации имеют свои специфические особенности, от которых будут зависеть молекулярная масса, молекулярно-массовое распределение, наличие примесей в полимере, т.е. его качество. Краткая характеристика рассмотренных способов приводится в таблице.

Таблица

Классификация и характеристика
полимеризационных процессов

Способ полимеризации	Реакционная среда	Краткая характеристика процесса
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>
Полимеризация в массе или растворе, полимер хорошо растворим в мономере или в растворителе	Раствор полимера в мономере или растворителе, концентрация полимера до 90-95 %, вязкость раствора до 10^4 Па·С	Высокая чистота полимера. Для термопластов существует возможность получения расплава полимера на конечной стадии технологического процесса. Высокая вязкость затрудняет отвод теплоты, возможно влияние тепло-массопереноса на общую скорость реакции. Возможно налипание полимера на стенки аппарата, особенно вблизи поверхности раздела
Полимеризация в массе или растворе, полимер нерастворим в мономере или растворителе	Концентрированная суспензия твердого или частично набухшего полимера в растворителе (мономере). Концентрация твердой фазы до 50 %, вязкость суспензии до 0,1 Па·С	Высокая чистота полимера, хорошие условия для отвода тепла. Требуется оборудование для отжима и сушки. Возможно налипание твердого и особенно набухшего полимера на стенки аппаратуры. Сложное оборудование и большие энергозатраты на стадии грануляции полимера
Газофазная полимеризация	Система газ-твердое вещество (частицы полимера), концентрация твердой фазы до 20 %	Высокая чистота полимера, отсутствие отжима и сушки. Трудности отвода тепла, сложное оборудование для грануляции полимера
Суспензионная полимеризация	На начальных стадиях грубодисперсная	Полимер загрязнен эмульгаторами и стабилизаторами эмульсии, тре-

	эмульсия, на конечных стадиях – суспензия; концентрация дисперсной фазы до 60 % (об.)	буются промывка, отжим, сушка. Хорошие условия для отвода тепла. Возможно налипание полимера на стенки аппаратуры. Оправдан периодический процесс. Сложное и энергоемкое оборудование
Эмульсионная полимеризация	На начальных стадиях грубодисперсная эмульсия, на конечных стадиях – тонкодисперсный латекс с размером частиц 0,5-3 мкм	Хорошие условия для отвода теплоты. Полимер загрязнен эмульгатором, возможно, электролитом. Сложная система промывки и выделения полимера, необходима очистка воды

Все способы характеризуются совокупностью достоинств и недостатков, что, несомненно, отразится на себестоимости продукции. Очевидно, этот показатель может служить количественным критерием в оценке этих способов. Можно привести следующие сравнительные данные, полученные для производства одного полимера – полистирола – в одинаковом объеме (затраты на производство полистирола в массе условно приняты за 1,0):

полимеризация в массе 1,00
полимеризация в суспензии 1,05
полимеризация в эмульсии 1,10
полимеризация в растворе 1,20

Руководствоваться этими данными нужно с осторожностью, т.к. экономика в сильной степени зависит от конкретного процесса.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Что такое технология? Что является предметом изучения курса «Общая химическая технология полимеров»?
2. Приведите классические определения процессов полимеризации и поликонденсации. Дайте характеристику процессам полимеризации и поликонденсации с точки зрения их механизма.
3. Чем определяется выбор способа проведения полимеризации? Какие промышленные способы синтеза полимеров по механизму полимеризации вы знаете?
4. Что такое полимеризация в массе? Каковы разновидности этого процесса?

5. Что такое гель-эффект? Каковы причины и следствия его возникновения?
6. Что такое «эффект клетки»? Каковы причины и следствия его возникновения?
7. Что такое макрорадикал? Каковы стадии их обрыва?
8. Как можно снизить или устранить гель-эффект?
9. Принципиальная блок-схема полимеризации в массе. Каковы технологические особенности осуществления каждой стадии процесса?
10. Достоинства и недостатки способа полимеризации в массе.
11. Что такое полимеризация в суспензии? Компоненты системы и требования к ним.
12. Какие факторы влияют на процесс суспензионной полимеризации?
13. Принципиальная блок-схема полимеризации в суспензии. Каковы технологические особенности осуществления каждой стадии процесса?
14. Достоинства и недостатки способа суспензионной полимеризации.
15. Что такое полимеризация в растворе? Компоненты системы и требования к ним.
16. Влияет ли растворитель на характеристики полимера при осуществлении полимеризации в растворе?
17. Чем отличаются процессы, проводимые в кинетической и диффузионной областях? Чем будут при этом отличаться полимеры?
18. Принципиальная блок-схема полимеризации в растворе. Каковы технологические особенности осуществления каждой стадии процесса?
19. Достоинства и недостатки способа полимеризации в растворе.
20. Что такое полимеризация в эмульсии? Компоненты системы и требования к ним.
21. Особенности механизма эмульсионной полимеризации.
22. Принципиальная блок-схема полимеризации в эмульсии. Каковы технологические особенности осуществления каждой стадии процесса?
23. Достоинства и недостатки способа полимеризации в эмульсии.
24. Дайте краткую характеристику каждого из рассмотренных способов проведения полимеризации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. В о л ь ф с о н С.А. Основы создания технологического процесса получения полимеров. М.: Химия, 1987. 264 с.
2. Технология пластических масс/ Под ред. В.В.Коршака. 3-е изд. М.: Химия, 1985. 560 с.
3. Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия, 1972. Т. 2, 3.
4. С а в е л ь я н о в В.П. Общая химическая технология полимеров. М.: Интегралпресс, 2000. 272 с.
5. К и р е е в В.В. Высокомолекулярные соединения. М.: Химия, 1992.
6. С е м ч и к о в Ю.Д. Высокомолекулярные соединения: Учеб. для вузов.- Н.Новгород: Изд-во Нижегородского гос. ун-та им. Н.И. Лобачевского; М.: Издательский центр «Академия», 2003. 368 с.
7. Б л и н и ч е в а И.Б., М и з е р о в с к и й Л.Н., Ш а р н и н а Л.В. Физика и химия волокнообразующих полимеров: Учеб. пособие/ Под ред. проф. Б.Н. Мельникова; Иван. гос. хим.-технол. ун-т, Иваново, 2005. 376 с.

УСАЧЕВА Тамара Сергеевна

**ОБЩАЯ ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ
ПОЛИМЕРОВ**

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

Текст лекций

Редактор В.Л. Родичева

Подписано в печать 8.02.2006. Формат 60x84 1/16.
Усл.п.л. 3,49. Уч.изд.л. 3,87. Тираж _____ экз. Заказ _____
ГОУ ВПО Ивановский государственный химико-технологический университет
Отпечатано на полиграфическом оборудовании кафедры экономики и финансов
ГОУ ВПО «ИГХТУ»
153000, г. Иваново, пр. Ф. Энгельса, 7