

Министерство образования и науки Российской Федерации
Ивановский государственный химико-технологический университет

Т.С.Усачёва, В.А.Козлов

ОБЩАЯ ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛИМЕРОВ

Учебное пособие

Рекомендовано учебно-методическим объединением по образованию в области химической технологии и биотехнологии в качестве учебного пособия для студентов высших учебных заведений, обучающихся по направлению подготовки «Химическая технология»

Иваново 2012

УДК 541.64

Усачева, Т.С. Общая химическая технология полимеров: учеб. пособие / Т.С. Усачева, В.А. Козлов; Иван. гос. хим.-технол. ун-т.-Иваново, 2012.- 238 с.- ISBN 978-5-9616-0447-6

В учебном пособии рассмотрены различные промышленные варианты проведения полимеризационных и поликонденсационных процессов синтеза полимеров, макрокинетические процессы, сопровождающие синтез полимеров в промышленных реакторах, и необходимость их учета при построении математической модели синтеза. Приведены теоретические основы методов и их технологические особенности, отмечены достоинства и недостатки каждого из них.

Предназначено для студентов, обучающихся по направлению 240100 «Химическая технология и биотехнология» (специализация «Химическая технология высокомолекулярных соединений»).

Табл. 12. Ил. 51. Библиогр. 19 назв.

Печатается по решению редакционно-издательского совета Ивановского государственного химико-технологического университета

Рецензенты:

доктор химических наук Е.Н. Крылов (Ивановский государственный университет); доктор технических наук А.В. Чешкова (Ивановский государственный химико-технологический университет)

ISBN 978-5-9616-0447-6

© Усачева Т.С.
Козлов В.А. , 2012

© Ивановский государственный
химико-технологический
университет, 2012

ВВЕДЕНИЕ

Любая отрасль промышленности производит продукты, обладающие определенными потребительскими качествами, т.е. *товарами*, удовлетворяющими существующие потребности человеческого общества. Промышленность полимеров выпускает особые *полимерные материалы*. Их конкретные свойства определяются требованиями областей применения, и особенностью промышленности полимеров является способность в целом удовлетворить любые запросы к эксплуатационным свойствам этих материалов. Она в силах создавать материалы, устойчиво работающие при повышенных и пониженных температурах, при которых металлические сплавы (стали) уже теряют свои прочностные свойства, эластомеры со свойствами, отсутствующими у природных каучуков и т.д. и т.п.

Полимеры редко применяются в чистом виде, и конечным продуктом (*товаром*) выпускающих их производств являются *пластические массы*, из которых в основном и изготавливаются конкретные изделия. Из синтетических полимеров и олигомеров получают в настоящее время волокна, кожу, пленки, резину, лаки, краски, клеи и массу изделий и материалов. *Олигомеры* - полимеры сравнительно небольшой молекулярной массы. Олиго от греческого *oligos* – немногий, незначительный. На основе природных, искусственных и синтетических полимеров выпускается большое количество изделий, широко используемых в быту и промышленности. Полимеры, полимерные материалы и изделия из них всюду вокруг нас и без них сейчас невозможно обойтись. В пластические массы с различными целями вводятся (обычно на стадии выделения полимера или получения конечной товарной формы) многие вещества, названия которых говорят об их предназначении. *Пластификаторы* изменяют физико-механические характеристики изделий из пластмасс (например, гибкость, пластичность), улучшают их способность к переработке. *Стабилизаторы* увеличивают устойчивость изделий к неблагоприятным воздействиям условий их эксплуатации и подразделяются на

светостабилизаторы, антиоксиданты, антистарители и т.п. *Красители и пигменты* придают изделиям определенный эстетический вид, а иногда выполняют и дополнительные функции. Разнообразные *наполнители* (органические и неорганические, дисперсные и волокнистые) позволяют экономить дорогие пигменты и красители, а также изменяют реологические свойства полимеров, важные при их переработке, и их эксплуатационные характеристики. *Порообразователи* позволяют создавать вспененные материалы типа поролонов и т.д. и т.п. Отдельного упоминания заслуживают также получаемые на основе полимеров, как связующих, высоконаполненные *композиционные материалы*, объединяющие свойства полимера и сочетаемого с ним материала (например, слоистые пластики на основе ткани: текстолит, стеклотекстолит и др.)

Основные свойства полимеров формируются в процессе их промышленного синтеза из низкомолекулярных соединений (мономеров) и определяются как элементным составом и пространственным строением образующихся макромолекул, так и технологическими способами (путями) их получения в реальных условиях.

Общая химическая технология полимеров начинается с сырья, в качестве основного сырьевого компонента выступают *мономеры* – молекулы органических соединений, из которых в реакциях полимеризации или поликонденсации образуются при определенных условиях полимеры (макромолекулы), т.е.:

мономер → технологический путь (способ) → полимер.

В зависимости от выбранного способа полимер может быть получен по реакции полимеризации в блоке, растворе, суспензии и эмульсии, а по реакции поликонденсации в расплаве, растворе и на границе раздела фаз. При этом выбор способа получения зависит от последующей технологии переработки, использования или применения полимера.

В химии полимеров в полном объеме реализуется **теория химического строения**: химическое строение органического соединения (причина)

определяет его физические и химические свойства (следствие) и, наоборот, зная свойства соединения, можно предсказать его строение.

В связи с этим в общей химической технологии полимеров очень важно по строению исходных мономеров и получаемых из них полимеров предсказывать их свойства: *мономер ↔ свойства и строение ↔ полимер*.

Строение мономера определяет его физические и химические свойства, способы получения и возможности превращения в полимер.

Строение (со)полимера определяет его физические и химические свойства, способы получения и возможности предсказания, из каких **МОНОМЕРОВ** он может быть получен, основные и побочные процессы при синтезе полимеров и при их использовании.

Элементный состав и пространственное строение макромолекул (их молекулы состоят из большого числа одинаковых группировок, соединенных химическими связями или высокомолекулярные соединения, цепи которых состоят из различных регулярно или нерегулярно повторяющихся групп), составляющих данный полимер, задают однозначно определенный комплекс их свойств и относятся к группе *детерминированных (химических, лат. determinare - определять) факторов*. *Технологический путь* (т.е. способ и условия синтеза полимеров) также оказывает влияние на их свойства, но, вследствие статистического характера образования макромолекул, образует вторую *стохастическую (технологическую) группу факторов*. *Детерминированность-зависимость будущего состояния от начального; стохастический-беспорядочный, относящийся к области хаоса* (греч. stochfsis – догадка, случайный, вероятностный). Таким образом, свойства образующегося в процессах синтеза полимеров продукта формируются двумя типами процессов: детерминированными, не зависящими от технологии их получения, и стохастическими, определяемыми способом их синтеза. Рассмотрим их несколько подробнее.

Химический состав полимера оказывает определяющее влияние на его свойства. Например, теплостойкость обуславливается наличием в

макромолекуле химических связей, обладающих высокой энергией диссоциации, таких как C—F (полифторэтилены), и (или) фрагментов молекулярной структуры, способных к диссипации (лат. «dissipatio» – рассеяние) поглощаемой энергии — систем, сопряженных по всей молекуле кратных связей, ароматических циклов и т.п. Примерами могут служить полиацетилены, поликарбонаты, полиакрилаты, ароматические полиамиды и имиды и т.п.

Механические свойства полимеров также в значительной степени обуславливаются строением макромолекулы. Например, на их прочность большое влияние оказывают заместители в основной углеродородной цепи.

Еще более существенное влияние на эксплуатационные свойства полимера оказывают гетероатомы, находящиеся в основной цепи.

Так, например, полиформальдегид и полиамиды, содержащие гетероатомы в основной цепи, при средней относительной молекулярной массе 30...100 и 8...25 тыс. а.е.м. оказываются механически более прочными, чем ПВХ и полистирол. Их прочность на растяжение и изгиб приближается к прочности сталей, что обуславливает возможность применения этих полимеров в качестве конструкционных материалов — ее заменителей.

Перечисленные свойства обусловлены различием в энергиях связей между атомами, составляющих молекулу полимера, однако не меньшее влияние оказывает и *микроструктура полимерной цепи*. Здесь важную роль играет порядок присоединения молекул мономеров к растущему концу макромолекулы и связанная с этим способность образовывать регулярные структуры, в том числе и одинаковой оптической или другой симметрии. Такая регулярность обуславливает возможность образования надмолекулярных и кристаллических структур, которые, естественно, сильно влияют на механические свойства полимера. Открытие стереоспецифических полимеров и методов их промышленного производства предоставило в руки технологов широкие возможности регулирования этих свойств. Например, установлено, что наиболее низкой температурой стеклования обладают изотактические

полимеры, наиболее высокой — синдиотактические, а атактические занимают промежуточное положение. Столь же сильные различия в свойствах имеются у *цис-полиизопрена* (натуральный каучук) и *транс-полиизопрена* (гуттаперча).

Например, изотактический полиметилметакрилат имеет температуру стеклования 43...50 °С, синдиотактический — 115...122 °С, а атактический аморфный — 90...100 °С.

Наконец, *совместная полимеризация двух или более мономеров* также позволяет управлять механическими и эксплуатационными свойствами полимеров. Здесь, помимо регулирования соотношения мономеров, большое значение приобретает микроструктура макромолекул сополимера, свойства которого сильно зависят от величины блоков сомономеров и существенно различаются для чередующихся, статистических и блок-сополимеров.

Широкое распространение также получили *привитые сополимеры*, позволяющие направленно изменять (модифицировать) свойства исходных полимеров. Примером может служить прививка стирола на бутадиеновый латекс, с помощью которой получают ударопрочный полистирол (чистый полистирол обладает малой ударной прочностью).

Однако на свойства полимера не меньшее влияние оказывает и *технологический способ* их синтеза. Влияние это проявляется через зависимость от технологических условий параметров *молекулярно массового распределения* (ММР) образующегося полимера. Полимеры структурно существенно отличаются от низкомолекулярных веществ прежде всего тем, что их молекулы (*макромолекулы*), состоящие из соединенных между собой химическими связями многократно повторяющихся атомных группировок (звеньев), имеют продольные размеры, значительно превышающие поперечные. Кроме того, процесс образования макромолекул путем последовательного присоединения молекул мономеров по активному центру по самой своей природе является стохастическим. Следовательно, конечный продукт будет являться статистической смесью макромолекул разной длины и может быть охарактеризован только статистически — заданием параметров распределения

этой смеси, которые, в свою очередь, могут зависеть от условий синтеза. Именно эти две особенности полимеров обуславливают появление у них специфических физико-химических и физико-технических свойств, оказывающих влияние как на их потребительские качества, так и особенно на методы их синтеза в реальных производственных условиях. Последнее и является главным предметом изучения химической технологии полимеров как отрасли науки.

Величины *средней степени полимеризации* и *показателя полидисперсности* играют значительную роль.

Степень разветвленности также сильно влияет на механические и эксплуатационные качества полимеров. Разветвленность полимеров, получаемых методами полимеризации, обуславливается протеканием побочных реакций передачи цепи на полимер. Это сопровождается не только ростом средней молекулярной массы, но также и значительным расширением ММР полимера за счет вовлечения в реакцию неактивных макромолекул. В большинстве случаев это является нежелательным и ограничивает допустимую степень превращения мономера. Для полимеров, получаемых методами поликонденсации и полиприсоединения, регулирование степени разветвленности позволяет получать существенно различающиеся по механическим и другим свойствам продукты.

Так, например, уменьшение разветвленности с 5 до 1.5 на 1000 атомов углерода основной цепи и связанное с этим увеличение степени кристалличности с 85...87 до 90...93% полиэтилена среднего давления по сравнению с полиэтиленом низкого давления приводит к увеличению прочности последнего на растяжение и изгиб и поверхностной твердости на 15...30%.

Таким образом, применяя тот или иной путь синтеза полимера, можно в широких пределах регулировать его свойства - как детерминированные, определяемые химическим составом и механизмом реакции их синтеза, так и стохастические, зависящие в значительной степени от технологии их получения, отражаемые в параметрах ММР.

В отличие от синтеза низкомолекулярных веществ, получение полимеров отличается большим технологическим многообразием. Обусловлено это характерными особенностями полимеров как объектов органического синтеза. Так, например, если название «ацетон» однозначно определяет физико-химические и физико-технические свойства продукта, то слово «полиэтилен» не несет в себе полной информации до тех пор, пока не определен способ, которым он получен. По своим физико-техническим свойствам полиэтилен высокого (ПЭВД), среднего (ПЭСД) и низкого (ПЭНД) давления различаются существенно. Такие же различия характерны для ПВХ, получаемого в массе, в суспензиях и эмульсиях, каучуков СКН и СКД и т.д. Причина этого заключается в том, что параметры, характеризующие их молекулярно-массовое распределение, в сильной степени зависят не только от физико-химических закономерностей их образования (скоростей инициирования, роста и обрыва цепи), но также и от условий проведения процесса в конкретном аппарате (реакторе). Большая длина макромолекул совершенно изменяет сам механизм их перемещения в пространстве (течения) и влечет за собой сильное (до шести порядков в процессах полимеризации в массе) изменение вязкости реакционной смеси. В свою очередь, это ведет к нарушению массо- и теплообмена в реальных аппаратах, появлению сложных концентрационных и температурных полей, что сразу же сказывается на скоростях элементарных реакций и, как результат, на параметрах ММР образующегося продукта.

Разнообразны процессы синтеза полимеров и по *фазовому состоянию* реакционной смеси. Значительную группу их составляют *гомофазные процессы*, среди которых есть и гомогенные (например, синтез в массе полимера, растворимого в своем мономере: полистирол, полиметилметакрилат) и гетерогенные (синтез полиолефинов на твердых хромовых катализаторах). Не менее распространены и *гетерофазные* процессы: гомогенные (эмульсионная полимеризация мономеров, растворяющих свой полимер) и гетерогенные (синтез в массе полимеров, нерастворимых в собственном мономере: поливинилхлорид, полиакрилонитрил и т.д.)

Существование границ раздела фаз, с учетом значительного изменения вязкости в ходе реакции, ведет к появлению дополнительных факторов, усложняющих протекание процесса — транспортных и поверхностных явлений. Естественным следствием является нарушение массо- и теплообмена между различными фазами, что не может не оказывать влияния как на ход процесса, так и на все свойства получаемого конечного продукта — полимера. Кроме того, недостаточная теоретическая изученность таких явлений приводит к гораздо большей, по сравнению с технологией производства низкомолекулярных продуктов, роли эмпирических и полуэмпирических их описаний.

Наиболее важной характеристикой пути является *скорость* перехода системы из начального состояния (мономер) в конечное (полимер). Технологически это имеет особое значение, потому что именно скорость процесса определяет производительность аппаратуры, в которой он проводится, а следовательно, и экономические показатели производства. Как следует из приведенных выше примеров, путь перехода оказывает серьезное влияние на конечное состояние (строение и свойства) получаемого полимера. Кроме того, скорость перехода также может влиять на конечное состояние.

Реальное осуществление этого перехода неизбежно связано с созданием определенных технологических условий, обеспечивающих протекание процесса, как физико-химических (температуры, давления, концентраций и т.п.), так и гидродинамических (характера смешения реагентов, условий массо- и теплообмена и т.п.). Это возможно только в определенных изолированных от внешней среды устройствах — *химических реакторах*. Словесное описание всех условий, обеспечивающих получение продукта с заданными потребительскими свойствами в заданной товарной форме, представляет собой *технологический регламент производства* того или иного полимера.

Технологический регламент однозначно определяет всё необходимое для проведения процесса, а именно: нормативные требования к используемому сырью и полупродуктам, типы и последовательность необходимых емкостных

и других аппаратов, способы и устройства для перемещения материальных потоков между ними (трубопроводы и насосы), концентрационные, гидродинамические, температурные и прочие условия в каждом из аппаратов, способы их создания, контроля (включая аналитические) и автоматического регулирования и т.д. и т.п. — вплоть до контроля качества в соответствии с требованиями нормативно-технической документации (ГОСТ, ТУ и т.п.) и упаковки готового продукта.

Упрощенной символьной (графической) моделью технологии производства данного полимера является *технологическая схема* — совокупность условных обозначений всех необходимых аппаратов и соединяющих их материальных потоков в виде линий, а также потоков теплоносителей и хладагентов, газов, и т.п.

Основной частью технологической схемы является узел, в котором осуществляется непосредственно синтез полимера, т.е. *реакторный узел*. Обычно он содержит реактор, в котором осуществляется процесс синтеза полимера, с необходимой вспомогательной аппаратурой (ближайшей его обязанностью: теплообменниками и т.п.).

Реакторному узлу обычно предшествует *узел подготовки сырья*. Его задачей является приготовление реагентов и среды для их реакции (если она необходима) в виде, определяемом требуемыми условиями проведения синтеза полимера. Обычно этот узел содержит аппаратуру для очистки мономера от ингибиторов, приготовления растворов инициаторов и регуляторов, эмульгаторов (стабилизаторов) и т.п.

Завершающими узлами технологической схемы являются *узлы выделения полимера и получения его товарной формы*. Их состав зависит от типа процесса (полимеризация в массе, в дисперсных средах, в растворе и т.п.). В *узел выделения полимера* входит также аппаратура для отделения (и регенерации) непрореагировавшего мономера, фильтрования, отгонки растворителя и т.п. *Узел получения товарной формы* включает в себя аппаратуру для введения необходимых добавок (стабилизаторов, модификаторов, пигментов и

наполнителей и т.п.), сушки, и, при необходимости, оборудование для экструзии, дробления и др., а также рассева полимера и его упаковки (затаривания).

Например, в узел подготовки сырья в процессе производства полиэтилена низкого давления входят емкостные аппараты для приготовления катализатора и его раствора в бензине. Реакторный узел состоит из барботажного реактора, снабженного циркуляционной схемой съема выделяющейся в ходе реакции теплоты в выносном холодильнике. Вследствие особенностей данного процесса, узел выделения полимера является довольно сложным. В него входят аппараты для разложения катализатора изопропанолом, нейтрализации полученной суспензии изопропилатом натрия, промывки от солей и отделения полимера от маточника. Товарная форма полимера в данном случае получается просто сушкой влажного полимера в сушилке кипящего слоя.

Технологически главным и определяющим звеном схемы является реакционный узел, а в нем — *химический реактор*, в котором и получается собственно полимер с заданными свойствами. Хотя в ходе дальнейшего его выделения и получения товарной формы эти свойства могут несколько изменяться (например, экструзия заметно изменяет параметры ММР полимера), основные характеристики конечного продукта формируются в процессе его синтеза в реакторе.

Параметры ММР полимера (основные показатели качества) обеспечиваются в реакторе путем поддержания в нем заданных условий синтеза данного полимера: концентраций реагентов, их мольных соотношений, условий их смешения, температуры, давления и т.п. *Управлять* этими условиями (т.е. их сознательным изменением) возможно только при наличии количественной информации о реакции объекта управления (т.е. химического реактора) на то или иное воздействие, которую можно получить, зная закономерности процессов в нем протекающих. Таким образом, наиболее важной задачей общей химической технологии полимеров является *количественное описание* закономерностей процессов, протекающих

непосредственно при синтезе полимеров. При этом должны учитываться не только термодинамические и кинетические особенности этих процессов, но также и условия их проведения в реальных аппаратах — химических реакторах различных типов с характерными для них гидродинамической и тепловой обстановками.

1. ИЗ ИСТОРИИ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛИМЕРОВ

Окружающий нас растительный и животный мир, да и мы сами - это форма существования веществ, состоящих из длинных цепных молекул самого различного строения, а области науки, именуемые химией и физикой полимеров, во многом определяют технический прогресс материального производства и уровень нашего понимания процессов, происходящих в биосфере.

Не следует думать, что идея получить синтетические полимерные вещества впервые посетила учёных лишь на рубеже 19-20 в.в. Ещё в древнейшие времена были известны пластические материалы органического происхождения, например, природные битумы (асфальты). Ещё за 700 лет до нашей эры в Вавилоне применяли природный битум как цементирующий и водостойкий материал при строительстве канала под рекой Евфрат. Асфальт широко применялся также во времена Римской империи. Римский писатель Плиний, живший в 1 веке нашей эры, дал описание внешних признаков хорошего асфальта и назвал области его применения в строительстве. Имеются также сведения, что в 15 веке в Перу этот материал широко использовался в дорожном строительстве.

В средние века органические пластические материалы не получили значительного развития.

В 1655 году английский физик Роберт Гук сделал следующее заявление: *«Возможно, по-видимому, найти пути искусственно получать клейкую массу аналогично тому, как она образуется у шелковичного червя, или даже ещё лучше. Если такая масса будет найдена, то, по-видимому, более лёгкой задачей*

будет найти путь вытягивания этой массы в тонкие нити. Я не буду указывать на пользу этого изобретения- она совершенно очевидна».

Но только в самом конце 19 столетия учёным и промышленникам удалось получить искусственные волокна и приступить к промышленному производству.

Нашу современную, да и будущую жизнь вообще нельзя представить без полимеров.

Сегодня полимеры это:

- одежда, которую мы носим;
- строительные и отделочные материалы;
- транспорт: шины, большое количество деталей автомобилей;
- изделия бытового назначения: зубные щетки, пластыри, упаковка продуктов, лекарств, канцелярские принадлежности, игрушки и др.
- лаки, краски, клеи, адгезивы и многое другое.

Производство синтетических полимерных материалов началось на рубеже 19-20 веков.

В 1861-1862 гг. Г.Уильямс выделил из продуктов термического разложения натурального каучука соединение эмпирической формулы $C_5 H_8$ и назвал его изопреном.



А.М.Бутлеров

А.М. Бутлеров впервые в 1850-1870 гг. осуществил синтез изобутилена и исследование его полимеризации, а также пропилена. Г.Бушарда получил каучукоподобные продукты нагреванием изопрена, а в 1879 г. – действием на изопрен соляной кислоты. Александру Михайловичу Бутлерову принадлежит и открытие основных полимеров на основе формальдегида.



М.Г.Кучеров

Михаил Григорьевич Кучеров (1881г.) открыл реакции гидратации ацетиленов и получения уксусного альдегида, являющегося основой для промышленного синтеза простых и сложных виниловых эфиров, применяемых в производстве ряда современных полимеров, в частности, поливинилацетата.

В 1905-1908 гг. Карл Гарриес с помощью метода озонлиза установил структуру натурального каучука. Чуть позднее Герман Штаудингер использовал метод озонлиза для доказательства цепного строения макромолекул полимера.

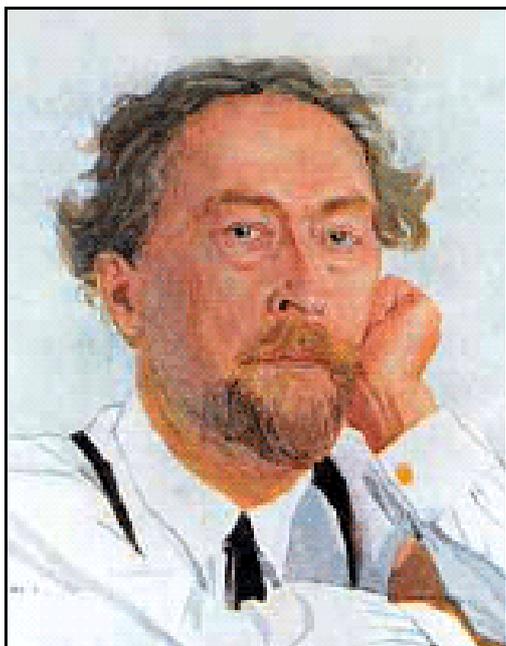
В начале 20 в. Иван Лаврентьевич Кондаков – ученик А.М.Бутлерова разработал способ полимеризации 2,3-диметилбутадиена, а в 1912 г. издал первую в истории химии и технологии синтетического каучука (СК) монографию «СК, его гомологи и аналоги». В то же время И.И. Остромысленский исследовал возможность получения СК из этанола. В 1912г

он получил патенты на способ получения полимеров на основе виниловых соединений, а в следующем году публикует книгу « Каучук и его гомологи».



Герман Штаудингер

Лео Бакеланд создал из двух обычных химических веществ - фенола и формальдегида - смолу (позднее в честь его названную бакелитом), способную формоваться в твёрдое негорючее изделие.



С.В.Лебедев

Академик Сергей Владимирович Лебедев (1874-1934) в 1910г. впервые в мире получил образец синтетического дивинилового (бутадиенового) каучука. Исследования, проведённые С.В.Лебедевым, легли в основу современных

методов получения бутилкаучука и полиизобутилена.

В 1931г. на опытном заводе в Ленинграде был получен первый блок СК весом 260 кг, а в 1932 г. создано первое промышленное производство СК, в основу которого положен способ, разработанный С.В.Лебедевым и его школой.

В 1907-1914гг. профессор Петров Г.С. положил начало производству синтетических твёрдых материалов на основе конденсации фенола с альдегидами. Именно Петрову принадлежит честь именоваться изобретателем первой русской пластмассы. Метод русских химиков, в отличие от метода Бакеланда, заключался в двухфазной конденсации. На первой стадии происходила конденсация 2-х молей фенола с 1-м молем формальдегида в присутствии значительного количества «контакта Петрова», т.е. нефтяных сульфокислот. Именно в этих условиях получался термопластичный новолачный олигомер, после обезвоживания которого в присутствии избытка формальдегида и «контакта» на второй стадии образовывался терморезистивный резольный олигомер. С 1914 года в г. Орехово-Зуево началось производство фенолформальдегидной смолы под названием «карболит». Это же название имел и завод. Был получен пуд карболита, что означало начало производства синтетических смол в России. Забегая вперёд, отметим, что предприятие «Карболит» сегодня является крупнейшим по производству фенолоформальдегидных смол, причём это производство отвечает современным требованиям техники и технологии: производство полностью автоматизировано и компьютеризировано, управление технологическим процессом осуществляется с компьютеров, расположенных в диспетчерской. Но вернёмся к истории.

20-е годы 20-го столетия - это начало промышленного производства и применения мочевиноформальдегидных смол.

В становлении химии и химической технологии в России и в мире в целом не оценим вклад учёных и технологов, работавших в Казани. Ещё в 1890 году там было открыто Казанское промышленное училище. В Казани работали А.М.Бутлеров, Борис Александрович Арбузов, С.В.Лебедев, Василий

Семёнович Абрамов, Пётр Анатольевич Кирпичников, Аверко-Антонович и многие другие. Имена этих замечательных учёных можно найти на обложках большого количества монографий, учебников по химии и технологии пластмасс и эластомеров.

В 1930-1934 гг. академик Николай Николаевич Семёнов впервые сформулировал теорию разветвлённых цепных реакций: о реакционной способности свободных атомов и радикалов, малой энергии активации этих реакций, о лавинообразном наращивании числа свободных валентностей, об обрыве цепи на стенках и в объёме сосудов, о возможности вырожденных разветвлений и др.

Представления Н.Н.Семёнова были перенесены на реакции полимеризации ненасыщенных соединений в растворах. Эти эксперименты были сделаны Сергеем Сергеевичем Медведевым. Он доказал, что полимеризация - цепной процесс, заложил основы теории полимеризации и способствовал разработке методов синтеза многих полимеров. В частности, в его работах была доказана свободно-радикальная природа активных центров реакций при инициировании полимеризации перекисями и сформулировано понятие «передача цепи».

В 30-е годы развивается получение полимеров методом полимеризации: полистирол, ПВХ, полиметилметакрилат и другие.

1939 год принёс химии полимеризационных процессов важное открытие: академиком Борисом Александровичем Долгоплюсом обнаружено явление окислительно-восстановительного инициирования радикальных процессов. На этой основе им были созданы системы, способные инициировать свободно-радикальную полимеризацию при -50°C , и разработана технология синтеза каучуков методом эмульсионной полимеризации.

В 40-е годы 20 века создаётся промышленное производство таких полимеров, как кремнийорганических, полиуретановых, полиамидных. В создании элементарноорганических полимеров пальма первенства принадлежит академику Кузьме Андриановичу Андрианову. В 1937 году он описал синтез

полиорганосилоксана.

В 1940 году было начато производство полиэтилена- одного из распространённых в настоящее время полимеров.

Фундаментальное значение для развития теории и технологии поликонденсации имели работы американского химика Уоллеса Хьюма Карозерса. В 1929-1936 годах им был разработан метод получения найлона-66, дано обоснование равновесной поликонденсации, введены понятия функциональности мономера, линейной и трёхмерной поликонденсации.

С начала 40-х годов центр исследования поликонденсационных полимеров переместился из США в СССР. Здесь под руководством Василия Андреевича Коршака были установлены закономерности реакций поликонденсации, открыты неравновесные процессы поликонденсации и полициклизации. Под руководством Коршака разработаны технологии производства волокон анид и лавсан.

Большое число технологий поликонденсационных полимеров: полиуретанов, ароматических полиамидов, ароматических полиэфиров самого различного строения были разработаны во Всесоюзном НИИ синтетических смол (г. Владимир). Большое участие в этом коллективном труде принадлежит и выпускникам ИХТИ – ИГХТУ.

В настоящее время исследования поликонденсационных процессов ведутся во многих странах мира и направлены на синтез жидкокристаллических полимеров. Такие работы ведутся и в нашем ВУЗе.

Эпохальное событие в химии полимеризационных процессов произошло в 1954г, когда Джулио Натта открыл каталитическую стереоспецифическую полимеризацию ненасыщенных углеводородов, установил типы стереорегулярности полимеров - синдиотактический и изотактический и осуществил синтез всех возможных структурных модификаций полипропилена. В 1957 году благодаря его исследованиям впервые получен в промышленности изотактический полипропилен.

Начиная с 60-х годов 20-го столетия каталитическая стереоспецифическая

полимеризация становится одним из основных методов получения высококачественных карбоцепных полимеров самого различного назначения.

Первая отечественная технология синтеза стереорегулярного полибутадиена разработана под руководством академика Б.А.Долгопоска.

2. СОСТОЯНИЕ И ТЕНДЕНЦИИ РАЗВИТИЯ ПОЛИМЕРНОЙ ОТРАСЛИ

В настоящее время производство пластмасс составляет порядка 180 млн. т, в том числе в государствах Северной Америки, Западной Европы, в странах Азии и Океании производится примерно по 50 млн т.

Последние 10-15 лет прирост производств синтеза пластмасс в таких странах, как Индия, Пакистан, Малайзия, Китай происходит быстрее, чем в государствах Европы и Северной Америки. Вместе с тем по потреблению пластмасс на душу населения экономически развитые страны намного опережают развивающиеся страны (табл.1), причем кратность опережения по прогнозам сохранится и в 2015 г.

Таблица 1

Объем потребления полимерных материалов

Место в мире	Страна	Производство, тыс.т	Потребление внутренним рынком, тыс.т	Доля в мировом производстве, %
1	США	39952	37962	30,9
2	Япония	14660	11824	12,1
3	Германия	10870	9230	9,8
5	Франция	5300	4379	4,8
6	Бельгия	4300	4028	3,4
7	Италия	3545	5410	3,1
8	Канада	3400	2734	2,9
9	Великобритания	2955	4277	2,1
10	Россия	1395	1050	1,2

Потребность в полимерах очень высока, и по объёму производства и потребления Россия в настоящее время отстаёт от развитых капиталистических

стран. Если в России имеется высокий потенциал по получению ряда мономеров: этилена, пропилена, стирола, изопрена, то мощности по производству полимеров на их основе значительно меньше. Ещё более не развита отрасль производства изделий из полимеров. Потребление полимерных материалов в мировом масштабе имеет устойчивую тенденцию к росту (табл.1). Эта область производства является стратегически перспективной для инвестирования развития.

В мировой практике утвердилась непреложная истина: **химия – это приоритет высокоразвитых стран.** Наша страна не должна потерять свою химическую индустрию.

Приведём пример. Крупнейшие концерны Германии «Басф» и «Хёхст» расположены в городах с населением 0,5-1,5 млн человек, однако продолжают неуклонно развиваться и расширяться. Для этого обеспечиваются и всесторонне поддерживаются:

1) высокий технический уровень состояния оборудования, культуры производства;

2) эффективная и надёжная эксплуатация природоохранных установок;

3) создание очистных сооружений на базе новых технологий;

4) информация и разъяснительная работа с населением;

5) продажа работающим льготных акций, решение жилищной проблемы и др. социальных вопросов;

б) повышение заинтересованности местных органов в развитии производства за счёт увеличения отчислений от высоких прибылей фирм «Басф» и «Хёхст».

Опыт данных фирм может быть весьма полезным для отечественных предприятий.

Общемировой уровень потребления пластиков и конструкционных материалов составляет около 100 кг на душу населения в год. Основные отрасли – потребители полимерных материалов представлены в табл. 2.

В России, обладающей 13% мировых разведанных запасов нефти , 45% запасов газа, этот показатель составляет всего 25-27 кг.

Таблица 2

Объем потребления полимерных материалов по отраслям
промышленности

Отрасль	Процент потребления
Упаковка	34,0
Строительство	18,0
Электроника	8,0
Транспорт	10,0
Хозяйственные товары	8,0
Мебель	7,0
Сельское хозяйство	2,6
Одежда	2,0
Прочее	10,4

В течение последних десятилетий темпы роста мирового потребления полимерных материалов опережают темпы роста общемирового производства. По оценкам экспертов, подобное соотношение сохранится и в обозримой перспективе — в среднем мировой валовой продукт в течение первого десятилетия нового тысячелетия будет расти на 5,5% в год, в то время как потребление пластмасс будет увеличиваться ежегодно в среднем на 6%. К 2015 году прогнозируемый объем произведенных полимерных материалов достигнет 260 миллионов тонн против 210 миллионов тонн в 2004 году.

Резкое увеличение спроса связано :

- с массовым переходом на одноразовую пластмассовую тару и упаковку взамен традиционной картонной, стеклянной и деревянной тары;
- повышением до мировых цен стоимости металла и изделий из него (в первую очередь - алюминия);

- широким использованием в общемировой практике изделий из пластмасс для товаров народного потребления, высокими потребительскими качествами готовых изделий, удобством использования и благожелательным мнением потребителей;

- необходимостью конкуренции в области привлекательности потребителям готовых изделий для предприятий в пищевой, парфюмерной и другими отраслях промышленности с ведущими зарубежными производителями товаров;

- общим увеличением объемов выпуска продукции отечественных и совместных с иностранными партнерами предприятий, заинтересованных в приобретении и использовании изделий предприятия.

Увеличение потребления обуславливается ростом населения, улучшением уровня жизни и процессами замещения пластиком многих других материалов. Но один объем потребления не дает полной картины динамики развития пластмассовой промышленности. Необходимо иметь в виду, что во многих отраслях - конечных потребителях полимерной продукции- происходит снижение удельных расходов пластмасс на единицу продукции. Так, общеизвестна тенденция развития упаковки в сторону уменьшения толщины пленок и емкостей, что позволяет сохранять объемы выпуска соответствующих изделий, используя при этом значительно меньше материалов.

То же самое относится и к бытовой электротехнике и телекоммуникациям, развивающимся в сторону миниатюризации. Например, мобильные телефоны постоянно предлагают новые виды услуг, их использование становится более привлекательным, однако количество используемой для их производства пластмассы сокращается. Это лишь немногие примеры, подтверждающие, что в потреблении пластмасс происходит не только количественный, но и качественный рост, благодаря росту объемов более совершенной продукции и росту видов продуктов из пластмассы при одновременном снижении используемых материалов.

Главной тенденцией последних лет в сфере производства пластмасс является то, что Европа уступает свою лидирующую роль Азии. Статус азиатского региона как мирового производителя пластмасс меняется в направлении от значительного до доминирующего. При этом Азия обогнала не только Европу, но и Северную Америку. На сегодняшний день, на долю Юго-Восточной Азии приходится более 38% мирового производства пластмасс, в то время как на долю Европы и Северной Америки - 34 и 31% соответственно. По имеющимся прогнозам, к концу текущего десятилетия доля Северной Америки снизится до 27%, доля Европы будет составлять около 29%, в то время как Азии - 40%.

Что же касается России, проведенные исследования показывают, что в нашей стране, особенно в косметической, парфюмерной отрасли, наблюдается повышенный спрос на продукцию и изделия, имеющие современный дизайн, способный конкурировать с западными товарами, красивую и удобную современную пластмассовую упаковку. В настоящее время в косметической отрасли России складывается ситуация, когда качество нашего товара лучше, чем у ведущих зарубежных фирм (продукция отечественных производителей делается на основе натуральных продуктов без применения синтетики, что не приводит к патологическим, аллергическим реакциям у пользователя). Но у нас в России страдает дизайн упаковки и продукция в ряде случаев не конкурентоспособна. Это относится также и к другим видам производства упаковки.

В настоящее время отечественная промышленность пытается осуществить массовый переход с обычной стеклянной тары на пластмассовую и с устаревшей низкокачественной пластмассовой упаковки на более совершенную и современную, с использованием собственного фирменного стиля. Мощностей и возможностей оборудования отечественных производителей тары не хватает для удовлетворения потребностей предприятий пищевой, косметической и других видов промышленности. Поэтому в области изготовления пластмассовой тары и упаковки в настоящее время наблюдается рынок «продавца», то есть когда спрос значительно превышает предложение.

Например, потребности предприятий Москвы и ближнего Подмосковья в пластиковой таре и изделиях из пластмасс оцениваются в размере до 500 млн. долл. в год. В настоящее время наблюдается рост объемов производства полимерных материалов и изделий из них, так объем выпуска пластмасс в России в 2003 г. достиг около 2600 тыс. т.

В течение нескольких последних лет в пластмассовой промышленности происходит процесс реструктурирования отрасли, заключающийся в ее монополизации главными мировыми производителями. Такие тенденции создают предпосылки к значительному повышению отпускных цен на полимерное сырье и, как следствие, на готовые изделия из пластмасс. Объединение лидеров мирового производства полиолефина BASF и Shell (Targor, Elenac Montell) путем создания их совместного предприятия Basell, плюс слияние Dow и Union Carbide, Exxon и Mobil, Chevron и Phillips возвещают о концентрации капитала в полимерной промышленности, до того казавшейся немыслимой. Объединения BP, Атосо и Агсо с Solvay, принадлежащей Total Fina и ELF, а также объединение Mitsui и Sumitomo плюс слияние производств полиэтилена Mitsubishi Chemical, Tonen Chemical, Showa Denko и Nippon Petrochemicals - еще одно доказательство происходящей концентрации в нефтехимической промышленности и промышленности пластмасс. Производители полиэтилена ожидают, что мировая конкуренция будет сведена к минимуму и в конечном счете станет определяться лишь несколькими крупнейшими игроками.

Производители стандартных пластмасс (ПВХ и полистирола) и, особенно, компании, производящие технические пластмассы, также ожидают дальнейшей концентрации капитала или, в крайнем случае, усиления кооперации. Взаимные соглашения о поставках и появление первых совместных венчурных предприятий отражают то, что процесс концентрации набирает обороты также в области производства технических термопластмасс. Это вновь предпосылка к повышению цен непосредственно для потребителя.

В России Федеральная служба государственной статистики РФ (Росстат) опубликовала данные о производстве пластмассовых и резиновых изделий за 2005

год. В отчетном периоде общий объем производства данной продукции увеличился по сравнению с аналогичным показателем 2004 года на 5,5%. В первом квартале 2005 года выпуск пластмассовых и резиновых изделий снизился на 10% по сравнению с аналогичным периодом 2004 года. С мая до конца года наблюдалась положительная динамика. Рост производства во II, III и IV квартале составил 3,7%, 10,9%, 13,4% соответственно. Производство полимерных изделий в общем объеме выросло на 10,2%. В 2005 году по сравнению с аналогичными показателями прошлого года производство всех видов полимерной продукции за исключением изделий из пластмасс увеличилось значительно.

Выпуск полимерных пленок составил 274 тыс. т., что на 26,1% выше показателя 2004 года. Производство листов из термопластов выросло на 10% до 11,8 тыс. т., труб и деталей трубопроводов из термопластов — на 21% до 91,3 тысяч тонн, пластикатов поливинилхлоридных — на 35,4% до 135,4 тыс. т., стеклопластиков и изделий — на 45,1% до 23,5 тыс. т.. Производство изделий из пластмасс осталось на уровне 2004 года (+0,1%) и составило 419 тыс. т.

По данным журнала «Пластик» (№ 5, 2005г.) не хватает российского сырья производителям ПВХ профилей: импорт поливинилхлорида (ПВХ) в Россию в 2004 году вырос вдвое, достигнув рекордного показателя - 70 тыс. т. Экспорт ПВХ, напротив, сократился на 30%. Участники рынка объясняют этот факт нехваткой ассортимента отечественной продукции для стремительно растущего рынка оконных профилей и стройматериалов. Они прогнозируют, что в течение ближайших шести лет импорт будет только расти.

Импортная продукция не имеет ценовых преимуществ на российском рынке. ПВХ за пределами России стоит дороже: в 2004 году тонна ПВХ в России стоила \$800, а на Западе - \$1000. Тем не менее, производители ПВХ профилей вынуждены прибегать к помощи зарубежных поставщиков: отечественные производители приводят ограниченное по видам продукта предложение поливинилхлорида. Производители с удовольствием бы закупали поливинилхлорид только у "Саянскхимпласта", однако он не в состоянии полностью обеспечить их сырьем. Закупать у прочих отечественных заводов производители ПВХ-

профилей не могут - у них слишком узкий ассортимент и нет нужных видов поливинилхлорида. Потребности в нетрадиционных для российских производителей ПВХ видах этой продукции покрывают в основном транснациональные химические группы Solway и Norvinyl.

Единственный новый проект ПВХ производства готовит владелец компаний "Каустик" и "Пласткард" (40% российского поливинилхлорида) группа "Никос". Компания в партнерстве с транснациональной химической группой Solway собирается строить вертикально интегрированный ПВХ комплекс в Волгограде. Мощность проекта - 400 тыс. т. в год, первая очередь заработала в 2008 году, вторая - к 2012-2013 годам. Между тем по прогнозам "Никосхим-Инвест" в ближайшие шесть лет российский рынок поливинилхлорида в России утроится, достигнув 1 млн. т. в год.

Производители *полиэтилена* ожидают, что мировая конкуренция будет сведена к минимуму и станет определяться лишь несколькими крупнейшими игроками. Важно, чтобы среди них была представлена и Россия.

В конце января следующего года в Подмосковье начнет производство полиэтилентерефталата (ПЭТ) "Завод новых полимеров "Сенеж". Пуск первой очереди завода по производству полиэтилентерефталата мощностью 90 тыс. т. ПЭТ-гранулята в год состоялся в конце января 2006 года. Однако изначально производство ориентировано только импортное сырье.

Особое место в российском производстве занимает *полистирол*. Однако в последнее время этот пластик испытывает значительную конкуренцию со стороны других полимеров, в первую очередь полипропилена. Наиболее потребляемыми пластиками группы полистирола в России являются полистирол общего назначения 53,1% и вспененный полистирол 26,9%.

Из потребляемых в мире 17,2 млн. т. полистирола на Россию, в сравнении с зарубежьем, приходится всего 0,25 млн. т., или 1,45%. В потреблении полистирола на душу населения Россия занимает шестое место (1,75 кг) после Китая и Индии (обе страны по 2,3 кг). Возглавляют этот рейтинг США 12,5 кг.

Если на заре пластмассовой промышленности свои условия конечным

потребителям диктовали производители сырья или их оптовые покупатели, то сейчас власть переходит в руки переработчиков, что ведет к все более возрастающей зависимости конечных потребителей от их поставщиков, будь то автомобилестроение, упаковка или телекоммуникации. На этом фоне переработчики изделий из пластмасс демонстрируют все возрастающую уверенность. Они становятся равными по своему техническому оснащению, профессиональным знаниям, организации бизнеса и тому подобному, отраслям конечного потребления их продукции. Нет никакого сомнения, что указанная зависимость в обозримой перспективе будет только нарастать.

Таким образом, без модернизации российских производственных мощностей по производству пластмасс, поставки импортного ассортимента полимеров продолжают увеличиваться в значительной степени, что позволит иностранцам занять все свободные сегменты потребительского рынка. Это может привести в конечном счете к потере занятых на протяжении последнего десятилетия позиций отечественными производителями. В этом случае укрепившиеся иностранные монополии смогут диктовать свои цены на материалы и готовые изделия, как на мировом, так и на Российском потребительском рынке.

Одними из последних тенденций на рынке полимеров, в первую очередь в Европе, в области технологии производства пластмассовых изделий является ужесточение требований проверяющих органов и самих переработчиков пластмасс к безопасности, чистоте, энергосбережению, эффективности производства; для проведения сертификации производства требуется точно знать ряд текущих параметров, например, реальное количество материала, переработанное в единицу времени; ориентир клиентов на максимальное автоматизирование вспомогательных процессов (роботизация, централизованное управление периферией); внедрение новых методов контроля и обеспечения высокого качества изделий и прочее.

3. АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОЛИМЕРОВ

Аналитическая химия полимеров – область науки, задачей которой

является исследование полимерных материалов с целью определения их качественного и количественного состава, а также строения макромолекул.

Анализ полимеров имеет свою специфику в отличие от анализа низкомолекулярных органических и неорганических веществ. Эта специфика обусловлена большим размером макромолекул, а также неоднородностью полимеров по молекулярной массе. Кроме того, полимер может быть разветвленным, а составляющие его звенья могут располагаться в пространстве по-разному.

Аналитическую химию полимеров как и общую аналитическую химию можно разделить на качественный и количественный анализ. Задача качественного анализа – это идентификация полимеров, т.е. установление тождественности образца с каким-либо известным высокомолекулярным соединением по ряду заранее выбранных признаков.

Необходимость идентифицировать полимеры возникла практически одновременно с появлением промышленности полимерной химии. В настоящее время в связи с широким применением полимерных композиционных материалов в различных областях народного хозяйства и в быту, систематически приходится анализировать полимерные продукты в зависимости от их целевого назначения. Число методов и их различных модификаций, которые можно использовать для решения различных аналитических задач, в настоящее время достигает нескольких десятков. Для идентификации полимеров и полимерной основы композиции используются простые методы, основанные на физико-механических свойствах полимеров – химические и инструментальные.

Наибольшее распространение из инструментальных методов получили ИК - спектроскопия, пиролитическая газовая хроматография, ядерный магнитный резонанс (ЯМР – спектроскопия). Применяются также тонкослойная гель-проникающая хроматография, хромато-масспектроскопия, пиролитическая масспектроскопия, термический анализ, а также разнообразные комбинации этих методов.

ИК спектрометр – прибор для физико-химических исследований, регистрирования инфракрасного спектра поглощения, спектра пропускания или спектра отражения веществ. Он состоит из источника инфракрасного излучения, оптической системы и электронной системы.



ИК - спектрометр

Инструментальные методы позволяют значительно сократить время анализа и снизить предел обнаружения ряда анализируемых компонентов.

К **качественному анализу** относятся также и качественный элементный анализ, а также определение типа функциональных групп в составе макромолекул и установление микроструктуры полимерных цепей.

Количественный анализ полимера включает в себя следующие вопросы:

- определение числа функциональных и концевых групп в полимерных цепях;
- определение молекулярной массы и размера молекул, а также ММР;
- количественный элементный анализ, позволяющий устанавливать брутто-формулу вещества;
- определение различных физико-химических характеристик: степени кристалличности, показателя преломления и др.

При анализе полимерных материалов возникает также задача идентификации и количественного определения в их составе различных ингредиентов и примесей, а именно: наполнителей, пластификаторов, остаточных мономеров, использованных катализаторов, инициаторов и т.д.

К аналитической химии полимеров можно отнести анализ чистоты мономеров, катализаторов, ингибиторов полимеризации, растворителей,

пластификаторов и т.д.

Практически любая схема анализа полимерного материала включает в себя на первой стадии операцию по отделению полимера от других сопутствующих веществ, особенно это необходимо для наполненных пластмасс, представляющих собой композиции, состоящие из наполнителей, пластификаторов и других ингредиентов полимерной композиции.

В зависимости от природы этих веществ и конкретных задач анализа дальнейшему исследованию, наряду с полимерной частью подвергаются и другие составляющие полимерного материала.

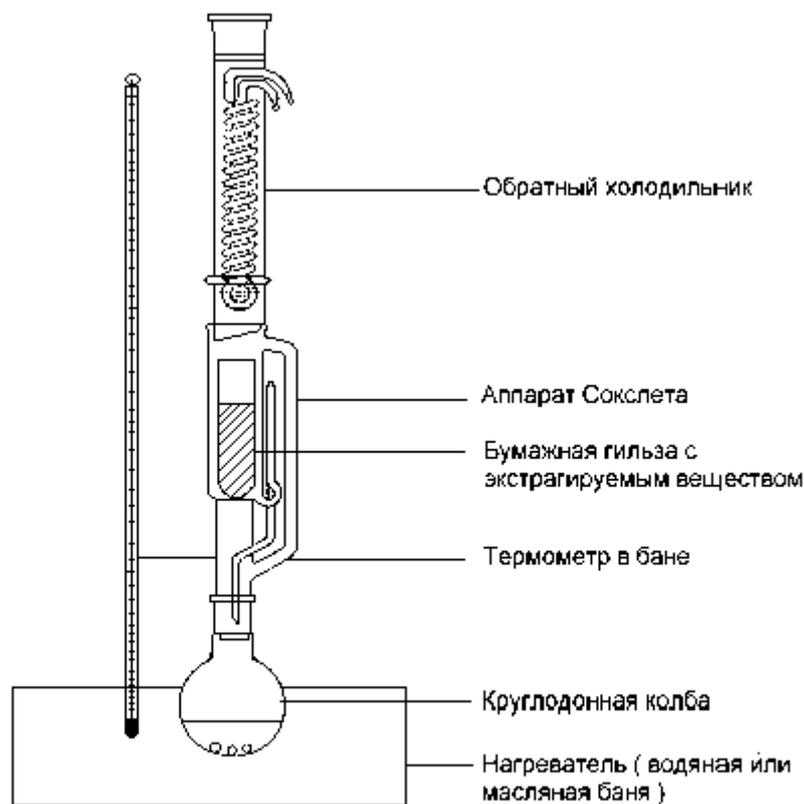
Наиболее часто на первой стадии анализа материалов проводят следующие операции:

1. Экстракция пластификатора из навески измельченного полимера.

Этот процесс обычно выполняется в аппарате Сокслета с легколетучим растворителем, чаще всего используется диэтиловый эфир или петролейный эфир. Эти растворители экстрагируют пластификатор из навески полимера. Дальнейшее количественное определение пластификатора может быть проведено или взвешиванием остатка после отгонки растворителя или другим способом, в основе которого обычно лежит специфическая реакция на пластификатор.

2. Выделение наполнителя и пигмента из навески материала, оставшегося после экстракции пластификатора. Эта операция осуществляется после экстракции пластификатора. Она проводится путем обработки навески растворителем, в котором растворяется полимер (диметилформамид, ацетон, метиленхлорид). Путем центрифугирования отделяют полученный раствор от нерастворившейся части, которая представляет собой наполнитель и пигмент.

3. Выделение полимера путем осаждения его из полученного в предыдущей операции раствора подходящим осадителем. Затем полимер тщательно промывается, высушивается до постоянной массы и взвешивается.



Аппарат Сокслета

Качественный анализ проводится для предварительного испытания с целью **определения типа полимера** по следующим показателям:

- 1) поведение в пламени газовой горелки (характер горения, цвет пламени, запах выделяющихся газообразных продуктов);
- 2) поведение при сухой перегонке (запах и цвет паров, характер обугливания);
- 3) отношение к различным растворителям (в чем растворяется, а в чем – нет);
- 4) способность флуоресцировать под влиянием УФ – света;
- 5) присутствие таких элементов как хлор, азот, сера, фосфор, фтор, кремний;
- 6) присутствие специфических функциональных групп: для решения этой задачи используются специфические реакции, в том числе цветные;

7) природа мономеров и других продуктов, полученных после термической деполимеризации образца;

8) физические характеристики (плотность, показатель преломления и др.).

Элементный анализ для полимеров выполняется в основном с помощью тех же методов и приемов, что и для низкомолекулярных органических веществ. Из большого разнообразия способов проведения элементного анализа органических соединений в последние годы наибольшее распространение получили различные микрометоды.

Определение углерода и водорода основано на количественном сжигании образца полимера в потоке кислорода и последующим улавливанием их с помощью соответствующих адсорбентов, помещенных в поглотительные аппараты.

Вместо газообразного кислорода для окисления применяют также некоторые твердые соединения, действующие в качестве окислителей при повышенной температуре.

Углерод, водород и фосфор определяют после пиролитического сжигания образца в потоке кислорода, образующийся при этом P_2O_5 улавливают кварцем, помещенным поверх навески в кварцевый стаканчик.

Азот определяют чаще всего методом Дюма. Для газометрического определения N_2 по Дюма вещество, предварительно смешанное с окисью никеля, пиролитически сжигают в кварцевом стаканчике в атмосфере CO_2 при температуре порядка $900...1000\text{ }^\circ C$ и выделившийся газообразный N_2 в азометре собирают над 50% раствором КОН.

Функциональный анализ полимеров проводится главным образом с целью количественного определения в составе макромолекул функциональных групп.

Функциональные группы могут быть концевыми (обрамляющими цепь), а также находиться в самой полимерной цепи. Определение функциональных групп, обрамляющих полимерную цепь, основано на их непосредственном

взаимодействии с подходящими реагентами без разрушения полимерной цепи. Такие реакции проходят количественно и представляют собой полимераналогичные превращения.

Для некоторых классов полимеров характерно наличие группировок, проявляющих кислотные и основные свойства. В этих случаях для количественного определения функциональных групп могут быть использованы методы кислотного или основного титрования. Идентификация точки эквивалентности может быть осуществлена либо с помощью индикатора, либо с помощью определенных приборов (потенциометра, колориметра).

Для полимеров, содержащих кислотные группы, обычно определяют *кислотное число* – это количество КОН, мг, необходимое для нейтрализации 1г полимера. При анализе полимеров, содержащих в боковых цепях ОН-группы для количественной характеристики последних, определяют *ацетильное число* – это количество КОН, мг, эквивалентное количеству уксусного ангидрида, который реагирует с гидроксидными группами, содержащимися в 1г полимера.

Эпоксидные группы могут быть определены путем проведения количественной реакции с различными нуклеофильными реагентами. Реакцию можно проводить методом непосредственного титрования раствора полимера раствором хлористого или бромистого водорода в ледяной уксусной кислоте.

Ацетатные группы определяют обработкой полимера избытком спиртового раствора едкого натра с обратным титрованием избытка щелочи раствором соляной кислоты.

Один из главных методов определения изолированных и сопряженных двойных связей – это **галогенирование**, с помощью которого определяется основная характеристика степени ненасыщенности – *бромное или йодное число*, т.е. количество йода, поглощенное ста граммами полимера при н.у. На величину бромного или йодного числа влияют ряд факторов:

- положение двойной связи;
- степень разветвленности;
- место разветвления.

Концевые группы определяют в основном для поликонденсационных полимеров, а полученные результаты позволяют определить молекулярные массы этих полимеров.

Карбоксильные группы анализируют прямым титрованием щелочью с применением для определения точки эквивалентности методов потенциометрии и колориметрии.

Функциональные группы в главной цепи макромолекулы анализируются, в первую очередь, для установления строения элементарных звеньев макромолекулы. Эта задача в аналитической химии полимеров решается главным образом с помощью реакций, приводящих к распаду основной цепи макромолекулы. Наиболее распространены из этих реакций – гидролитическое расщепление, окисление и деполимеризация.

4. ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИИ СИНТЕЗА ПОЛИМЕРИЗАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ

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.

Одно из современных определений технологии следующее: *технология* - это наука о наиболее экономичных способах и процессах производства промышленных продуктов из природного сырья.

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.

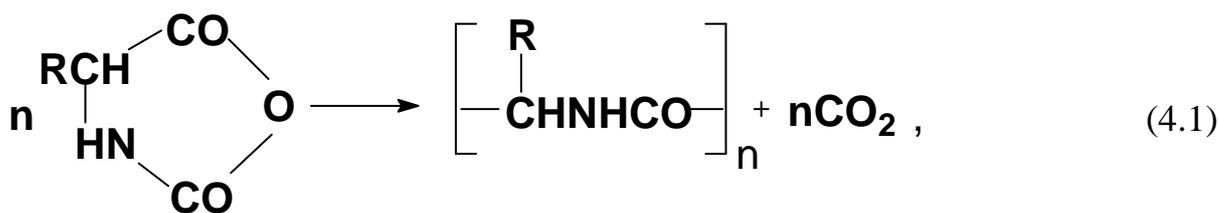
4.1. Особенности процессов полимеризации и поликонденсации

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.

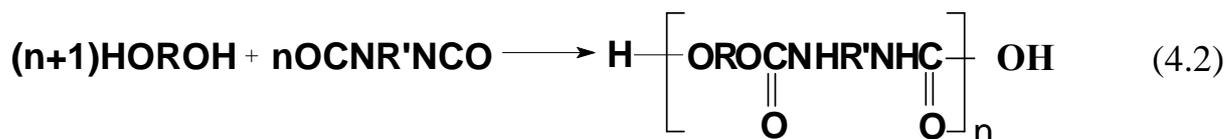
Поликонденсация – это разновидность реакции замещения. Она заключается в образовании высокомолекулярного соединения,

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. При этом следует отметить, что установление любого механизма химической реакции в том числе и образования высокомолекулярных соединений базируется на эмпирическом подходе, то есть требует постановки специальных опытов. Это затрудняет классификацию процессов поликонденсации и полимеризации по этому признаку. Тем не менее особенности и полезность в необходимости такой классификации могут быть сформулированы следующим образом.

Полимеризация:

1. Схема процесса $M_x + M \rightarrow M_{(x+1)}$. Идёт последовательное добавление (вхождение) звеньев в полимерную цепь.
2. Высокомолекулярное соединение в радикальных процессах образуется

почти сразу после начала реакции, вплоть до завершения её, в реакционной смеси находятся мономер и полимер большой молекулярной массы. Промежуточные продукты, как правило, не могут быть выделены. Молекулярная масса не зависит от степени конверсии α мономера и времени: $MM \neq f(\alpha, \tau)$.

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

Поликонденсация:

1. Схема процесса $M_x + M_y \rightarrow M_{x+y}$ и $M_x + M \rightarrow M_{x+1}$. Полимерная цепь наращивается главным образом блоками, то есть соединением достаточно больших фрагментов.

2. Высокомолекулярное соединение в радикальных процессах 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, значит:

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

3. Молекулярная масса полимера в ходе поликонденсации непрерывно растет.

Поскольку полимеризация и поликонденсация принципиально отличаются друг от друга по особенностям механизма и характеру образования полимера, то эти отличия проявляются и в технологических особенностях осуществления этих процессов.

4.2. 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. Из этого следует, что

полимеризация - термодинамически разрешенный процесс и его прохождение ограничивается (сдерживается) только кинетическими факторами.

При этом следует иметь в виду, что свободнорадикальная атака мономера при иницировании полимеризации – экзотермический процесс (это стадия превращения менее прочной π -связи в более прочную σ -связь, при этом выделяется энергия), в то время как разложение инициатора на свободные радикалы (это стадия гомолитического разрыва ковалентной, часто σ -связи, при этом затрачивается энергия) – 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 компонентов: растворителя или осадителя. При этом ряд факторов, таких как природа мономера, тип осуществляемого 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.

4.3. Полимеризация в массе

4.3.1. 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 diaзосоединения.

При ионной полимеризации в качестве катализаторов применяют очень сильные основания (анионная полимеризация) или сильные кислоты Бренстеда или Льюиса (катионная полимеризация), например, используют щелочные или щелочноземельные металлы, кислоты, катализаторы Фриделя-Крафтса. При ионно-координационной полимеризации используют катализаторы 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 пирокатехин фосфористой 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).

4.3.2. 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, которые 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 (т.е. трудностями в перемещении в высоковязкой среде радикалов - частиц, имеющих достаточно большие и протяженные размеры), обусловленными

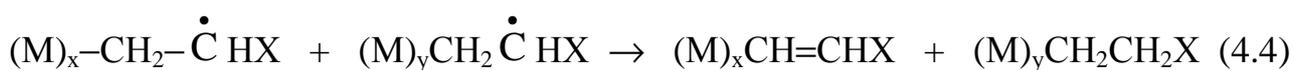
быстрым увеличением вязкости среды и, как правило, сопровождается повышением молекулярной массы полимера, в силу возникающих трудностей обрыва цепного механизма на стадии рекомбинации.

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 к 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 (которые достаточно малы по размерам, более подвижны, концентрация их достаточно большая, к тому же они выполняют роль реагента и сольватирующего макрорадикалы растворителя), 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, который наглядно проявляется на кинетических кривых образования полимера в высоковязких средах (рис.1).

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

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

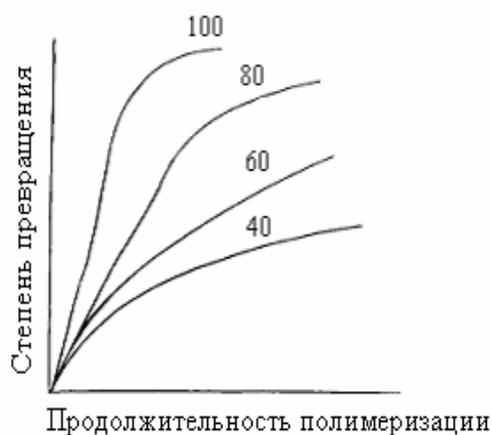


Рис.1. Зависимость степени превращения мономера от времени при полимеризации метилметакрилата, инициируемой перекисью бензоила, при 50°С в растворе бензола. На кривых показаны концентрации метилметакрилата, мол. %

На рис.1 в качестве примера показано влияние концентрации мономера на скорость полимеризации. Явление гель-эффекта в этом случае наблюдается при концентрации мономера более 60 %.

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:



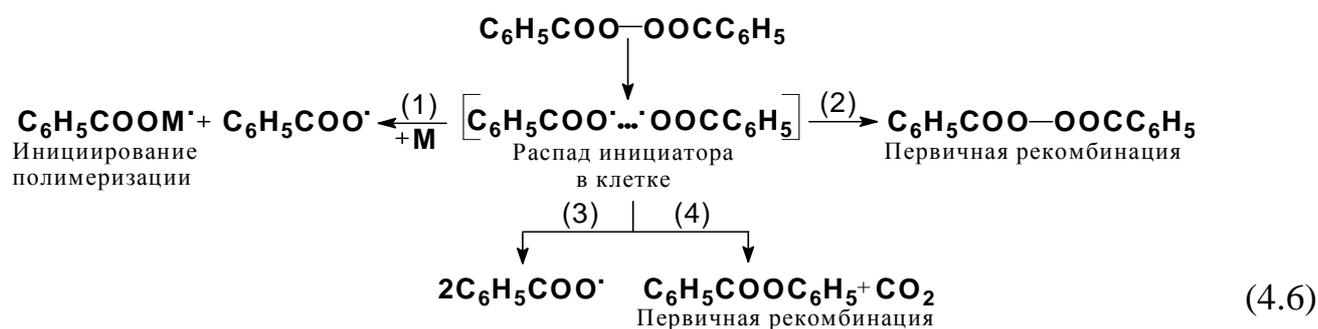
в жидкой фазе по сравнению с их выходом в газовой фазе.

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).

4.3.3. 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:

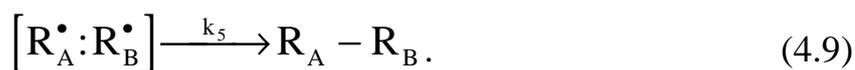
- первая стадия: поступательная или трансляционная диффузия. Она связана с перемещением макромолекулярных клубков до встречи друг с другом, в результате образуется объединенный клубок, в котором реакционные центры, находящиеся на концах двух макрорадикалов, удалены друг от друга. Данный процесс можно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

$$v_{\text{обр}} = k_0 [R_A^\bullet] [R_B^\bullet], \quad (4.10)$$

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.

4.3.4. Гетероцепная 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.

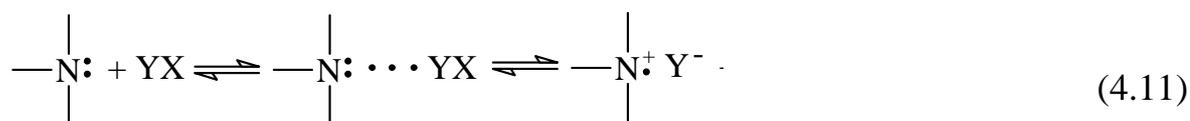
4.3.5. Регулирование процессов полимеризации в массе

Все способы регулирования сводятся к возможности снижения гель-эффекта или его устранения, поскольку он сопровождается возникновением температурного градиента и расширением молекулярно-массового распределения. *Существуют следующие способы влияния на гель-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 \cdot 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), 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.

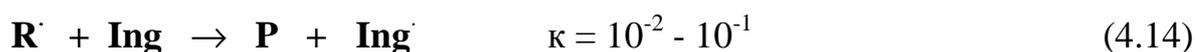
Раз уменьшится молекулярная масса полимера, значит, уменьшится и

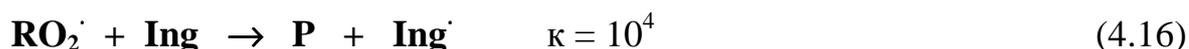
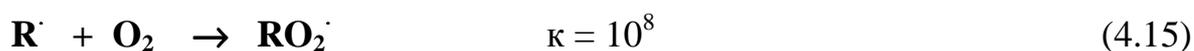
вязкость системы. Поэтому скорость взаимодействия радикалов увеличится, следовательно, уменьшится время жизни макрорадикалов, и гель-эффект снижается.

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.

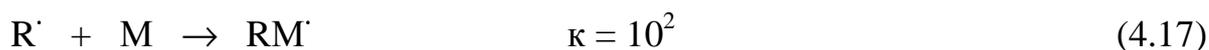
6. Введение в реакционную систему кислорода при заданной глубине превращения. Этот прием используется для остановки промышленных полимеризационных процессов при возникновении аварийной ситуации. Особенно эффективно введение кислорода в систему, содержащую слабый ингибитор. В этом случае процесс резко 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:





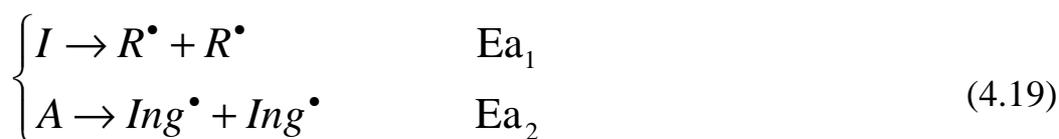
За счет собственной ингибирующей способности кислород может понизить скорость полимеризации на 1-3 порядка, а в присутствии слабого ингибитора на 5-6 порядков, т.е. на 2-4 порядка больше, чем без него.

Сравним значения констант скоростей реакций взаимодействия мономера с радикалом R^{\cdot} и RO_2^{\cdot} :



Видно, что радикал RO_2^{\cdot} будет легче взаимодействовать с ингибитором, а радикал 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.



$$E_{a1} < E_{a2}$$

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 инициированной полимеризации при введении в систему этих веществ практически не меняется. Однако при облучении светом ингибирующее действие этих соединений резко усиливается, снижая скорость полимеризации.

4.3.6. 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. Теплосъем в аппаратах этого типа осуществляется через рубашку и/или внутренние змеевики, полости в мешалке, где циркулирует теплоноситель. В некоторых случаях для увеличения теплосъема 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 ($10^2 \dots 10^3$) 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 удается 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.

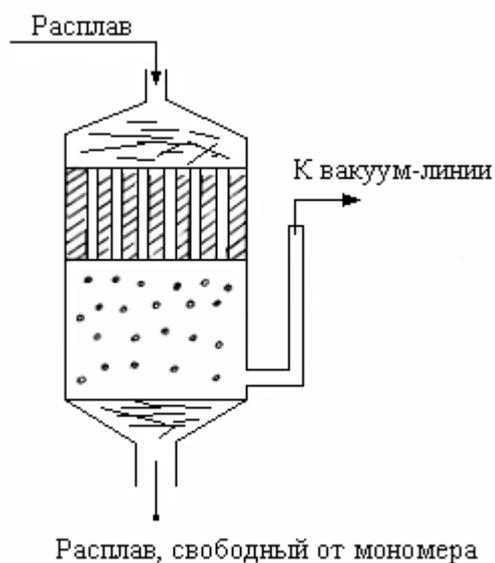


Рис.2. Демонеризатор в производстве полистирола

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 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.

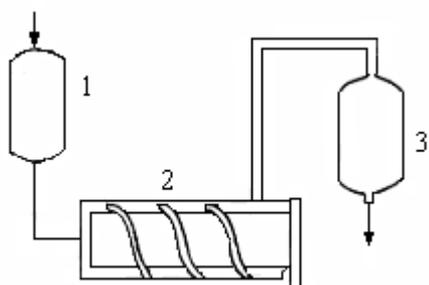


Рис.3. Принципиальная схема получения полистирола в массе

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.

4.3.7. 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;

- 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 вышечисленное, 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 аппаратного оформления, обеспечивающих примерно равный экономический эффект при сопоставимом качестве продуктов. Так, в производстве полиэтилена при высоком давлении используют трубчатые реакторы и автоклавы с мешалками (рис. 4).

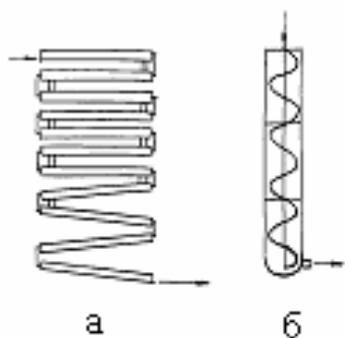


Рис. 4. Принципиальная схема трубчатого реактора (а) и автоклава с мешалкой (б) для синтеза полиэтилена

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.

4.3.8. 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

$$G_{\text{прихода}} = G_{\text{расхода}} \quad (4.20)$$

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 неконвертированного 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:

$$Q_{\text{прих.}} = Q_{\text{расх.}} \quad (4.21)$$

или конкретно:

$$Q_1 + Q_2 + Q_3 = Q_4 + Q_5 + Q_6, \quad (4.22)$$

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).

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.

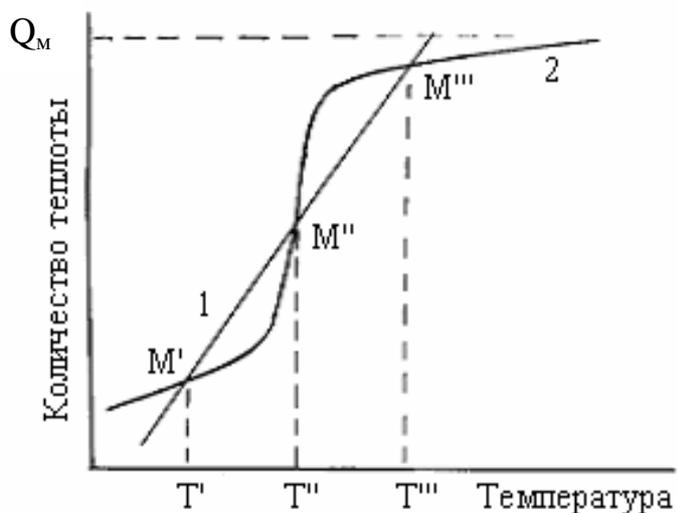


Рис.5. Зависимость теплоотвода (1) и тепловыделения (2) при полимеризации в массе

4.3.9. 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, возможность получения оптически прозрачных полимеров. 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 возбудителя 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 ограничена применима в производстве эластомеров, где необходима тонкая регулировка температуры.

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

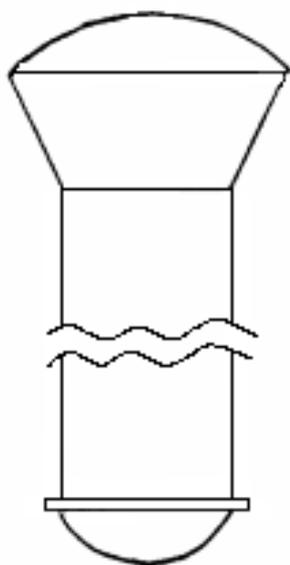


Рис. 6. Принципиальная схема реактора для синтеза полиэтилена в газовой фазе

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 α -бутеном, некоторое количество полипропилена.

4.5. Полимеризация в суспензии

4.5.1. 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.

4.5.2. Влияние некоторых факторов на процесс суспензионной полимеризации

На процесс суспензионной полимеризации оказывают влияние следующие факторы:

1. Объемное соотношение вода:мономер, $M = V_{\text{воды}}/V_{\text{мономера}}$, 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 равно 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).

$$\frac{d_m}{d} = 16,7 \left(\frac{\rho_1 n_m^2 d_m^3}{\sigma_{1,2}} \right)^{0,5} \left(\frac{d_m}{D_p} \right)^{1,0} \left(\frac{\eta_1}{\eta_2} \right)^{-0,177} . \quad (4.23)$$

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.

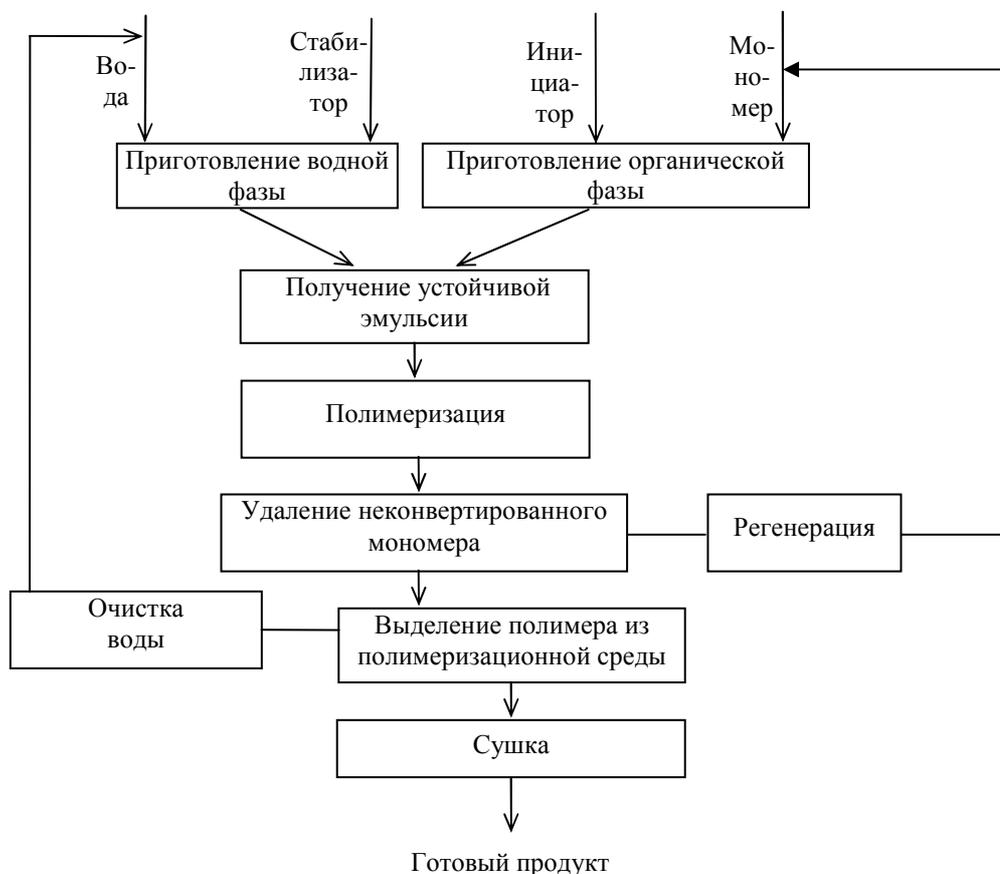
Твердые стабилизаторы – высокодисперсные порошки с размером частиц менее 1 мкм – обычно применяют в количествах от десятых долей до 1 % по отношению к мономеру.

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.

4.5.3. 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).

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.

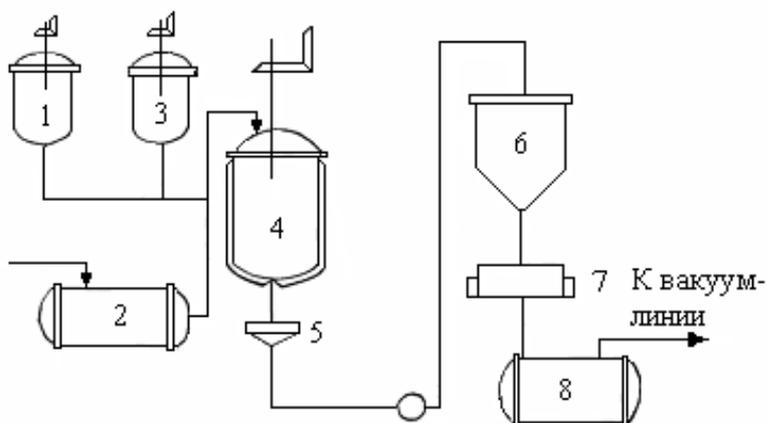


Рис. 7. Технологическая схема производства суспензионного полистирола

4.5.4. 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.

4.5.5. 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.

4.6. Полимеризация в растворе

4.6.1. 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.

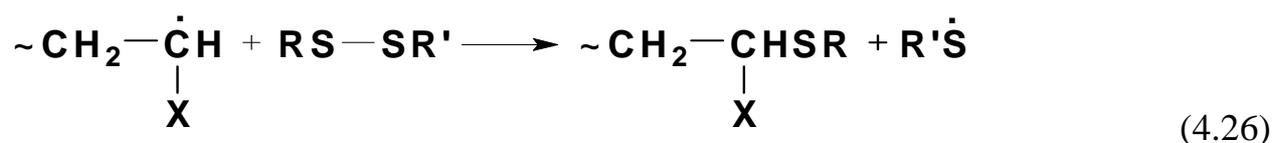
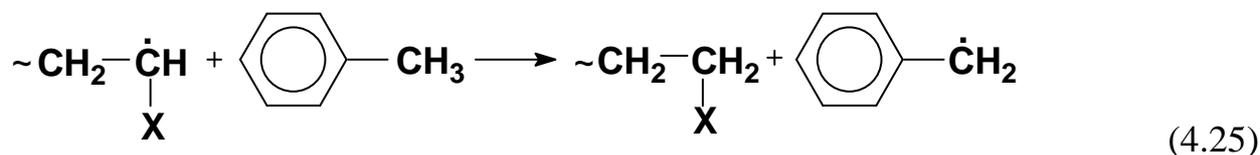
Основное назначение *растворителя* – снижение вязкости системы, что облегчает перемешивание реакционной массы и отвод от нее избыточного тепла. Интенсивное перемешивание обеспечивает стационарный тепловой режим и высокую скорость реакции.

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:

$$c = k_{\text{п}}/k_{\text{р}}, \quad (4.27)$$

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.

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.

4.6.2. 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:

$$V = \beta(C_M^p - C_M) = k C_M^x A^{*y}, \quad (4.29)$$

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:

$$V = \beta(C_M^p - C_M) = k^* C_M$$

$$\beta C_M^p - \beta C_M - k^* C_M = 0$$

$$\beta C_M^p = C_M (\beta + k^*)$$

$$\frac{\beta}{\beta + k} C_M^p = C_M = \frac{V}{k^*} \rightarrow V = \frac{k^* \beta}{k^* + \beta} C_M^p = k_{эф} C_M^p . \quad (4.30)$$

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

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

При $\beta \ll k^*$ $\frac{\beta C_M^p}{\beta + k^*} = C_M$, $\beta C_M^p = C_M k^*$, 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 процесса 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. Этого 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.

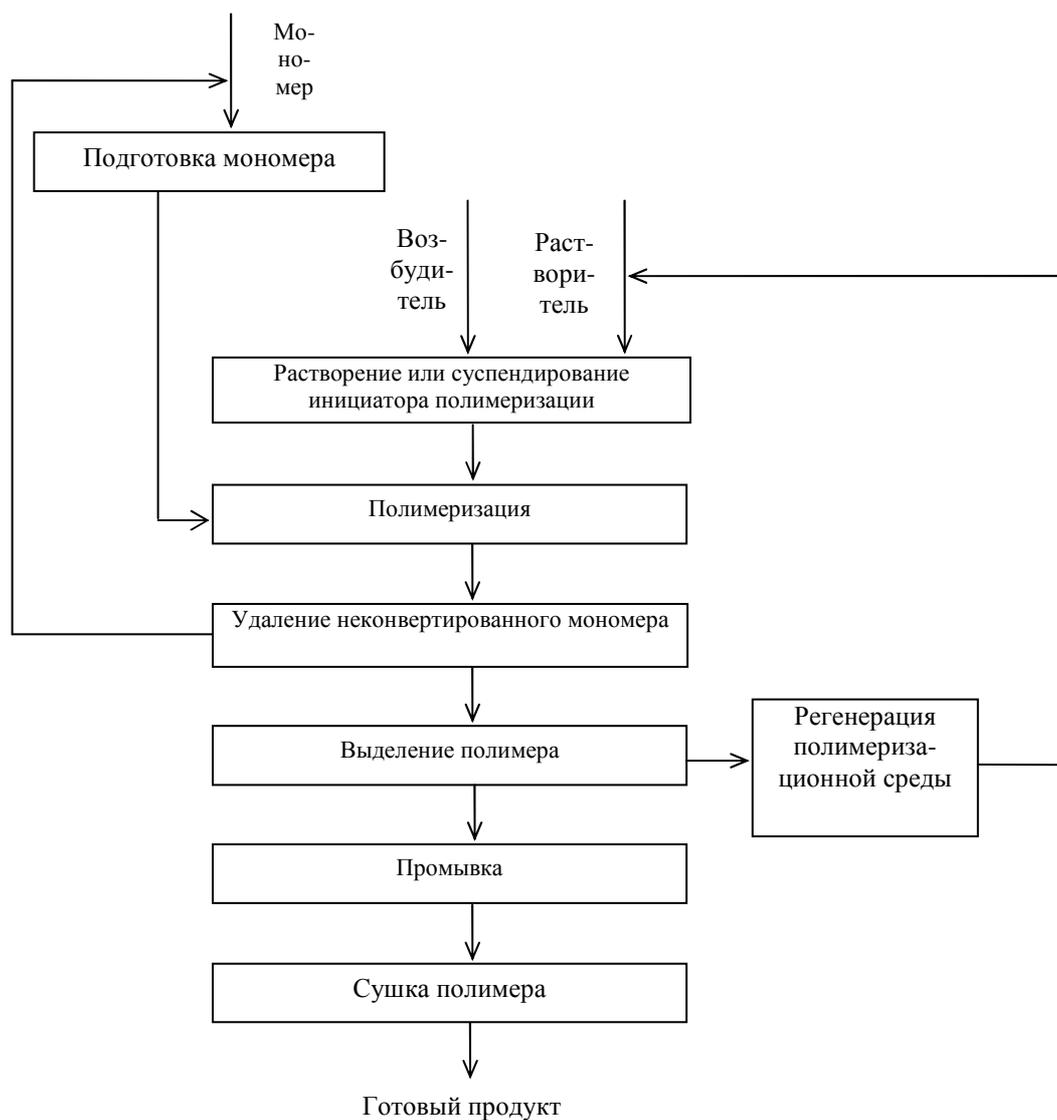
Для получения продукта максимальной молекулярной массы целесообразно вести процесс в кинетической области по мономеру, создавая в газовой фазе реактора избыточное давление мономера и повышая скорость массоотдачи за счет интенсивного смешения реагентов (увеличивая поверхность контакта). При этом необходима 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.

4.6.3. Общие принципы построения технологии полимеризации в растворе

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



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

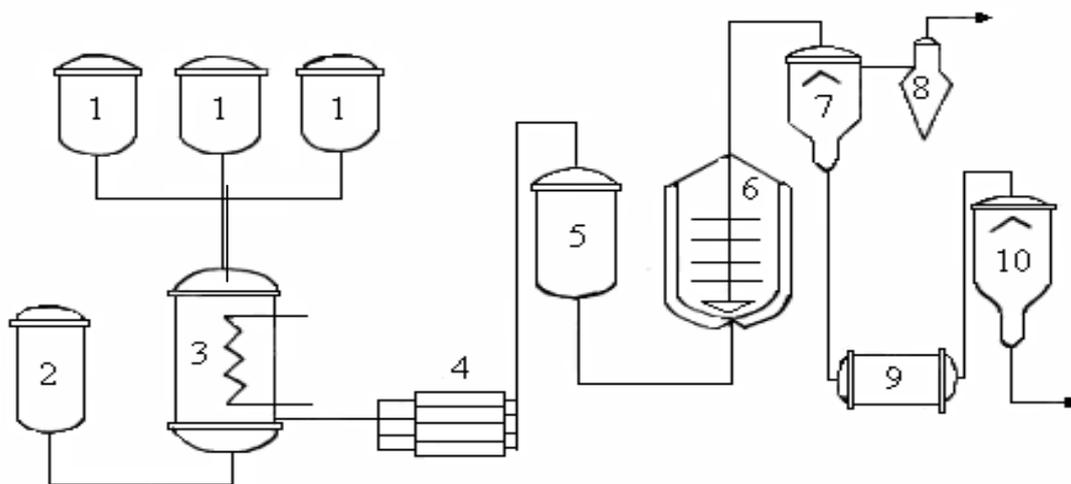


Рис.8. Схема производства полиакрилонитрила в растворе:

1 – напорные баки для мономеров; 2 – напорный бак для растворителя;
 3 – теплообменник; 4 – счетчики-дозаторы для мономеров и растворителя;
 5 – смеситель реагентов; 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 демономеризатор 7, раствор полимера идет на формование волокна.

4.6.4. 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.

4.6.5. 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, полиизобутилен.

4.7. Полимеризация в эмульсии

4.7.1. 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 $10^3 \dots 10^4$ 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).

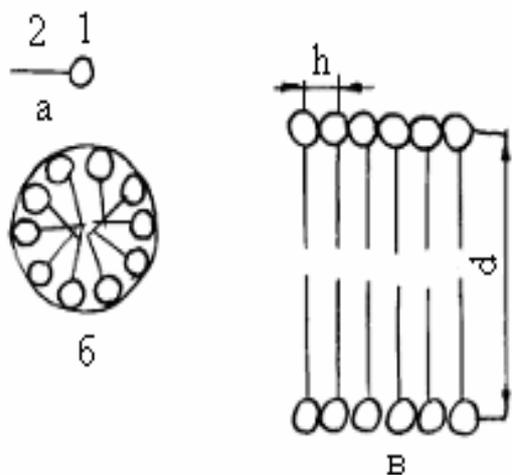


Рис.10. Строение мицелл:

- 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, около 7 % у стирола и 9 % у изопрена. При коллоидном растворении изменяются размеры мицелл, т.е. d растет пропорционально количеству растворенного мономера – W ,

$$\Delta d = K \cdot W, \quad (4.31)$$

где K – коэффициент.

Величина h остается при этом практически постоянной.

4.7.2. 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 солюбилизацией. 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 образовании 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 мономерно-полимерную 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:

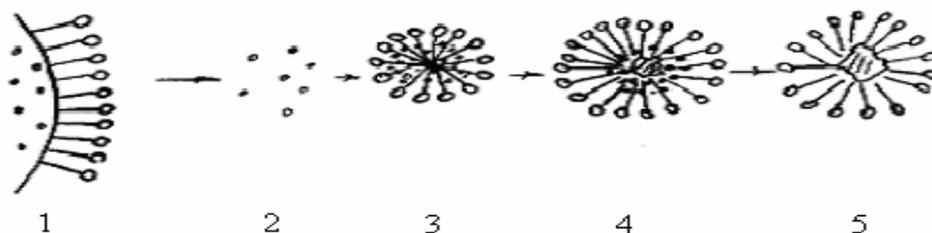


Рис.11. Схематическое изображение эмульсионной полимеризации:

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 и не зависит от концентрации мономера.

$$P = V = \frac{V_p}{V_0} = \frac{k[I]^{0,5}[E]^{0,5}}{k_0[I]} = \frac{k_{эф}}{k_0} \left[\frac{E}{I} \right]^{0,5} \quad (4.32)$$

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

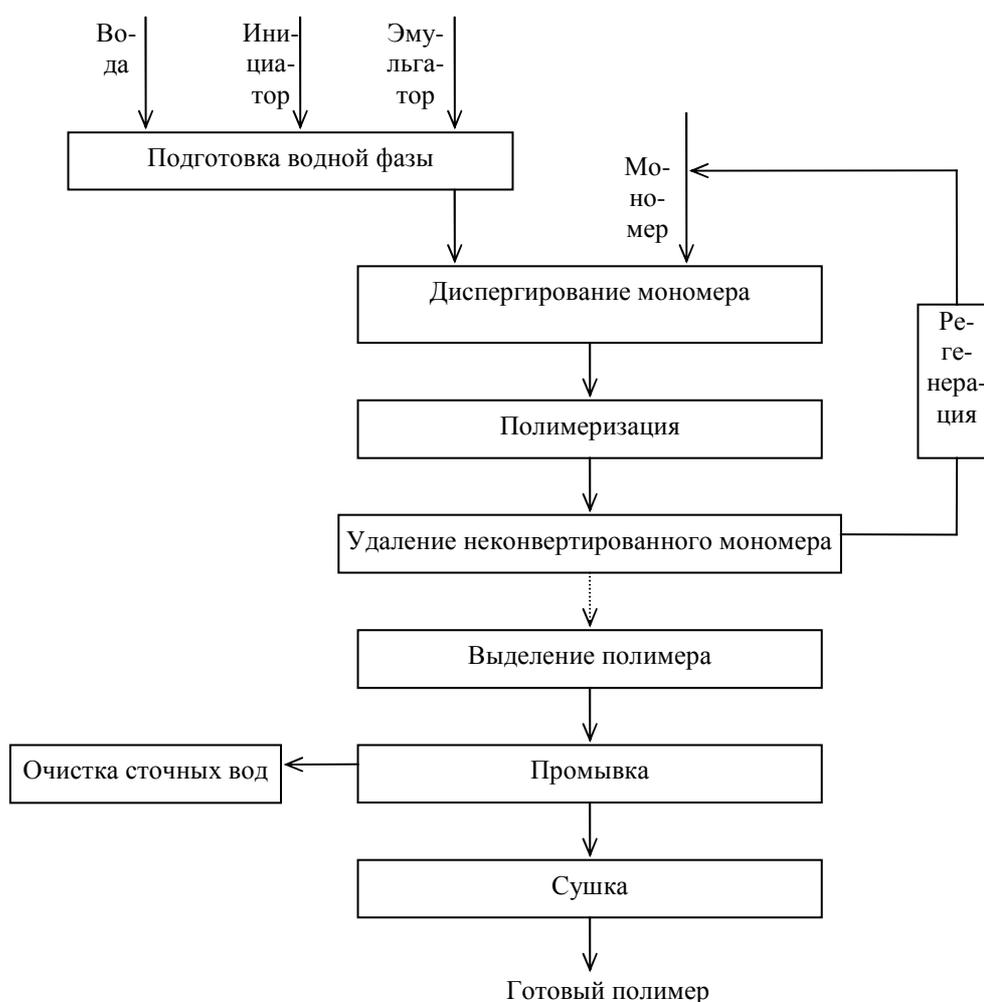
Зарождение цепи происходит в дисперсной среде между осколком инициатора и молекулой мономера, продиффундировавшей из капли эмульсии. Эта частица мигрирует через водную фазу к мицелле и солюбилизируется (захватывается) ею.

Рост макромолекулы происходит по обычной реакции в мицелле между молекулами мономера, продифундировавшими 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.

4.7.3. 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):

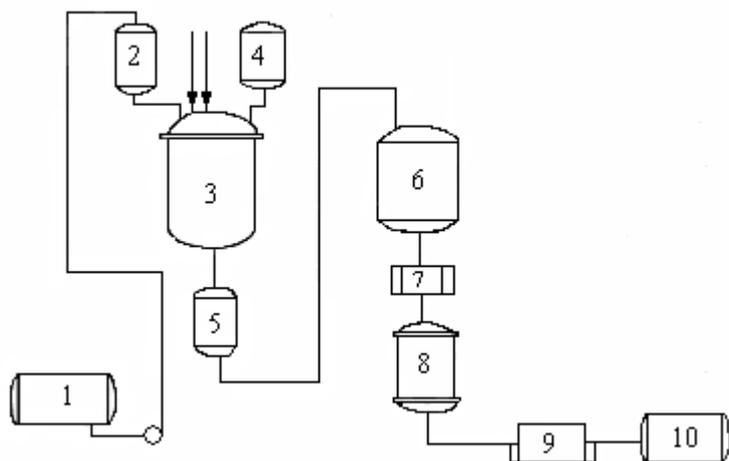


Рис.12. Схема производства эмульсионного полистирола

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.

4.7.4. 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, растворенный 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 затрат, 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.

4.7.5. 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.

4.8. Заключение

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 табл. 3.

Таблица 3

Классификация и характеристика полимеризационных процессов

Способ полимеризации	Реакционная среда	Краткая характеристика процесса
1	2	3
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

Окончание таблицы 3

1	2	3
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 эмульсия, на конечных стадиях – суспензия; концентрация дисперсной фазы до 60 % (об.)	Полимер загрязнен эмульгаторами и стабилизаторами эмульсии, требуются 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.

5. ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛИКОНДЕНСАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ

С 1833 года, когда Гей-Люссак и Пелузе нагреванием молочной кислоты получили первый поликонденсационный полимер, и особенно начиная с 1930-1940-х годов, поликонденсация получила всестороннее развитие как с позиций познания общих закономерностей полимерообразования, так и для синтеза огромного числа полимеров различных типов и оформилась в самостоятельный большой и важный раздел химии ВМС.

Поликонденсация непрерывно развивается и обогащается новыми процессами. С 1960-х годов наряду с высокотемпературной поликонденсацией появились и получают развитие такие новые виды, как межфазная и низкотемпературная поликонденсация в растворе, полирекомбинация, протекающая по радикальному механизму, окислительная дегидрополиконденсация, поликоординация, разнообразнейшие виды полициклизации и др.

Анализ и обобщение закономерностей различных видов поликонденсации позволили подразделить их на две большие группы: процессы равновесной и неравновесной поликонденсации и вскрыть их своеобразие.

Углубленное изучение и познание позволяют находить пути интенсификации поликонденсационных процессов и открывают возможности направленного макромолекулярного дизайна полимерной цепи, и, следовательно, направленного регулирования комплекса свойств синтезируемых полимеров.

Следует отметить также, что поликонденсация имеет большое значение и как метод синтеза природных полимеров, поскольку многие важные биополимеры, такие как белки, нуклеиновые кислоты, крахмал, целлюлоза, хитин и др., очевидно, получают в живых и растительных организмах посредством различных процессов поликонденсации.

Поликонденсация открывает широчайшие синтетические возможности

направленного конструирования полимерной цепи, получения полимеров разнообразного химического строения и, следовательно, с большим разнообразием свойств, в том числе с высокой тепло- и термостойкостью, электропроводностью, хорошими электроизоляционными свойствами, физико-химическими показателями и др. Без таких полимеров не был бы возможен прогресс во многих областях современного быта и техники.

Среди полимеров с повышенной термостойкостью важное место занимают кардовые полимеры. Это название получили полимеры, содержащие в своем повторяющемся звене, по крайней мере, один элемент, входящий в состав боковой циклической группировки. Оно произошло от латинского слова «cardo» – петля, поскольку такие боковые группы можно рассматривать как петли в отношении исходной цепи макромолекулы.

Характерной особенностью таких полимеров по сравнению с их некардовыми аналогами является сочетание у них повышенной термостойкости с хорошей растворимостью в органических растворителях при сохранении других ценных качеств. Растворимость кардовых полимеров и хорошая совместимость их с различными мономерами, олигомерами и полимерами открыла также неограниченные возможности в создании новых полимеров в матрице кардовых и тем самым в создании новых ценных полимерных систем.

Процессы поликонденсации играют важную роль в природе и технике. Первый промышленный синтетический олигомер - фенолоформальдегидная смола - был получен по реакции поликонденсации. В настоящее время этот способ синтеза реализуется в технологиях полиэфиров, полиамидов, термореактивных смол на основе формальдегида, поликарбонатов, полиуретанов, некоторых кремнийорганических полимеров и т.д.

С 70-х годов XX столетия поликонденсация приобрела большое значение в связи с организацией промышленного производства ряда новых полимеров, таких, например, как ароматические полиамиды, полисульфоны, полифениленоксиды и др.

В процессе образования полимера из низкомолекулярных соединений как

по реакции поликонденсации, так и по реакции полимеризации далеко не безразлично, в каком агрегатном состоянии находятся исходные реагенты и продукты реакции. В настоящее время разработаны следующие способы проведения поликонденсации: в расплаве, растворе, эмульсии, на границе раздела фаз (жидкость-жидкость или жидкость-газ), в твердой фазе.

В каждом из этих способов поликонденсации реализуются особые, отличные от другого способа условия протекания стадий поликонденсационного процесса. Это позволяет выбирать оптимальный способ поликонденсации с учетом реакционной способности исходных мономеров и других их свойств, а также свойств образующегося полимера и прочих факторов.

Для классификации процесса поликонденсации можно воспользоваться подходом, предложенным Эмануэлем и Кнорре (хотя существуют и другие подходы). Так, различают реакции гомогенные и гетерогенные, а также гомофазные и гетерофазные:

- гомогенные - это реакции, протекающие в пределах одной фазы;
- гетерогенные - это реакции, протекающие на границе раздела фаз;
- гомофазные - когда компоненты реакционной системы находятся в пределах одной фазы;
- гетерофазные - когда компоненты реакционной системы образуют более одной фазы.

Понятия гомо- и гетерофазности неидентичны понятиям гомо- и гетерогенности, поскольку они характеризуют реагирующую систему с разных сторон.

Согласно этому подходу, Соколовым была предложена следующая классификация способов проведения поликонденсации (табл.4).

Способы проведения поликонденсации с учетом фазового состояния реакционной системы и места протекания реакции

Реакционные системы	Характеристика места протекания реакции	Способ поликонденсации
Гомофазные	Гомогенная	1. В расплаве 2. В растворе 3. В твердой фазе
	Гетерогенная	Отсутствует
Гетерофазные	Гомогенная	1. Эмульсионная 2. В растворе с выделением полимера
	Гетерогенная	На границе раздела жидкость/жидкость и жидкость/газ

5.1. Поликонденсация в расплаве

5.1.1. Физико-химические основы поликонденсации в расплаве

Поликонденсация в расплаве – способ проведения процесса в отсутствии растворителя или разбавителя, когда исходный мономер и образующийся в этом процессе полимер находятся в расплавленном состоянии. Такой способ является наиболее изученным и наиболее широко применяемым в настоящее время промышленным способом поликонденсации.

Этот способ синтеза заключается в нагревании исходных соединений при температурах, несколько превышающих температуру плавления образующегося полимера. Обычно это 250...400 °С. Для осуществления процесса необходимо, чтобы температура плавления полимера $T_{пл}$ была ниже температуры его разложения $T_{разл.}$

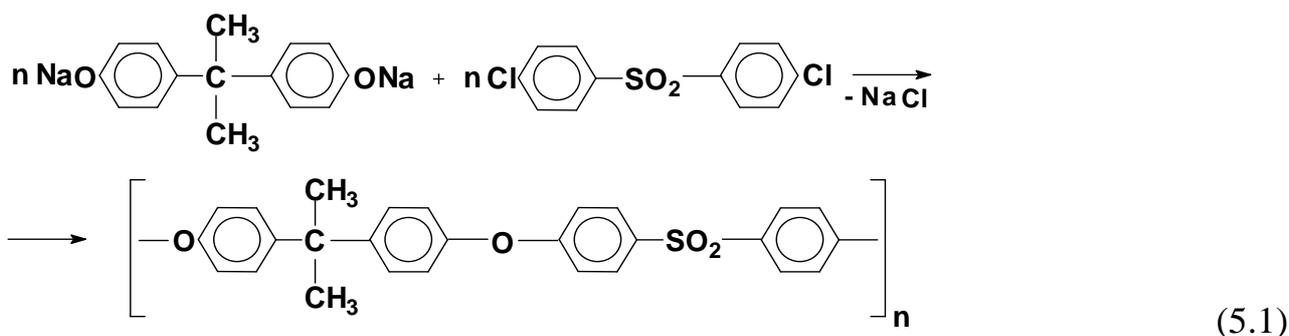
Таким образом, основной особенностью данного способа поликонденсации является применение высоких температур. При этом

создаются наиболее благоприятные условия для образования полимера, а также для отвода низкомолекулярных продуктов за счет их интенсивного выделения из зоны реакции. При высоких температурах значительно снижается вязкость образующегося полимера, что позволяет осуществить хорошее перемешивание реакционной среды и исключить диффузионное торможение процесса.

Количественным критерием обратимости реакции служит константа равновесия. В случае поликонденсации это может быть константа равновесия реакции образования внутримолекулярной межзвенной связи в результате взаимодействия функциональных групп мономеров. Если такая реакция состоит из нескольких последовательных стадий, то рассматриваемая константа равняется произведению констант равновесия отдельных стадий. Значения константы поликонденсационного равновесия процессов, обычно проводимых в расплаве, составляет 5...500.

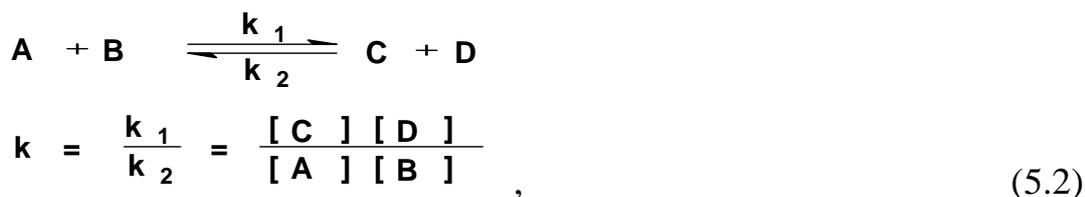
Равновесную поликонденсацию в расплаве обычно проводят в две стадии. Первая стадия проходит в токе инертного газа, вторая - в вакууме. Это предотвращает термоокислительную деструкцию мономеров и продуктов поликонденсации, обеспечивает равномерное нагревание реакционной смеси и интенсивное удаление низкомолекулярных продуктов реакции. В большинстве случаев реакцию проводят без катализатора (автокатализируемые). При вакуумировании расплава на второй стадии поликонденсации полимер достаточно полно очищается, так что нет необходимости в дополнительной трудоемкой очистке переосаждением.

Для осуществления необратимых процессов способ поликонденсации в расплаве используется редко, так как большинство необратимых процессов протекает со значительными скоростями уже при комнатных температурах. Осуществление необратимых процессов в расплаве с небольшими скоростями вполне целесообразно. Примером такого процесса является образование полисульфонов из дифенолятов и дихлордиарилсульфонов:



5.1.2. Основные реакции обратимых поликонденсационных процессов в расплаве

Основной особенностью неравновесной поликонденсации является отсутствие деструкции полимера низкомолекулярным продуктом поликонденсации, а в большинстве случаев – отсутствие в поликонденсационном процессе и других обменных деструктивных превращений. Следовательно, для неравновесной поликонденсации должны быть характерны высокие значения константы равновесия процесса:



т.е. скорость прямой реакции k_1 (образование макромолекулы) должна существенно превышать скорость обратного деструктивного процесса. Предложено условно к равновесной поликонденсации относить реакции, константы равновесия которых не выше 10^3 .

Таблица 5

Основные реакции обратимых поликонденсационных процессов в расплаве

Тип реакции	Разновидность реакции	Реагенты	Константа
1	2	3	4
Равновесная поликонденсация	Полиэтерификация	{ Пентаметиленгликоль } { адипиновая кислота }	$k = 6,0$
	Полиамидирование	ω -аминоундекановая кислота	$k = 310$

Окончание таблицы 5

1	2	3	4
Неравновесная поликонденсация	Этерификация	{ Фенол }	$k = 4,3 \cdot 10^3$
	Полиэтерификация	{ бензоилхлорид }	
	Низкотемпературное полиамидирование	{ ДИАН }	$k = 4,7 \cdot 10^3$
		{ Бисформиат ДИАНа }	
{ Пиромеллитовый ангидрид }		$k > 10^5$ л/моль	
{ 4'4'-диаминодифенилоксид }			
	{ Тетрааминодифенилоксид }	$k = 5 \cdot 10^{28}$ л/моль	
	{ Диангидрид дифенилсульфонтетракарбонной кислоты }		

Для таких классических случаев равновесной поликонденсации, как полиэтерификация, константа равновесия составляет единицы. Такого же порядка константа равновесия при поликоординации. В случае неравновесной полиэтерификации константа равновесия выше 10^3 , для низкотемпературного образования полиамидокислот – более 10^5 л/моль, для образования полиаминоамидокислот – до $5 \cdot 10^{28}$ л/моль.

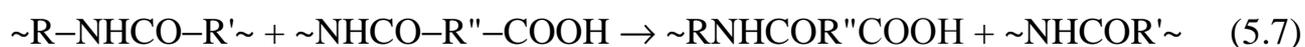
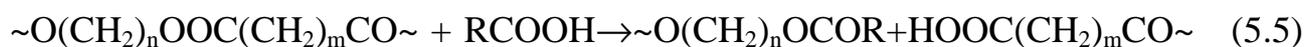
Величина константы равновесия зависит не только от вида реакции, но подчас значительно изменяется и от химического строения исходных веществ в превращении одного типа. На константу равновесия могут существенное влияние оказывать температура реакции и реакционная среда. При сильно различающихся энергиях активации прямой и обратной реакций процесс при одних температурах может быть равновесным, тогда как при других – неравновесным.

В процессе поликонденсации в расплаве протекают две основные реакции: образование межзвенных связей (1) и их разрыв при взаимодействии с низкомолекулярным продуктом (2), то есть обратная реакция. С точки зрения получения высокомолекулярного продукта вторую реакцию можно назвать побочной.



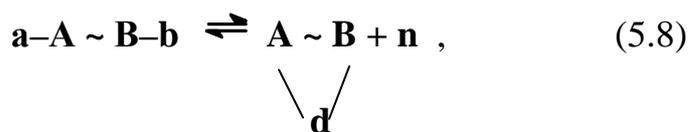
Однако химически они равноправны с реакциями образования полимера, так как вместе с ними составляют схему обратимого процесса поликонденсации.

Глубина протекания обратных реакций определяется константой поликонденсационного равновесия. Наряду с ними возможны реакции макромолекул с низкомолекулярными соединениями: исходными мономерами или монофункциональными примесями. Эти реакции приводят к деструкции полимерных цепей. Деструктивные процессы связаны с большой длительностью и высокой температурой. Это – ацидолиз, алкоголиз полиэфиров, амидолиз полиамидов и т.д.

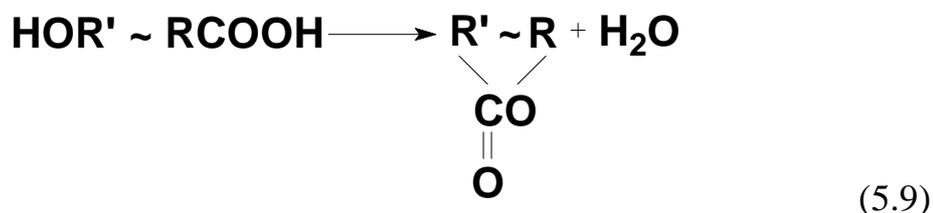


С ростом температуры скорости этих реакций возрастают. Степень деструкции полимера пропорциональна концентрации деструктирующего низкомолекулярного вещества. Именно эти реакции определяют химическую стойкость полимеров к реагентам - участникам поликонденсационного равновесия и их аналогам.

Реакции образования макромолекул в расплаве, как правило, сопровождаются образованием малых и больших циклов. В настоящее время накоплен обширный экспериментальный материал, указывающий на то, что образование продуктов циклического строения наблюдается почти во всех поликонденсационных процессах. Образование таких соединений происходит в основном за счет взаимодействия функциональных групп, находящихся на разных концах одной молекулы, обладающей достаточной гибкостью



где n - образующееся низкомолекулярное соединение (преимущественно H_2O),
 d - межзвенная связь, например:

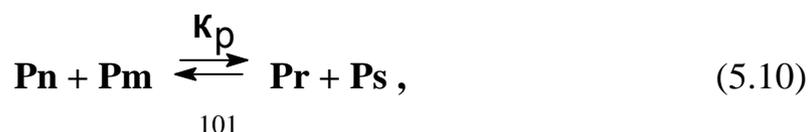


Термодинамические характеристики реакций циклообразования во многом зависят от размера образующегося цикла. Трех- и четырехчленные циклы сильно напряжены, являются нестабильными, реакции их образования протекают с поглощением тепла. При переходе к пяти- и особенно к шестичленным циклам их напряженность резко уменьшается. Макроциклы – 16-членные и выше представляют собой ненапряженные структуры.

Образование цикла происходит как результат столкновения двух концов молекулы олигомера или полимера. С ростом размера образующегося цикла вероятность такого столкновения уменьшается.

При поликонденсации в расплаве почти единственным способом, подавляющим циклизацию, является точный подбор температурного режима процесса. В частности, снижение температуры должно приводить к уменьшению доли циклических продуктов поликонденсации. В качестве примера, подтверждающего это положение, можно привести многочисленные данные о влиянии температуры на содержание в полиамидах низкомолекулярных водорастворимых фракций, которые в значительной мере состоят из циклических соединений.

Наряду с циклообразованием и обменными деструктивными процессами в расплаве полимера имеют место реакции межцепного обмена. Протекание таких реакций можно выразить следующим уравнением:



где $m + n = r + s$.

Суть межцепного обмена состоит в следующем. Если взять набор макромолекул разной длины в иных соотношениях, чем определяемые поликонденсационным равновесием, то по мере протекания процесса (нагревание, время) соотношение макромолекул будет изменяться в сторону, определяемую величиной поликонденсационного равновесия.

Реакции межцепного обмена в системе, состоящей из гомополимеров, могут приводить к образованию сополимера. На рис.13 показаны основные стадии межцепного обмена двух полиамидов полигексаметиленадипамида и полигексаметиленизофталамида, приводящего к образованию блоксополимеров и статистического сополимера. Эта реакция реализуется на практике, причем в качестве исходных гомополимеров используют отходы производства, таким образом происходит их утилизация.

Итак, несмотря на простоту реакционной системы, при поликонденсации в расплаве протекает большое количество различных процессов, наличие которых связано с высокими температурами.

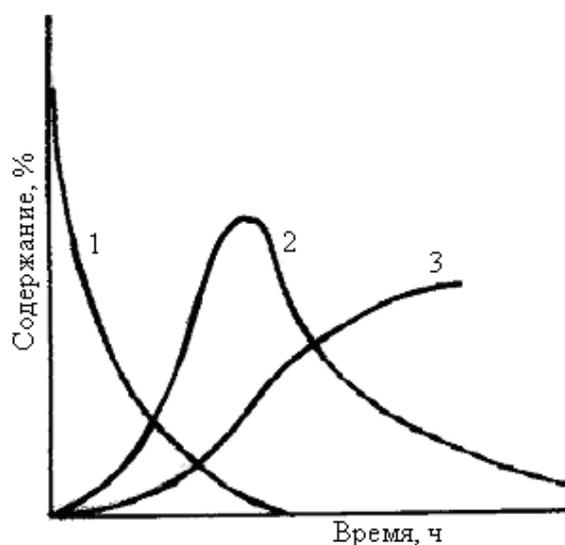


Рис.13. Основные стадии межцепного обмена полигексаметиленадипамида и полигексаметиленизофталамида:
1 – содержание в смеси гомополимеров;
2 – содержание в смеси блоксополимера;
3 – содержание статистического сополимера.

5.1.3. Влияние различных факторов на характеристики полимера при поликонденсации в расплаве

Основными факторами, влияющими на характеристики полимера при

поликонденсации, являются следующие: соотношение исходных компонентов, наличие примесей в виде монофункциональных соединений, глубина проведения процесса, температура. Рассмотрим это влияние для случая проведения поликонденсации в расплаве.

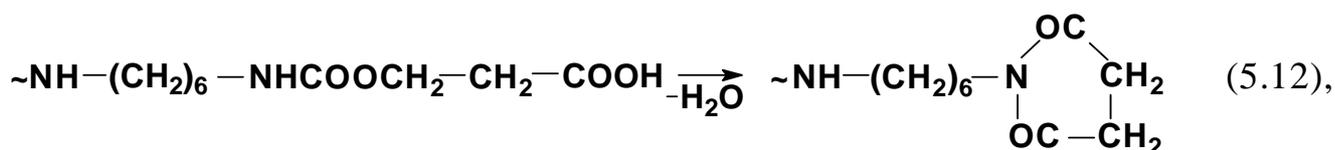
1. Соотношение исходных компонентов

Для достижения высокой молекулярной массы полимера необходимо, чтобы функциональные группы обоих типов содержались в реакционной системе в равных количествах, т.е. соотношение этих групп (мономеров) должно быть эквивалентным. Действительно, при избытке одного из исходных веществ поликонденсация протекает до тех пор, пока не будет израсходован мономер, находящийся в меньшем количестве. В этот момент все макромолекулы будут содержать на обоих концах одинаковые функциональные группы, такие же как у избыточного компонента. Это вызовет прекращение процесса поликонденсации.

Эквивалентность соотношения исходных веществ при поликонденсации может нарушаться, если эти вещества обладают различной летучестью, а также вследствие химического изменения функциональных групп в побочных процессах, реакциях с примесями или за счет деструктивных процессов. Пример побочной реакции (декарбоксилирования):



При поликонденсации гексаметилендиамина и янтарной кислоты в расплаве образование макромолекулы прекращается вследствие внутримолекулярной циклизации:

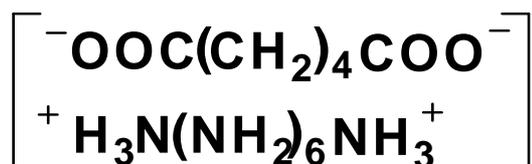


а при поликонденсации оксикислот возможно также образование циклов:



Для поддержания эквимольного соотношения мономеров прибегают к ряду специальных приемов:

а) при синтезе полиамидов используют соли диаминов и дикарбоновых кислот; $T_{\text{пл адипиновой кислоты}} = 152^\circ\text{C}$, $T_{\text{пл ГМД}} = 42^\circ\text{C}$, $T_{\text{пл соли АГ}} = 191,5^\circ\text{C}$

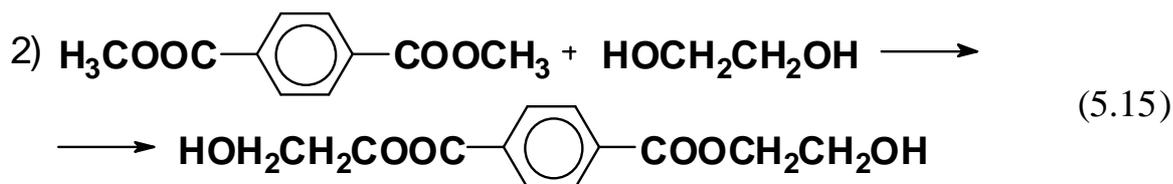
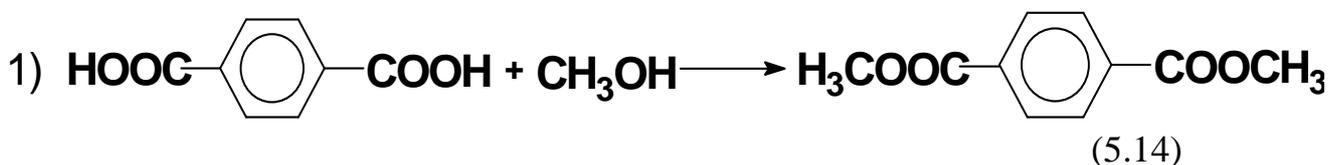


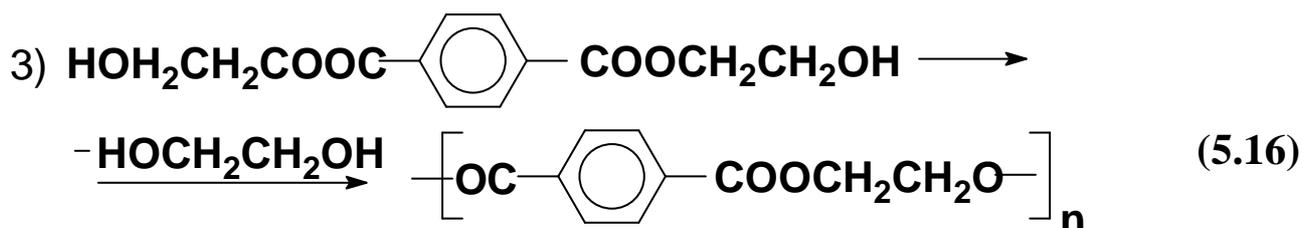
б) вначале синтез проводят в избытке одного из мономеров, а по ходу процесса избыток удаляется из реакционного аппарата;

в) часто для сохранения соотношения мономеров в реакционной среде в начальный период процесса поддерживают минимально необходимую для начала реакции температуру с тем, чтобы основная масса мономера превратилась в олигомеры;

г) осуществление реакции эфирного обмена, характерная особенность которого - отсутствие необходимости соблюдать стехиометрическое соотношение исходных веществ.

Эфирный обмен





2. Примеси монофункциональных соединений

Реакции с участием примесей сводятся в основном к взаимодействию концевых реакционных центров мономера, олигомера и полимера с монофункциональным соединением, например:



Для определения зависимости степени поликонденсации от количества монофункционального агента необходимо знать долю функциональных групп x' , вступивших в реакцию прекращения образования макромолекул. При полном расходовании функциональных групп доля вступивших в реакцию образования макромолекул составит $(1-x')$. Тогда степень полимеризации можно определить по следующему выражению:

$$\bar{P} = \frac{1}{1-(1-x')} = \frac{1}{x'} \quad (5.18)$$

из которого следует, что она обратно пропорциональна количеству вступившего в реакцию монофункционального соединения.

В некоторых случаях для регулирования молекулярной массы полимера используют добавление монофункциональных соединений, которые выполняют роль стабилизатора или регулятора молекулярной массы.

3. Глубина проведения процесса

Влияние глубины проведения процесса на молекулярную массу полимера наблюдается, в основном, при конверсии 95% и выше. Напомним, что зависимость степени полимеризации \bar{P} от глубины превращения α определяется следующим выражением:

$$\bar{P} = \frac{1}{1-\alpha} . \quad (5.19)$$

Отсюда следует, что высокомолекулярный продукт может быть получен только при значительной глубине процесса. Например, для получения полимера с $\bar{P} = 200$ глубина превращения по реакционным центрам должна быть 0,995.

Достижение высокой степени превращения сопряжено с большой продолжительностью реакции. Обратимые реакции, проводимые в расплаве, протекают медленно, что обусловлено низкой реакционной способностью используемых мономеров.

Большая продолжительность процесса поликонденсации, безусловно, является недостатком рассматриваемого способа. Поэтому для ускорения процесса в систему добавляют катализаторы.

4. Температура

Скорость поликонденсации, как и всех химических реакций, увеличивается с повышением температуры. С повышением температуры константа равновесия возрастает для эндотермических реакций и уменьшается для экзотермических. В связи с этим можно напомнить следующую зависимость:

$$\ln \frac{k_1}{k_2} = - \frac{Q}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right), \quad (5.20)$$

где Q - тепловой эффект реакции; R - газовая постоянная; T₁, T₂ - температура.

Тепловые эффекты реакций поликонденсации, осуществляемых в расплаве, обычно невелики (Q = -ΔH = 30...50 кДж/моль), поэтому их влияние на константу равновесия обычно мало. Однако надо иметь в виду, что температура влияет на равновесие (согласно принципу Ле-Шателье): в экзотермической реакции поликонденсации повышение температуры сдвигает равновесие в сторону исходных мономеров, а в эндотермических процессах в сторону образования полимера.

Повышение температуры увеличивает скорость прямого и обратного процесса и, как следствие этого, время достижения состояния равновесия в

системе уменьшается, которое при низких температурах иногда практически недостижимо. Однако повышение температуры допустимо в определенных пределах, определяемых термической стабильностью мономеров, олигомеров и образующегося полимера.

5.1.4. Катализ поликонденсации

Реакции поликонденсации, как правило, являются каталитическими. Если поликонденсация протекает без добавки катализатора, его функции часто выполняют концевые группы, обладающие кислотными или основными свойствами. Применение катализатора во многом определяет технико-экономические показатели процесса получения поликонденсационных полимеров. Эффективный катализатор позволяет повысить производительность реактора поликонденсации или уменьшить температуру процесса. Вследствие этого снижаются энергозатраты и улучшается качество полимера, т.к. с понижением температуры и уменьшением продолжительности процесса значение побочных реакций уменьшается.

Исходя из общих соображений при термодинамическом контроле реакции, можно утверждать, что введение катализатора изменит лишь скорость достижения максимальной молекулярной массы, но не ее значение, которое определяется не скоростями реакций, а константой термодинамического равновесия.

В реальных условиях процессы протекают значительно сложнее: разные катализаторы по-разному влияют на увеличение скорости процесса, а максимальное значение молекулярной массы также различно для разных катализаторов. Однако это связано не с изменением положения равновесия, а с различной интенсивностью протекающих побочных процессов, о которых свидетельствует уменьшение вязкости полимера при длительном прогреве.

Иногда введение катализатора ускоряет не только основную, но и побочные реакции, поэтому его следует применять в малых количествах.

Катализатор по ходу процесса может выводиться из системы за счет его необратимых реакций с неосновными компонентами реакционной системы, а

также с материалом реактора, побочными продуктами поликонденсации. Например, при полиэтерификации уксусный альдегид, образовавшийся при высокотемпературном разложении этиленгликоля, может взаимодействовать с катализатором основной реакции - с оксидом сурьмы.



Получающаяся металлическая сурьма окрашивает полиэфир в характерный серый цвет.

Уменьшение количества катализатора в реакционной системе, естественно, сказывается на скорости процесса: она начинает падать. Добавление свежей порции катализатора увеличивает скорость реакции.

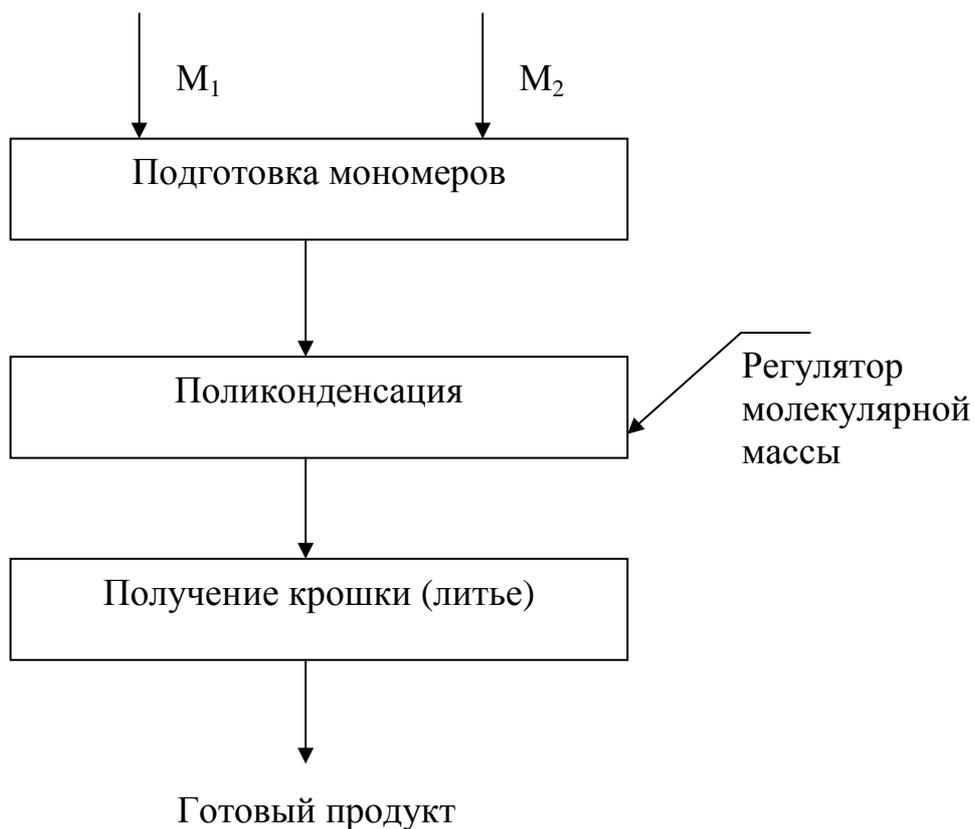
Подбор катализаторов является чрезвычайно сложным и во многих случаях проводится чисто эмпирически. Однако существует ряд представлений, которые на практике помогают решению этой задачи.

Прежде всего, следует иметь в виду, что катализатор должен вступать в химическое взаимодействие хотя бы с одним реагентом. Химически инертные для реакционной системы вещества не могут выступать в роли катализаторов.

Кроме того, обязательным является требование, чтобы соединения реагентов с катализатором имели оптимальную стабильность, и их образование и разложение происходило достаточно быстро и не тормозило суммарный процесс. Очевидно, что катализаторы должны образовывать с реагирующими веществами непрочные, легко разрушающиеся соединения.

5.1.5. Технологические особенности поликонденсации в расплаве

Получение полимеров в расплаве включает следующие технологические операции, которые можно представить в виде блок-схемы:



Для поликонденсации может быть использован мономер одного сорта, содержащий различные функциональные группы – оксикислоты, аминокислоты, или же используются два мономера, каждый из которых имеет реакционноспособные группы одного вида, например, многоатомный спирт и многоосновная карбоновая кислота. В случае получения полиамидов очень часто исходным соединением являются соли диаминов и дикарбоновых кислот. Например, соль АГ (адипиновой кислоты и гексаметилендиамина).

Поликонденсация в промышленности для многотоннажных полимеров осуществляется в основном по непрерывному методу, но и периодический вариант используется достаточно часто.

Поликонденсацию в расплаве для предотвращения окисления, как правило, проводят в инертной атмосфере (под азотом). Для обеспечения оптимальных условий на разных стадиях протекания процесса давление и температуру в системе в ходе процесса постоянно меняют. Поддержание таких режимов может быть обеспечено высокой автоматизацией процесса.

Автоклавы для осуществления процесса поликонденсации – это, как правило, сложное оборудование, которое должно отвечать следующим требованиям:

- быть стойким к длительному воздействию высоких температур и коррозионностойким к используемым реагентам;
- выдерживать высокие давления и обеспечивать герметичность системы во время процесса во избежание протекания побочных реакций, например, окисления;
- обеспечивать хороший тепло- и массообмен через интенсивное перемешивание высоковязкой системы при отсутствии застойных зон.

Анализируя требования к аппаратуре, ряд инженеров-конструкторов считает наиболее удобным и эффективным оборудованием для проведения поликонденсации в расплаве горизонтальные аппараты. На практике поликонденсация в расплаве осуществляется в прямоточных вертикальных автоклавах, U-, L-образных или трубчатых реакторах.

Для нагревания автоклавов используют электрический обогрев или с помощью ВОТ – высококипящих органических теплоносителей (например, динил – это дифенил 23,5 % и дифенилоксид 76,5 %; $T_{\text{кип}} = 248 \text{ }^{\circ}\text{C}$). Часто автоклав разделяют на независимые температурные зоны.

Получение крошки осуществляют следующим образом. Последнюю зону аппарата снабжают, например, шнековой мешалкой, которая обеспечивает выдавливание расплава через фильеру в виде жгута, жилки или моноволокна. Жгут охлаждается в воде и поступает на фрезу, где режется на гранулы, которые имеют форму цилиндра. Как правило, диаметр такого цилиндра (до 3 мм) равен его высоте.

В качестве примера приведем технологическую схему получения поликапроамида.

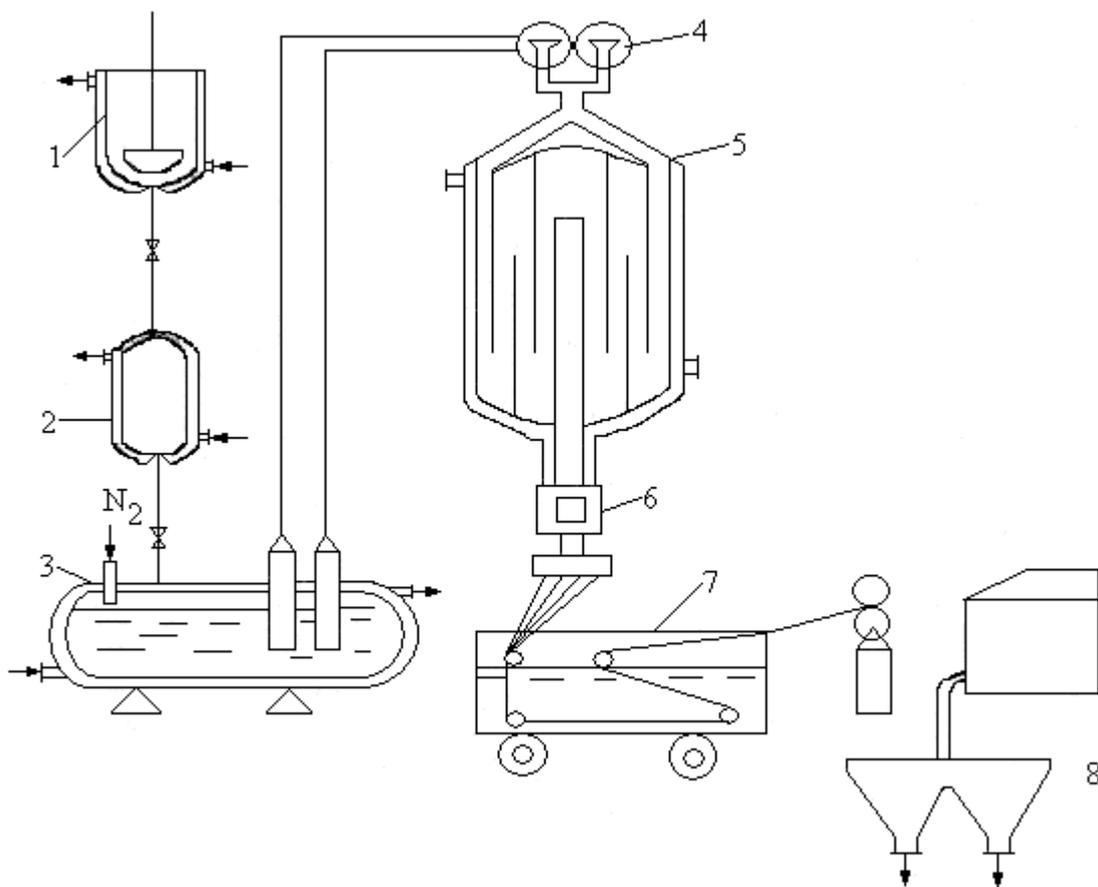


Рис. 14. Технологическая схема получения поликапроамида

В аппарат 1 загружается капролактам, вода в количестве 1...3 % от мономера, а также регулятор молекулярной массы (например, уксусная и бензойная кислоты). Аппарат обогревается горячей водой с температурой 85...90 °С, благодаря этому капролактам плавится ($T_{пл} = 68...69$ °С) и перемешивается с добавленными компонентами. Время процесса составляет 1 час. Затем расплав капролактама перекачивается по обогреваемому трубопроводу через промежуточную емкость 2 в накопительную емкость – горизонтальный бак 3, который также обогревается горячей водой. В верхнюю часть подается азот, так что расплав капролактама находится под его подушкой. Затем реакционная смесь с помощью погружных насосов по обогреваемым трубопроводам подается к черпачковым дозаторам 4, осуществляющим непрерывную подачу расплава капролактама в реактор – аппарат непрерывной полимеризации (АНП) 5. АНП – вертикальный цилиндрический аппарат лабиринтного типа, имеет внутренние перегородки, переливную трубу в центре, рубашку, в которую подается динил для обогрева. Расплав

капролактама подается на периферию реактора, затем по мере протекания процесса расплав реакционной смеси перемещается к переливной трубе. Температура в реакторе поддерживается в интервале 255...265 °С, время нахождения реакционной смеси в аппарате составляет 20...24 часа. В этих условиях получается поликапроамид, имеющий среднюю степень полимеризации в пределах 120...160, содержание низкомолекулярных соединений 9...12 %.

Переливная труба реактора соединена с насосным блоком высокого давления 6, который перекачивает расплав полимера на фильеру, где происходит формирование жилки или жгута, или моноволокна. Далее струйки полимера охлаждаются сначала на воздухе, а затем в умягченной воде в ванне 7. Образованная жила или жгут подается с помощью тянущих валков на рубильный станок, где полимер режется на крошку, которая самотеком сыпается в емкости 8.

Достоинства и недостатки способа

Поликонденсация в расплаве имеет ряд технологических преимуществ:

1) возможность обеспечения высокой концентрации исходных мономеров в реакционной массе, что обуславливает большой съем продукции с единицы объема аппарата. Таким образом, достигается высокая производительность оборудования;

2) возможность получать полимеры высокой чистоты;

3) возможность использования мономеров с пониженной реакционной способностью;

4) отсутствие растворителя и других компонентов, усложняющих реакционную систему. Поэтому производство полимеров поликонденсацией в расплаве является бессточным производством, т.е. в нем практически отсутствуют сточные воды;

5) это наиболее экологически безвредный синтез полимеров. В некоторых случаях могут образовываться газовые выбросы. Однако большей частью этими выбросами являются пары воды, не представляющие опасности для

окружающей среды;

б) товарный вид продукта, который вырабатывается в виде гранул. Гранульная форма очень удобна при транспортировании и хранении полимера, а также при его переработке на экструзионном и литьевом оборудовании;

7) возможность непосредственного использования полученного расплава полимера для формования волокон, нитей, пленок.

Наряду с отмеченными преимуществами данный способ проведения поликонденсации имеет следующие недостатки:

1) большая энергоемкость процесса из-за высоких температур (более 200 °С) и его значительная продолжительность;

2) сложность используемого оборудования, устойчивость его к длительному воздействию высоких температур и необходимость их точного поддержания, герметичность системы во время процесса, отсутствие кислорода воздуха;

3) трудность получения полимеров с высокими молекулярными массами. Это связано с тем, что вязкости расплавов таких полимеров очень велики, и их перемешивание требует значительных затрат энергии.

Примером того, как иногда преимущество превращается в недостаток, является получение полимера в виде гранул. Если нужно получать полимер в виде порошка (например, для напыления и т.д.), то способ поликонденсации в расплаве весьма неудобен. Превращение же гранул в порошок в ряде случаев является очень сложной и трудоемкой операцией.

Поликонденсация в расплаве является практически единственным способом синтеза алифатических полиамидов и полиэфиров. Ее осуществляют как по периодической, так и по непрерывной схеме. Алкидные смолы широко применяются для получения лакокрасочных материалов (ЛКМ). В их основе – полиэфиры, которые получают реакцией поликонденсации в расплаве (блоке) на основе многоатомных спиртов (глицерин, эритриты и др.) и многоосновных карбоновых кислот (фталевая кислота, фталевый ангидрид и др.), а для модификации используют растительные масла и высшие ненасыщенные

кислоты.

Анализ преимуществ и недостатков метода поликонденсации в расплаве позволяет определить его наиболее целесообразное использование. Это получение полимеров с температурами плавления менее 280°C, предназначенных для переработки из расплава.

5.2. Поликонденсация в растворе

Поликонденсация в растворе широко применяется как в лабораторной, так и в промышленной практике для получения полимеров различных классов, например, полиамидов, полиарилатов, поликарбонатов и др. По использованию в промышленности этот способ уступает лишь поликонденсации в расплаве.

Особенно интенсивное развитие поликонденсации в растворе наблюдается в последние годы в связи с потребностью в получении высокомолекулярных термостойких полимеров, которые невозможно синтезировать поликонденсацией в расплаве из-за их высоких температур плавления.

Целесообразность применения поликонденсации в растворе для получения полимеров первоначально связывалась лишь с возможностью непосредственного использования для переработки растворов полимера, образующихся в процессе синтеза. Однако в дальнейшем оказалось возможным использовать этот способ и для получения полимеров, не растворяющихся в данном растворителе, что значительно расширило его возможности. Растворы полимеров в органических растворителях (лак – основа) широко используют для получения лакокрасочных материалов, клеев и т. п.

Это привело к созданию новых вариантов поликонденсации с применением совершенно новых растворителей, использованием быстропротекающих реакций, проведением поликонденсации в термодинамически невыгодных средах и т.д.

При поликонденсации в растворе в системе помимо исходных соединений присутствует еще один компонент - растворитель, который может

быть как индивидуальным химическим веществом, так и смесью нескольких соединений.

5.2.1. Назначения растворителей при получении полимеров поликонденсацией в растворе

При получении полимеров поликонденсацией в растворе большое значение приобретает выбор растворителя. Это связано с тем, что функции растворителя в процессе очень разнообразны.

1. Растворение исходных мономеров

Мономеры, как правило, должны дозироваться в реакционную систему в виде растворов. При дозировании в твердом виде их следует растворять в применяемом растворителе, т.к. реакционная способность мономера в твердом виде гораздо ниже (реакция может идти лишь на поверхности твердой фазы), чем в растворенном. Применение раствора мономеров позволяет обеспечить их быстрое и равномерное распределение по реакционному объему и облегчает возможность контакта реагирующих частиц.

2. Растворение образующегося полимера

Это одна из наиболее важных функций растворителя. Дело в том, что поскольку образование макромолекулы при поликонденсации происходит путем взаимодействия концевых функциональных групп олигомеров и макромолекул, то, если эти группы блокированы и "запрятаны" внутрь плотного полимерного клубка, вероятность проникновения концевых функциональных групп внутрь "чужого" клубка весьма мала. Таким образом, полимерные осадки менее реакционноспособны, чем макромолекулы, находящиеся в растворе. Поэтому для успешного протекания поликонденсации желательно, чтобы применяемый растворитель полностью растворял образующийся полимер, обеспечивая тем самым протекание реакции на необходимую глубину.

3. Удаление низкомолекулярных продуктов

Осуществление этой задачи имеет свою специфику для обратимой и

необратимой поликонденсации.

При обратимой поликонденсации подбор соответствующего растворителя позволяет интенсифицировать удаление низкомолекулярных продуктов. Так, при поликонденсации, сопровождаемой выделением воды, часто используют растворители, образующие с водой низкокипящие азеотропные смеси.

Если добавить к реакционной смеси толуол ($T_{\text{кип}} = 110,8 \text{ }^{\circ}\text{C}$), то при нагревании вода будет отгоняться в виде 20%-го (по воде) азеотропа при температуре $84,1 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Благодаря этому удается добиться быстрого и полного удаления воды из системы и, следовательно, сдвинуть поликонденсационное равновесие в сторону образования высокомолекулярного полимера (принцип Ле-Шателье). Такой вариант проведения поликонденсации получил название азеотропной поликонденсации. Этот способ азеотропной отгонки воды часто используют при получении полиэфиров (алкидов) и в расплаве на заключительной стадии. При этом растворитель (углеводород: ксилол или толуол) вводят в реакционную систему в виде паров или жидкости, удаляемая азеотропная смесь паров воды и углеводорода, охлаждается, а конденсат разделяется на два слоя: верхний (углеводородный) слой возвращается в реактор, а нижний (водный) удаляется.

При необратимой поликонденсации специально подобранные растворители позволяют подавить побочные реакции с участием низкомолекулярного продукта. Вещества, взаимодействующие с низкомолекулярным продуктом, называются акцепторами. Чаще всего низкомолекулярным продуктом необратимой поликонденсации является галогеноводород, в качестве акцепторов которого могут быть использованы органические и неорганические соединения основного характера: вторичные или третичные амины, окиси и гидроокиси металлов, некоторые соли слабых кислот. Наиболее интересно и целесообразно использование в качестве акцептора растворителей, в которых осуществляется поликонденсация. Таковыми являются диметилацетамид, N-метилпирролидон, N,N-диэтиланилин и др.

В этом случае, во-первых, отпадает необходимость применения акцептора; во-вторых, уменьшается количество исходных продуктов, подлежащих очистке; в-третьих, облегчается регенерация растворителя и исключается регенерация акцептора.

Многие применяемые акцепторы связывают выделяющийся в процессе поликонденсации галогеноводород в соединения, устойчивые только в мягких условиях, при которых проводится поликонденсация. Во избежание выделения галогеноводорода из таких соединений в процессе переработки реакционных растворов необходим его перевод в стабильные, лучше всего нейтральные соединения. Для этой цели используют различные "нейтрализующие" вещества, которые переводят галогеноводород в растворимые или нерастворимые в реакционной массе соединения. Такими "нейтрализующими" веществами чаще всего выступают аммиак, окись и гидроокись кальция, гидриды металлов и др.

4. Ускорение реакции образования макромолекул

Природа растворителя весьма существенно влияет на скорость реакций, которые могут составлять процесс поликонденсации. Поэтому, применяя растворитель, ускоряющий основную реакцию, можно получать полимер с более высокой молекулярной массой.

Например, значение константы скорости реакции м-нитроанилина с бензоилхлоридом составляет в четыреххлористом углероде $k=3,6 \cdot 10^{-3}$ л/моль·с, а в бензонитриле $k = 3,0$ л/моль с, т.е. увеличилась в 1000 раз. Следовательно, подбирая растворитель, обеспечивающий высокие скорости образования макромолекул, можно получать высокомолекулярные полимеры.

Высокие скорости реакций в растворе, по сравнению со скоростями тех же реакций в газовой фазе, обусловлены следующими причинами:

- 1) "эффектом клетки", т.е. множественности столкновений молекул реагентов за счет окружения других молекул;
- 2) протеканием реакций через промежуточные соединения ионного типа.

Какой-либо теории, предсказывающей скорость реакции в том или ином растворителе, пока нет. Однако качественный подход к подбору растворителя

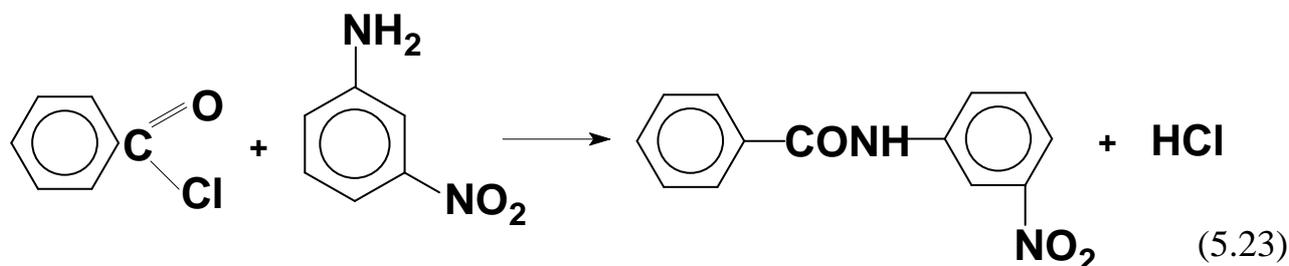
можно строить, если имеются сведения о сольватации растворителем исходных реагентов и переходного состояния, а эта информация во многом связана с полярностью (строением): sol^v , исходных мономеров и переходного состояния. Поэтому растворители, обеспечивающие быстрое протекание поликонденсации, обычно подбирают экспериментально, изучая модельные реакции, т.е. реакции соответствующих монофункциональных соединений.

Например, модельными соединениями для изучения процесса полиамидирования, происходящего по схеме:



могут выступать бензоилхлорид ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$) и м-нитроанилин ($\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_5\text{NH}_2$).

В этом случае будет иметь место следующая реакция:



При использовании данных о скоростях модельных реакций при проведении поликонденсации следует учитывать возможность уменьшения константы скорости реакции образования макромолекулы по сравнению с константой скорости модельной реакции за счет сворачивания макромолекул в растворителях и блокирования таким образом концевых функциональных групп внутри плотно свернутого полимерного клубка, что наиболее вероятно в "плохих" с точки зрения термодинамики растворителях.

5. Подавление побочных реакций

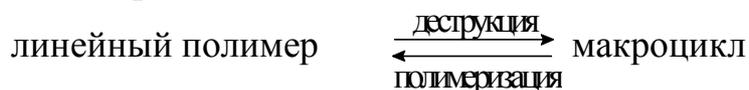
Растворитель может способствовать протеканию одновременно с поликонденсацией и нежелательных процессов: обменных реакций и реакций дезактивирования и блокирования функциональных групп.

Способность растворителя участвовать в побочных реакциях может быть оценена по тепловому эффекту побочной реакции термохимическим методом. Известны многочисленные примеры дезактивирования или блокирования функциональных групп при поликонденсации в растворе за счет примесей

(например, влаги), которые могут содержаться в растворителе



Особое место среди побочных реакций при поликонденсации в растворе занимает процесс образования циклов в результате циклизации мономеров или деструкции полимеров.



Это равновесие, по-видимому, является характерной особенностью поликонденсации в растворе, приводящей к образованию гетероцепных полимеров. Циклообразование облегчается по мере уменьшения концентрации реакционной системы и при некотором разбавлении может стать доминирующей реакцией.

Приведенными данными не исчерпываются примеры влияния растворителя на поликонденсацию. Так, растворитель может изменять константу поликонденсационного равновесия, интенсивность побочных реакций и т.п. Его влияние на ход поликонденсации весьма многообразно. Выяснение этого влияния на поликонденсационный процесс является важной задачей, поскольку позволяет сознательно регулировать его протекание и таким образом получать полимеры с требуемой молекулярной массой и другими характеристиками, обуславливающими их ценные свойства.

Поскольку при поликонденсации в образовании высокомолекулярного полимера непосредственно участвуют не мономеры, а олигомеры, существенное влияние на протекание процесса должна оказывать структура раствора, под которой принято понимать взаимное расположение молекул растворителя и полимера с учетом конформации последнего.

В плане предсказания возможности или невозможности химического взаимодействия между макромолекулами (олигомерами) в растворе существенное значение имеет выяснение того, какой из двух альтернативных моделей: взаимопроницаемых клубков по Флори-Хаггинсу или ячеистой по Воллмерту – может быть аппроксимирована (лат. *approximare* – приближаться)

структура конкретного раствора. Ответ на этот вопрос могут дать реологические исследования и моделирование поведения макромолекул в растворе методом машинного эксперимента.

Системы, состоящие из отдельных клубков, отличаются от систем перепутанных цепей более слабой зависимостью параметров, например, вязкости, от температуры и концентрации. Согласно имеющимся экспериментальным данным, по мере концентрирования растворов происходит сжатие макромолекулярных клубков. Результаты же моделирования взаимодействия клубков в концентрированных растворах методом Монте-Карло приводят к несколько иным выводам:

- по термодинамическим причинам в концентрированных растворах перекрывание клубков более выгодно, чем их сегрегация (лат. *segregatio* - отделение);

- при переходе от "хорошего" к θ -растворителю перекрывание клубков должно возрастать;

- с увеличением концентрации клубки сближаются, и характер распределения звеньев в них приближается к Гауссову.

Подбирая соответствующий растворитель, можно повлиять на степень упорядоченности полимерных цепей: конформацию (лат. *conformation* – форма, расположение, различные лабильные формы молекулы, которые могут превращаться друг в друга) и конфигурацию (лат. *configuratio* – придание формы, устойчивое расположение атомов, характеризующее определенный стереоизомер или молекулу) макромолекул. Так, при синтезе полиарилатов могут образовываться разные конформации макромолекул. В растворителе, который хорошо растворяет мономеры, но плохо - полимер, происходит сворачивание образующихся макромолекул в глобулы (лат. *globules* – шарик). Напротив, синтез полиарилатов в растворителе, который хорошо растворяет образующийся полимер, приводит к возникновению фибриллярных (лат. *fibrilla* - волоконце, ниточка) структур, что обуславливает лучший комплекс физико-механических свойств полимера.

5.2.2. Влияние основных факторов на характеристики полимера при поликонденсации в растворе (гомогенная поликонденсация)

Закономерности поликонденсации в растворе во многом близки к закономерностям поликонденсации в расплаве.

1. Влияние соотношения мономеров

Высокомолекулярные полимеры образуются при поликонденсации в растворе только при эквимольном (лат. *aeguius* – равный) соотношении функциональных групп, обеспечение которого является весьма сложной задачей. Дело в том, что из мономеров, которые обычно используются для синтеза полимеров в растворе, нельзя получить промежуточных соединений типа солей диаминов с кислотами, обеспечивающих эквимольность. Техническое решение задачи достижения эквимольного соотношения реагирующих групп и соответственно мономеров с высокой точностью вызывает иногда значительные затруднения. В связи с этим определенный интерес представляет способ достижения эквимольности исходных веществ, основанный на том, что для быстрых необратимых реакций зависимость молекулярной массы полимера от соотношения исходных мономеров определяется скоростью введения одного из них в раствор другого.

Так, например, путем изменения скорости введения хлорангидрида изофталевой кислоты в раствор м-фенилендиамина можно получить высокомолекулярный полимер даже при очень большом избытке хлорангидрида. Объясняется это тем, что при введении исходного мономера, взятого в избытке, с меньшей скоростью, чем скорость вступления его в реакцию, он сразу же реагирует с мономером, находящимся в растворе. В результате этого образование полимера заканчивается, и последующее добавление избытка исходного вещества уже не влияет на его молекулярную массу.

Следует отметить, что можно применять любой избыток дозируемого реагента. Это позволяет заменить точное отмеривание необходимых количеств исходных веществ постепенным дозированием одного из них.

2. Влияние концентрации исходных соединений

Концентрации исходных мономеров при получении полимеров в растворе могут изменяться в довольно широких пределах, что зависит от свойств получаемых полимеров. Как правило, чем лучше растворяется синтезируемый полимер в растворителе, тем в более концентрированных растворах он может быть получен и тем более высокую молекулярную массу он имеет.

Несмотря на предпочтительность применения исходных веществ в высоких концентрациях, в ряде случаев используют достаточно низкую их концентрацию, поскольку в противном случае наблюдается либо выпадение полимера в осадок, либо чрезмерное возрастание вязкости реакционной массы, затрудняющие прохождение реакции на необходимую глубину.

Зависимость молекулярной массы от концентрации исходных мономеров при поликонденсации в растворе обычно описывается кривой с максимумом (рис.15).



Рис.15. Зависимость логарифмической вязкости полимера от концентрации мономеров

Увеличение молекулярной массы с повышением концентрации исходных веществ обусловлено уменьшением относительного количества примесей в системе, вводимых с растворителем. Последующее уменьшение связано с возрастанием вязкости системы или выпадением полимера в осадок.

При выборе оптимальной концентрации мономеров необходимо

учитывать также последующую переработку полимера: или непосредственно из реакционного раствора, или выделение полимера, а также возможности оборудования, на котором получается или перерабатывается раствор полимера.

3. Влияние температуры

В зависимости от температурного режима проведения процесса различают высокотемпературную и низкотемпературную поликонденсацию в растворе. Граница между ними – +100 °С. Используемые при высокотемпературной поликонденсации мономеры должны иметь низкую реакционную способность, при низкотемпературной - высокую.

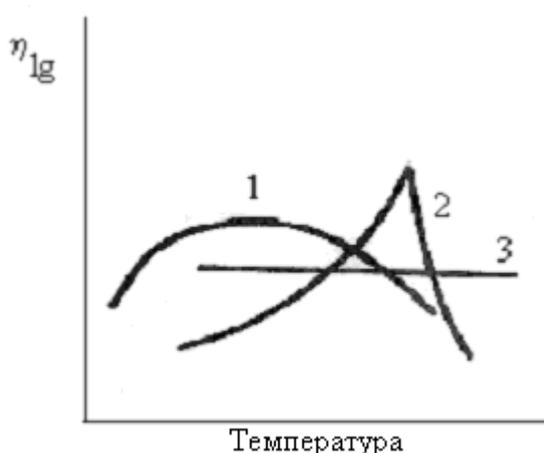


Рис. 16. Зависимость логарифмической вязкости полиамидов от температуры синтеза:

1,2,3- различные виды зависимостей

Такое деление в значительной степени условно и введено в основном по технологическим соображениям.

Влияние температуры может быть различным: молекулярная масса может увеличиваться или уменьшаться при повышении температуры. Все зависит от температурной зависимости констант скоростей реакций, составляющих процесс поликонденсации.

4. Порядок смешения мономеров

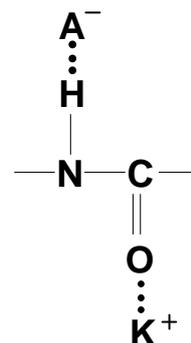
В связи с тем, что компоненты реакционной системы не всегда инертны по отношению к мономерам, порядок их введения может существенно повлиять на молекулярную массу синтезируемого полимера. Поскольку химически наиболее активными мономерами являются, как правило, галогенангидриды

кислот, то при проведении реакции обычно стремятся к сокращению времени их контакта с компонентами системы. Для этого галогенангидрид рекомендуется вводить в систему без растворителя или в виде раствора в инертном растворителе.

5.2.3. Поликонденсация в бинарных растворителях

Для получения полимеров поликонденсацией в растворе используются как однокомпонентные, так и многокомпонентные растворители. Применение последних обусловлено тем, что часто растворяющая способность однокомпонентных растворителей оказывается недостаточной для получения высокомолекулярного полимера, и он при синтезе выпадает из раствора.

Наиболее обширную группу многокомпонентных растворителей составляют растворы солей в органических растворителях. Повышение растворяющей способности органических растворителей при введении в них солей было установлено физико-химическими исследованиями растворов модельных соединений и полимеров, изучением растворимости в них различных модельных соединений, а также синтезом полимеров в данных растворителях. В частности, было показано, что при растворении модельных соединений (бензанилида) в амидно-солевых растворителях происходит образование водородных связей (специфическая сольватация) между анионом соли и атомом водорода амидной группы и катионом соли и атомом кислорода этой группы.



Наиболее часто используют следующие системы: N, N-диметилацетамид + LiCl, N-N-диметилацетамид + CaCl₂, N-N-диметилацетамид + LiNO₃. Для обеспечения максимальной растворяющей способности и получения наиболее высокомолекулярных полимеров необходимо присутствие в растворителе оптимального количества соли.

Могут применяться многокомпонентные органические растворители, состоящие из смеси нескольких органических жидкостей. Это обусловлено их

повышенной растворяющей способностью по сравнению с растворяющей способностью отдельных компонентов смеси. Наиболее часто используют смесь двух амидных растворителей: гексаметилфосфортриамид - диметилацетамид; гексаметилфосфортриамид - N-метил-2 пирролидон и др. Это хорошо проявляется и при получении лакокрасочных материалов. При получении лаков, грунтовок и эмалей на основе полимерных связующих веществ используют в качестве растворителей, как правило, смеси органических растворителей.

В ряде случаев повышение растворяющей способности достигают введением в органический растворитель воды. При этом органический растворитель должен смешиваться с водой. Как правило, это такие растворители как, диоксан, ацетон, тетрагидрофуран и др. Применение таких бинарных растворителей несколько затруднено, что связано с подбором условий для минимального гидролиза галогенангидридов, используемых в качестве мономеров.

5.2.4. Поликонденсация, сопровождаемая самопроизвольным выделением полимера из раствора

Этот тип поликонденсации отличается тем, что в ходе процесса (иногда практически сразу после смешения мономеров) образующийся полимер самопроизвольно выделяется из реакционной среды из-за её недостаточной растворяющей способности по отношению к полимеру.

Выделение синтезируемого полимера из раствора накладывает определенный отпечаток на некоторые условия проведения синтеза. В частности, при этом требуется, как правило, быстрое введение исходных веществ в зону реакции и их эффективное перемешивание.

Это позволяет получать полимеры с более высокой молекулярной массой. Выделение полимера из раствора приводит к значительному торможению реакции роста цепи. Однако, несмотря на это, молекулярная масса получающегося полимера достаточно высока. Это значит, что достаточно

длинные макромолекулы полимера успевают образоваться за время от начала контакта (смешения) мономеров до момента самопроизвольного выделения полимера из реакционной среды.

Одной из главных причин нестабильности растворов полимеров является процесс упорядочения макромолекул в растворе, который возрастает с увеличением концентрации полимера и снижением гибкости макромолекул. Чем более жесткой является полимерная цепь, тем при более низких концентрациях полимера он будет получаться высокомолекулярным.

Эта зависимость четко прослеживается на практике. Например, на рис. 17 видно, что чем больше в полимерах фрагментов из пара-ароматических структур, придающих ему повышенную жесткость, тем при более низких концентрациях они получают высокомолекулярными.

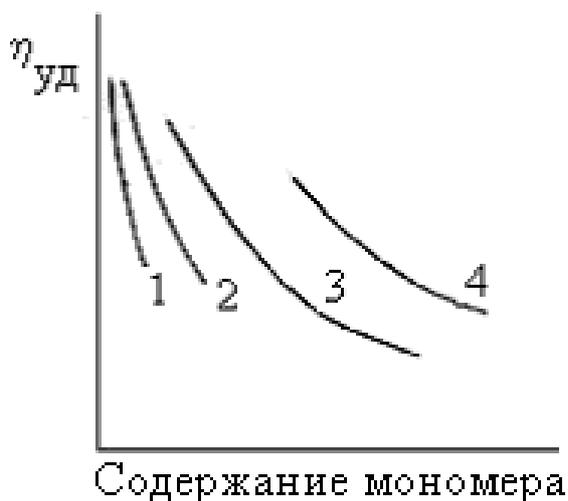


Рис. 17. Зависимость удельной вязкости полимеров различного строения от концентрации мономеров при синтезе в растворе:

- 1 – поли-4,4'-дифенилтерефталамид;
- 2 – поли-*p*-фенилентерефталамид;
- 3 – поли-*m*-фенилентерефталамид;
- 4 – поли-*m*-фениленизофталамид

В зависимости от температуры и концентрации исходных мономеров можно получить, например, ароматический полиамид любой заданной степени упорядоченности.

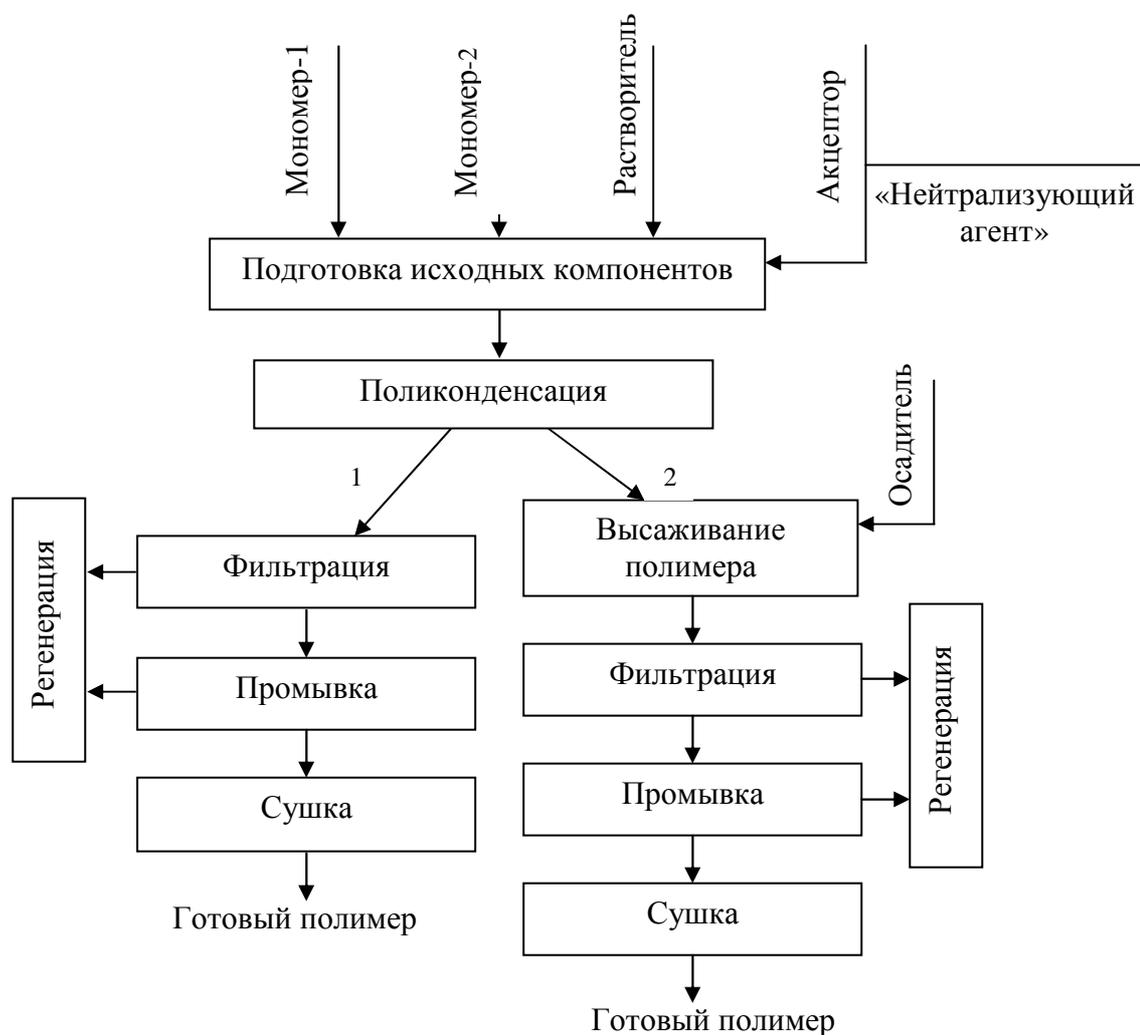
При выпадении полимера из реакционной среды может происходить также самопроизвольное фракционирование (лат. *fractio* - разламывание, часть целого), т.е. из раствора будут выпадать высокомолекулярные фракции, которые имеют более низкую растворимость, а низкомолекулярные будут оставаться в растворе. Таким образом, поликонденсация, сопровождаемая

самопроизвольным выделением полимера из реакционной среды, является достаточно сложным вариантом поликонденсации в растворе. Этот процесс имеет большое промышленное значение, поскольку позволяет получать ряд важных в практическом отношении полимеров с пониженной растворимостью, в том числе термостойких.

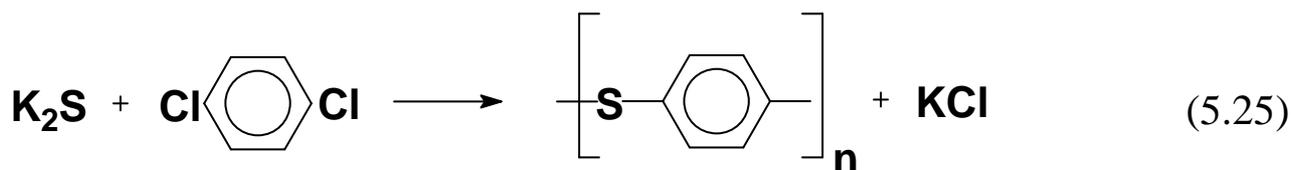
5.2.5. Технологические особенности поликонденсации в растворе

Процесс поликонденсации в растворе включает в себя следующие операции, совокупность которых может быть представлена блок-схемой.

Блок-схема процесса поликонденсации в растворе.

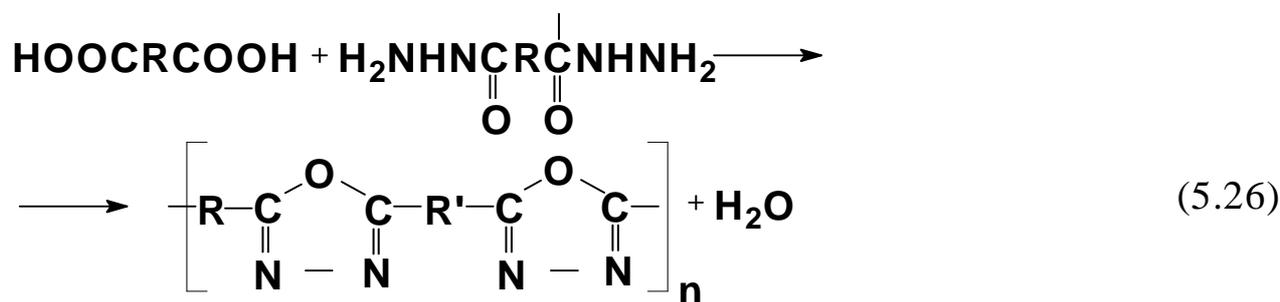


Для синтеза в растворе используют следующие мономеры: диамины и дихлорангидриды кислот; бисфеноляты и дихлордиарилсульфоны (для получения полисульфонов); сульфид калия и дихлорбензол:



(для получения полифениленсульфида);

дикарбоновые кислоты и дигидразиды дикарбоновых кислот:



(для получения полиоксадиазолов) и др.

Стадия подготовки мономеров – это их растворение. В качестве растворителей используются, например, динил, нитробензол, диметилсульфоксид, олеум и другие соединения, о которых было сказано ранее.

Реакция поликонденсации в ряде случаев может осуществляться в типовом оборудовании, в ряде же случаев в специально сконструированном аппарате с учетом свойств конкретной реакционной системы: вязкость среды, агрессивность растворителей и т.д. Схема одного из таких нетиповых реакторов, используемого для синтеза полипарафенилентерефталамида, приведена ниже (рис. 18).

Синтез полимеров при поликонденсации в растворе может осуществляться как при высоких температурах, так и при комнатных, о чем также было сказано ранее. Например, при синтезе полисульфонов температура процесса составляет 170...180 °С, при синтезе полиэфиров – 160...200 °С, при синтезе некоторых видов полиамидов – 15...30 °С.

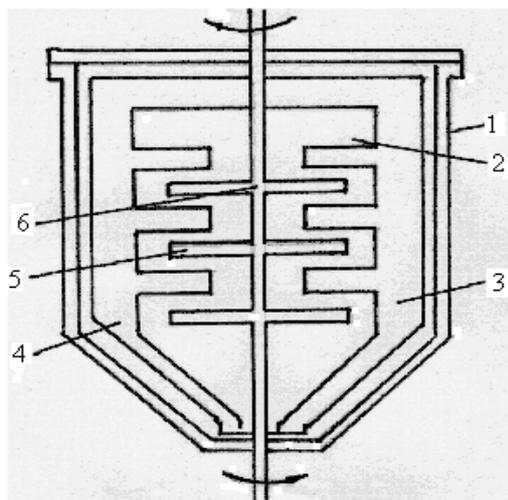


Рис. 18. Схема реактора для синтеза полипарафенилентерефталамида:

- 1 – реактор;
- 2 – рабочая камера реактора;
- 3 – лопасти рамы;
- 4 – рама;
- 5 – лопасти мешалки;
- 6 – мешалка

В ходе синтеза полимер может высаживаться, поэтому последующими операциями в технологической схеме будут фильтрация, промывка и сушка (вариант 1 на блок-схеме). Если же в результате поликонденсации образуется раствор полимера, который не находит самостоятельного применения (вариант 2 на блок-схеме), то последующими операциями будут высаживание полимера (редко используют отгон растворителя), его отжим, промывка и сушка. Регенерация растворителей, осадителя, промывных вод является обязательной стадией технологического процесса, поскольку согласно экологическим требованиям все выбросы, отходы и т.д. должны быть обезврежены или утилизированы там, где они образовались.

Достоинства поликонденсации в растворе:

1. По сравнению с реакцией в расплаве уменьшается вязкость системы, исключаются возможные диффузионные ограничения (за счет улучшения массообмена), поэтому повышается скорость поликонденсации, глубина превращения, получается полимер более высокой молекулярной массы.

2. Улучшается теплообмен, исключаются местные перегревы реакционной смеси и связанные с ним побочные деструктивные реакции.

3. Возможность в ряде случаев использования аппаратов, обычных для химической технологии.

4. В ряде случаев получаемый раствор полимера может использоваться

непосредственно для формования пленок, волокон или использоваться как покрытия или лаки.

5. Возможно использование термически нестойких мономеров.

Отмеченные достоинства позволяют поликонденсации в растворе конкурировать с поликонденсацией в расплаве как по стоимости всего процесса, так и по затратам на оборудование.

Недостатками данного метода получения полимеров являются следующие:

1. Использование дополнительных компонентов (растворителя, акцептора и др.) вызывает необходимость введения ряда дополнительных операций, от успешного технологического решения которых зависит рентабельность процесса в целом. К таким операциям относится выделение полимера из реакционного сиропа. Обычно оно проводится путем отгона растворителя или добавлением в реакционную массу высадителя.

Выделение полимера требует проведения таких операций, как фильтрация порошка полимера, его промывка, сушка и т.д. И, наконец, операция регенерации растворителя и подготовка его к повторному использованию. От успешного проведения именно этой операции зависит рентабельность промышленного процесса поликонденсации.

2. Малая производительность оборудования, обусловленная использованием мономеров в сравнительно малых концентрациях. Увеличение же концентрации приводит к уменьшению молекулярной массы, а также значительно затрудняет перемешивание очень вязких сред.

Получение полимеров поликонденсацией в растворе относится к сложным технологическим процессам и требует высокой культуры производства и соответствующей квалификации персонала. В противном случае могут возникать серьезные экологические проблемы.

5.3. Поликонденсация в эмульсии

5.3.1. Физико-химические основы поликонденсации в эмульсии

Этот способ реализуется для получения различных ароматических полиамидов, поликарбонатов, полиарилатов.

Поликонденсация в эмульсии является гетерофазным способом получения полимеров, при котором реакция образования полимера протекает полностью в объеме одной из жидких фаз (обычно в органической, которая является дисперсной) эмульсионной системы, тогда как другой является водная фаза (которая выступает как дисперсионная среда). При этом лимитирующей стадией процесса является химическая реакция образования макромолекул, поскольку условия проведения подбирают так, чтобы процессы массопереноса и диффузии протекали быстрее, чем химическая реакция.

В этом случае, несмотря на гетерогенность системы, процесс протекает в классическом виде: поликонденсация проходит в капле одной из фаз как в растворе.

Для отнесения процесса к типу эмульсионной поликонденсации необходимо установление местонахождения реакционной зоны, то есть факта роста цепи во всем объеме реакционной фазы. Для эмульсионной поликонденсации, протекающей в гетерогенной системе, должно соблюдаться условие:

$$\delta > r_k, \quad (5.27)$$

где δ – глубина проникновения реакционной зоны внутрь реакционной фазы;
 r_k – радиус капли реакционной фазы.

Глубину проникновения определяют из уравнения:

$$\delta = \left(\frac{D^*}{k[M]} \right)^{0,5}, \quad (5.28)$$

где D^* – эффективный коэффициент диффузии;

k – константа скорости реакции роста цепи;

$[M]$ – концентрация мономера.

Из данных уравнений следует, что ускорение процессов переноса мономеров в реакционную зону (рост D^* или увеличение коэффициента распределения K_p) и уменьшение скорости реакции (k) будут способствовать протеканию поликонденсации по эмульсионному методу. Следовательно, к эмульсионному типу поликонденсации более склонны не очень активные мономеры (k не очень велико, химическая реакция идет достаточно медленно), а уменьшение концентрации мономеров $[M]$ также будет способствовать течению процесса во всём «объёме» капли.

Установлено, что коэффициент D для гетерогенных систем жидкость – жидкость пропорционален коэффициенту распределения (K_p), который может быть найден, как отношение растворимости (S) мономера в органической и водной фазах ($K_p = S_{орг}/S_{воды}$) или как отношение концентраций мономера в органической ($C_{орг}$) и водной фазах ($C_{воды}$) при установлении равновесия $K_p = S_{орг}/S_{воды} = C_{орг}/C_{воды}$.

$$D^* \sim K_p \sim \frac{C_{орг.}}{C_{H_2O}}, \quad (5.29)$$

Для эмульсионной поликонденсации при кинетическом контроле процесса (лимитирует химическая реакция) необходимы гетерогенные системы с большим коэффициентом распределения мономеров между фазами.

Основными критериями для отнесения процесса взаимодействия двух мономеров к эмульсионной конденсации являются:

1) возрастание молекулярной массы с увеличением глубины превращения функциональных групп, то есть подчинение процесса зависимости:

$$\bar{P} = \frac{1}{1 - \alpha}, \quad (5.30)$$

где α – глубина превращения, которая характерна для поликонденсации в расплаве и растворе;

2) зависимость молекулярной массы от соотношения реагирующих функциональных групп, то есть подчинение уравнению:

$$\bar{P} = \frac{1+m}{1-m}, \quad m = \frac{N_a}{N_b}, \quad (5.31)$$

где N_a и N_b – содержание мономера вида а и b ($a > b$), которое графически имеет вид:

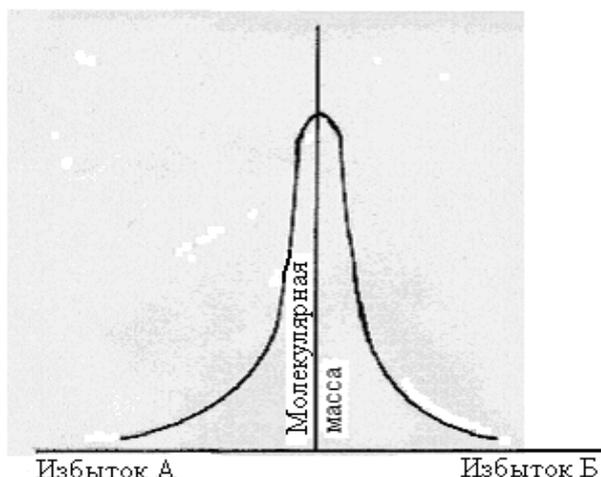
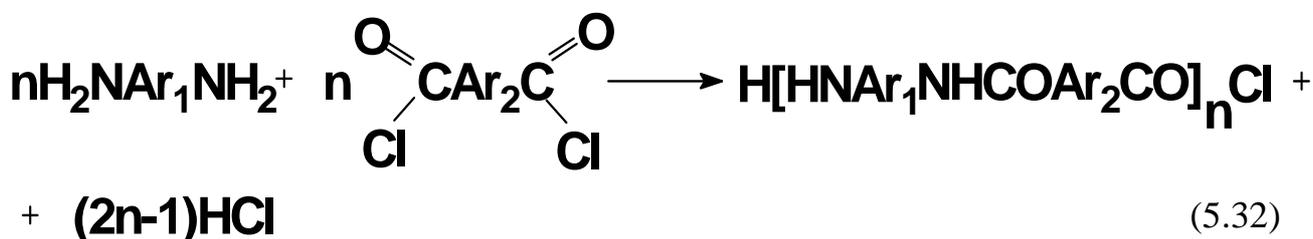


Рис. 19. Влияние соотношения мономеров на молекулярную массу полимера

Осуществление процесса эмульсионной поликонденсации требует особых реакционных систем, в частности, необходимо наличие двух жидкостей, образующих эмульсию одна в другой. Наиболее приемлемыми для этой цели являются эмульсии органических жидкостей в воде и особенно эмульсии, получаемые из органических жидкостей, смешивающихся с водой, в присутствии неорганических солей, так называемых высаливателей.

Рассмотрим процесс эмульсионной поликонденсации на примере получения термостойких ароматических полиамидов.



Оба мономера: диамин и дихлорангидрид должны находиться в одной, в данном случае, органической фазе системы. Дихлорангидриды растворяются только в органических растворителях, поэтому соблюдение данного условия

для этого мономера не вызовет каких-либо затруднений. Что касается диаминов, то здесь должны соблюдаться некоторые условия, а именно: высокий коэффициент его распределения K_p , под которым понимают отношение концентрации диамина в органической и водной фазе системы:

$$K_p = \frac{C_{\text{орг}}}{C_{\text{водн}}} . \quad (5.33)$$

Для реализации этого условия предпочтение отдается эмульсиям, получаемым из органических жидкостей, смешивающихся с водой. В этом случае в присутствии неорганической соли (высаливателя) получается двухфазная система, в которой создаются условия для преимущественного перехода диамина, вследствие его дифильности, в органическую фазу, которая содержит некоторое количество воды. Это способствует растворимости амина в органической фазе. Водная фаза содержит высаливатель, который уменьшает растворимость амина в воде. Всё это увеличивает коэффициент диффузии D (за счет K_p) и способствует переходу амина в органическую фазу.

Например, используются следующие эмульсионные системы (орг. растворитель-вода-высаливатель) для м-фенилендиамина:

Таблица 5

Эмульсионные системы

Органический растворитель	Высаливатель	K_p
Тetraгидрофуран	Na_2CO_3	8,7
Окись пропилена	Na_2CO_3	4,9
Тетраметилсульфон	K_2CO_3	8,2

Выбор органических растворителей достаточно ограничен, так как большинство из них обычно образуют системы, в которых K_p очень невелик. Таким образом, в рассматриваемом случае оба (диамин и дихлорангидрид) мономера будут находиться в органической фазе системы.

При выборе компонентов эмульсионной системы для получения

ароматических полиамидов следует иметь в виду распределение в системе акцептора галогеноводорода. Для предотвращения крайне нежелательной реакции гидролиза галогенангидрида необходимо, чтобы акцептор (основание - катализирует реакцию гидролиза) выделяющегося галогеноводорода полностью находился в водной фазе системы, т.е. коэффициент его распределения K'_p в системе органический растворитель-вода был значительно меньше 1. В силу большого сродства HCl к воде обычно $K'_p = 0,005...0,025$. Выделяющийся в реакции HCl вызывает протонирование амина и тем самым дезактивирует его в реакции нуклеофильного замещения, нарушает эквивалентность в реагирующих группах, поэтому он должен быть удален из зоны реакции.

Следовательно, в используемых для синтеза водно-органических эмульсиях достигается достаточно полный переход исходных реагирующих веществ в органическую фазу системы и взаимодействие выделяющегося HCl с акцептором, находящимся практически лишь в водной фазе. Благодаря этому создаются условия для разделения места протекания основной (поликонденсация) и побочной реакции – удаления НМС (нейтрализация HCl), что является одной из основных предпосылок получения высокомолекулярных соединений.

5.3.2. Компоненты эмульсионной системы

Рассмотрим назначение и роль каждого компонента эмульсионной системы.

1. Водная фаза

В ней вначале растворяют одно из исходных веществ - диамин или его производное, а также акцептор галогеноводорода и, в случае необходимости, специально добавляемый высаливатель. Иногда в водную фазу вводят то или иное количество органического растворителя, используемого для получения органической фазы эмульсии. Это применяется, например, с целью перевода в растворенное состояние некоторых труднорастворимых в воде диаминов и

сокращения расхода тщательно высушенного органического растворителя. Исходное количество водной фазы по отношению к органической может быть различным и определяется типом эмульсионной системы. Обычно оно либо равно, либо меньше объема органической фазы. При эмульгировании объем водной фазы чаще всего уменьшается за счет перехода части воды в органическую фазу. В процессе синтеза в водной фазе протекает реакция нейтрализации выделяющегося галогеноводорода присутствующим в ней акцептором, например,



2. Акцепторы галогеноводорода

В качестве таковых используют различные неорганические основания и карбонаты щелочных металлов (Na_2CO_3 , NaHCO_3 , NaOH и др.). Для достижения минимальных значений коэффициента распределения $K'p$ применение карбонатов предпочтительнее, чем гидроокисей. Так, едкий натр достаточно хорошо растворим в тетрагидрофуране, поэтому для уменьшения его $K'p$ необходимо вместе с ним добавлять инертный высаливатель, например NaCl .

3. Высаливатели

Роль высаливателя - обеспечение образования гетерофазной эмульсионной системы при использовании органических жидкостей, смешивающихся с водой. Как правило, эту роль совмещает растворенный в водной фазе акцептор галогеноводорода. Однако иногда эти функции выполняются разными веществами (обычно соли – сильные электролиты, хорошо растворимые в воде).

4. Органическая фаза

Природа органической фазы существенно влияет на такие процессы, как скорость основной и побочной реакций, соотношение между ними, а в ряде случаев и на молекулярную массу полимера.

Перед проведением синтеза в органической фазе обычно растворяют галогенангидрид. Вследствие его высокой реакционной способности

органический растворитель должен быть инертным по отношению к галогенангидриду и не должен содержать примесей, способных к реакции с ним. Так, влажность растворителя должна быть минимальной и он перед растворением галогенангидрида должен быть хорошо осушен.

В процессе синтеза в органической фазе проходит основная реакция - образование полимера. Например реакция нуклеофильного замещения - образования полиамидов из диаминов и дигалогенангидридов



При этом состав органической фазы непрерывно изменяется. Вначале в нее переходит некоторое количество воды, и объем органической фазы увеличивается. По мере протекания процесса содержание воды в органической фазе уменьшается вследствие образования в системе значительного количества сильного высаливателя (неорганической соли), являющегося продуктом реакции нейтрализации галогеноводорода его акцептором. Однако, несмотря на это, количество воды в органической фазе к концу процесса остается все еще довольно высоким ~ до 20 %. Таким образом, при эмульсионной поликонденсации взаимодействие легкогидролизующихся веществ - галогенангидридов - с диамином в среде, содержащей значительное количество воды, протекает с образованием высокомолекулярных полимеров практически с количественным выходом.

Резкое уменьшение содержания воды в органической фазе эмульсионной системы приводит к понижению молекулярной массы образующегося полимера.

Роль воды, содержащейся в органической фазе эмульсионной системы, весьма многообразна, а именно:

1) вода в органической фазе необходима для обеспечения более полного перехода диамина из водной фазы в органическую, т.е. для реализации одного из основных условий осуществления поликонденсации в эмульсии: $K_p \gg 1$ (для диамина);

2) введением определенного количества воды значительно может быть повышена растворимость полимера в органической фазе;

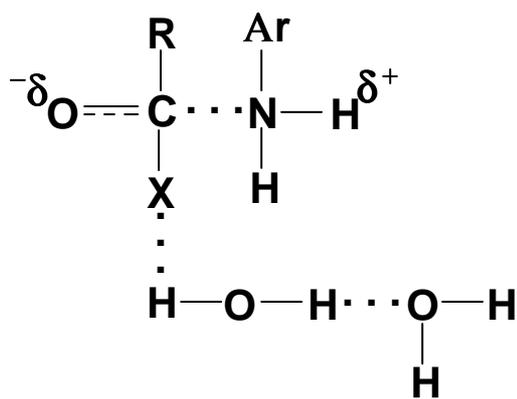
3) наличие воды сильно ускоряет основную реакцию - взаимодействие галогенангидрида с амином за счет образования активированного комплекса.

Это типичная реакция нуклеофильного замещения (S_N). Она может проходить без участия нуклеофила как реакция 1-го порядка (S_{N1}), если диссоциация $C-Cl$ проходит легко с образованием устойчивого карбокатиона без участия нуклеофильной частицы. Вода в этом случае может способствовать через сольватацию образующихся частиц карбокатиона и Cl^- , но в нашем случае гидратация катиона приводила бы к образованию кислоты (продукт омыления галогенангидрида).

Реакция взаимодействия амина с галогенангидридом проходит как реакция нуклеофильного замещения второго порядка (S_{N2}), то есть диссоциация связи $C-Cl$ и образование карбокатиона проходит с участием нуклеофила. В нашем случае роль нуклеофильной частицы выполняет $-NH_2$ группа амина (имеет более основные свойства, чем вода), а вода за счет специфической сольватации выполняет вспомогательную роль – активировывает амин ($^{-\delta} NH_2 \cdot H_2O$, входящая группа) и тем самым облегчает его сближению с электрофильным центром и сольватирует уходящий нуклеофил ($Cl^- \cdot H_2O$) и тем самым способствует реакции замещения. Соучастие среды (растворителя, а в нашем случае воды) в лимитирующей стадии часто проходит через циклическое переходное состояние ($[ЦПС]^\ddagger$) или активированный комплекс.



Структуру $[ЦПС]^\ddagger$ переходного состояния в этом случае можно изобразить как:



Вследствие этого облегчается отщепление галогеноводорода. (являющееся лимитирующей стадией).

Присутствие воды в органической фазе в ряде случаев может играть и отрицательную роль, вызывая гидролиз галогенангидрида. Однако доля реакции гидролиза остается очень

небольшой при изменении содержания воды в широком интервале.

5.3.3. Влияние основных факторов на процесс эмульсионной поликонденсации

Рассмотрим влияние некоторых факторов на молекулярную массу образующегося полимера.

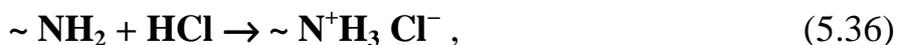
1. Влияние соотношения мономеров

Высокомолекулярные соединения получают только при эквимольном соотношении мономеров. Таким образом, наблюдаемая зависимость характерна для любой гомогенной поликонденсации, протекающей в кинетической области. Это подтверждает вывод о том, что при эмульсионной поликонденсации образование полимера действительно протекает в объеме одной из фаз системы.

2. Влияние акцептора галогеноводорода

Кроме основного назначения - связывать галогеноводород -, акцептор оказывает существенное действие на многие характеристики эмульсионной системы: коэффициент распределения диамина, соотношение объема фаз и др., от которых зависит молекулярная масса синтезируемого полимера.

Акцептор HCl при образовании полиамидов необходим для исключения реакции



приводящей к образованию нереакционноспособного протонированного амина, азот в ониевой форме не имеет основных свойств, так как неподеленная пара

азота ушла на ковалентную (донорно-акцепторную) связь с протоном и $\sim \text{N}^+\text{H}_3$ не может выступать в качестве нуклеофильной частицы.

Зависимость молекулярной массы от количества акцептора показана на рис.20. Как видно, оптимальным является 2-3-х-кратный избыток акцептора по отношению к выделяющемуся галогеноводороду.

Это обусловлено тем, что при меньшем количестве акцептора не образуется эмульсия, т.е. не происходит полного разделения водной и органической фаз. При значительном избытке акцептора одной из причин снижения молекулярной массы синтезируемого полимера считают возрастание роли гидролиза галогенангидрида.

Дело в том, что в присутствии акцепторов интенсивность гидролиза галогенангидрида резко возрастает. Однако гидролиз не всегда является определяющим фактором в процессе обрыва растущих полимерных цепей.

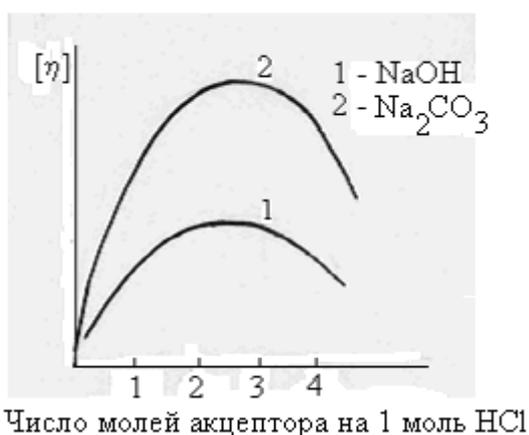


Рис. 20. Зависимость характеристической вязкости полиамида от содержания акцептора в системе при эмульсионной поликонденсации

3. Влияние гидродинамических факторов

Получение полимеров с высокими молекулярными массами возможно лишь при интенсивном перемешивании компонентов, что видно из рис.20.

Это объясняется тем, что перемешивание интенсифицирует массоперенос диамина из водной в органическую фазу. Значит, эмульсионная поликонденсация имеет двойственный характер: диффузионный для всего объема системы в целом и кинетический для единичной капли. После перехода диамина в органическую фазу его распределение по каплям эмульсии

оказывается статистическим, т.е. в системе содержатся капли как с избытком диамина, так и с недостатком его по отношению к имеющемуся в них галогенангидриду.

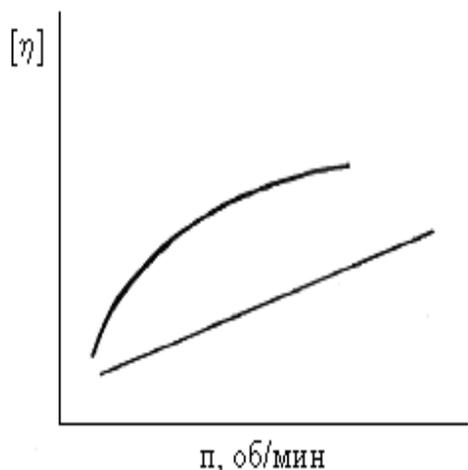


Рис. 21. Зависимость характеристической вязкости полиамида от интенсивности перемешивания (скорости вращения мешалки) в реакторах различного объема

Для образования же высокомолекулярного полимера необходимо, чтобы концентрация диамина в каждой капле была одинаковой. Массообмен между каплями достигается интенсивным перемешиванием системы.

Наличие массообмена между каплями обуславливает ряд особенностей этого процесса, в частности, образование большого количества низкомолекулярных фракций по сравнению с поликонденсацией в растворе.

Необходимость массообмена между каплями вносит определенные ограничения в выбор мономеров, скорость взаимодействия между которыми должна быть не слишком велика, с тем, чтобы реакция образования полимера не могла завершиться до усреднения концентрации диамина в каждой капле эмульсии.

4. Температура

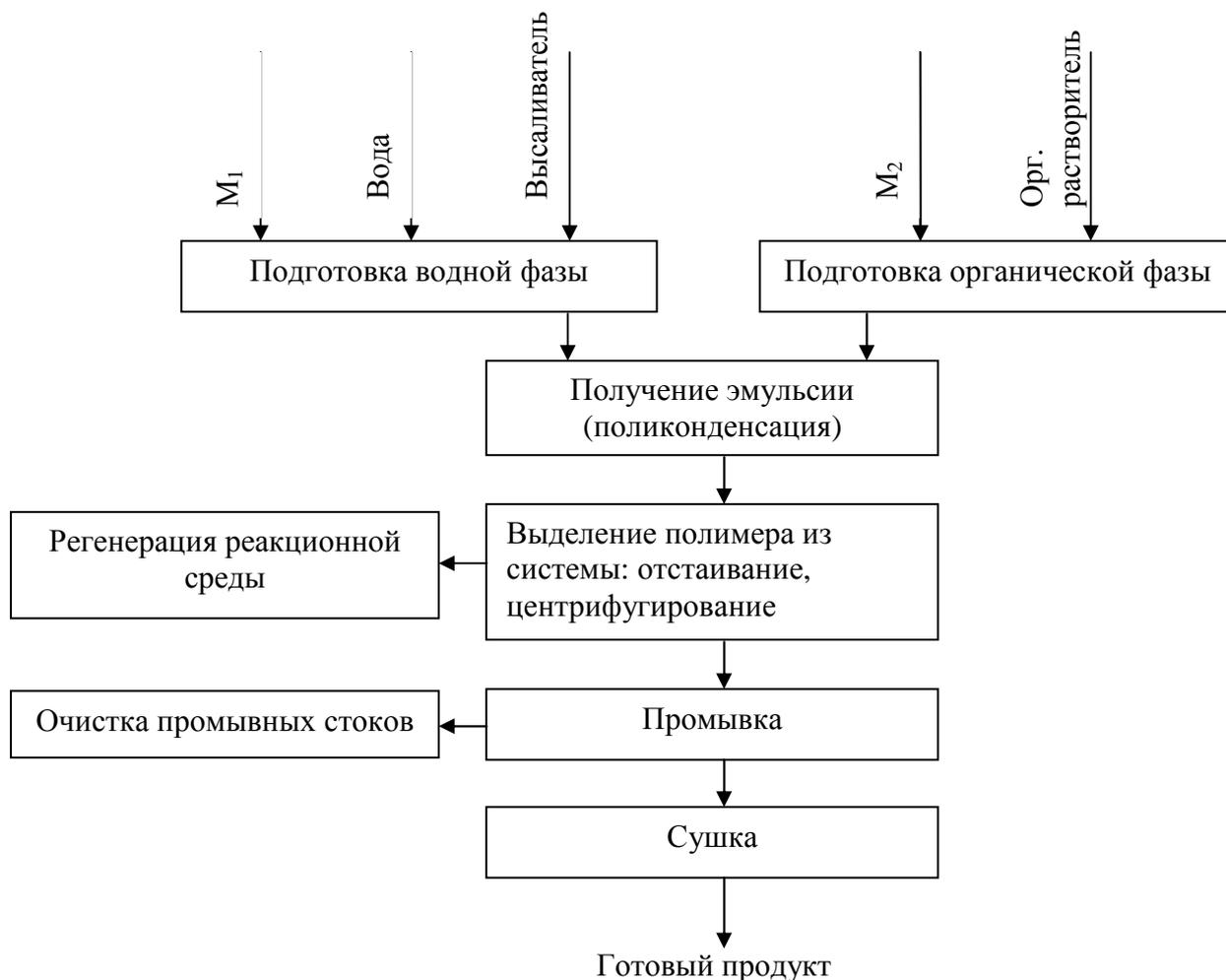
Повышение температуры отрицательно влияет на молекулярную массу полимера. Это обусловлено значительным увеличением относительной скорости гидролиза (побочный процесс) при повышении температуры. Побочные процессы (реакции) при низких температурах идут медленнее основного процесса, часто вследствие различий в энергии активации. Основной процесс имеет, как правило, более низкую энергию активации. Вода менее

активный нуклеофил, чем амин (в силу их разной основности, амин более сильное основание, чем вода), в силу чего энергия активации этих реакций разная ($E_{\text{гидролиза}} > E_{\text{амиолиза}}$). А это значит, что влияние температуры на них отразится по-разному. С повышением температуры скорость образования побочных продуктов гидролиза будет резко возрастать и количество этих продуктов (гидролиза) может обогнать количество основного (в данном случае амида).

5.3.4. Технологические особенности эмульсионной поликонденсации

Для осуществления эмульсионной поликонденсации используется ряд технологических операций, совокупность которых можно отразить в виде структурной схемы.

Блок-схема процесса эмульсионной поликонденсации (дихлорангидридов с диаминами, дихлорангидридов с дифенолами):



M_1 – диамин, $K_p \gg 1$ (фенилендиамины, бициклические диамины, ароматические тетрамины для синтеза полиамидов).

M_1 – бисфенолы, $K_p \gg 1$ – для синтеза полиэфиров.

Высаливатель – NaOH, Na_2CO_3 , $NaHCO_3$.

M_2 – дихлорангидриды карбоновых кислот.

M_2 – фосген (для синтеза полиэфиров)

Технологические особенности эмульсионной поликонденсации обусловлены ее двойственной природой: с одной стороны - это процесс поликонденсации в гетерогенных системах, с другой - протекание процесса как бы в растворе, т.е. каплю органической фазы эмульсии можно рассматривать как аналог колбы (реактора).

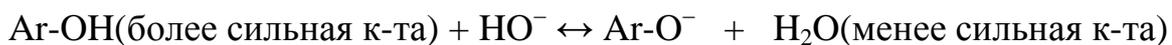
В каждой из фаз эмульсионной системы создаются благоприятные условия для оптимального протекания каждой реакции, составляющей процесс поликонденсации: в органической - основная реакция образования полимера, а в водной - нейтрализация выделяющегося галогеноводорода. Благодаря этому, процесс поликонденсации в такой двухфазной системе протекает особенно успешно.

Эмульсионная поликонденсация позволяет создать наиболее благоприятные условия для проведения сложных процессов поликонденсации, когда проведение какой-либо стадии требует своих оптимальных условий.

Так, при полиамидировании саму поликонденсацию следует проводить в органических средах во избежание гидролиза мономеров, а нейтрализацию выделившегося галогеноводорода в воде. При эмульсионной поликонденсации это можно провести в едином реакционном объеме.

При полиэтерификации водно-щелочная фаза необходима для создания реакционноспособных фенолят ионов. Фенолы – слабые кислоты ($pK_a = 10$), но более сильные, чем вода, поэтому они под действием водных растворов щелочей превращаются в соли (феноляты). В фенолят-анионе на кислороде отрицательный заряд увеличивается и, как следствие этого, активность

депротонированных форм фенолов в реакциях нуклеофильного замещения резко возрастает.



Органическая фаза необходима для поликонденсации и её завершения в связи с нерастворимостью полимера в воде и его подверженностью гидролизу.

Характерной особенностью эмульсионной поликонденсации является необходимость энергичного перемешивания компонентов системы в процессе синтеза. Это следует учитывать при выборе или конструировании реакторов для проведения процесса.

Поскольку большое влияние на молекулярную массу полимеров оказывает соотношение мономеров, важное значение приобретает вопрос о дозирующих устройствах. Технически это решается не всегда просто. Например, можно использовать двухстадийную загрузку галогенангидрида: основное количество 95...97 % вводится вместе с первым мономером, а остальное (5...10 %) - постепенно, медленно. Этот прием получил название поликонденсации с подпиткой. При осуществлении такого приема следует помнить, что избыточный (сверх эквимольного) мономер не будет вступать в реакцию и будет, соответственно, загрязнять сточные воды.

Поликонденсация в эмульсии может сопровождаться выпадением образующегося полимера в осадок. Поэтому важно правильно выбрать момент для введения второй порции хлорангидрида.

Разделение реакционной системы после синтеза осуществляется отстаиванием или центрифугированием.

5.3.5. Достоинства и недостатки эмульсионной поликонденсации

Эмульсионная поликонденсация имеет *ряд достоинств* по сравнению с поликонденсацией в растворе. Основные из них следующие:

1. Возможность сравнительно легко получать высокомолекулярные полимеры различного строения.
2. Проведение процесса при комнатных температурах, атмосферном

давлении.

3. Процесс протекает в присутствии более доступных растворителей.

4. Применяемый органический растворитель может быть разделен на две части. Одна часть, предназначенная для растворения галогенангидрида, должна быть тщательно очищена и высушена. Вторая часть, предназначенная для создания оптимального соотношения между фазами, вводится в водную фазу и не требует обезвоживания. Поэтому тщательной регенерации подвергается лишь часть органического растворителя.

5. При эмульсионном полиамидировании в качестве мономеров можно использовать хлоргидраты ароматических диаминов (соли диаминов), отличающиеся стабильностью при хранении.

6. Хорошие условия для отвода тепла реакции и для процессов массообмена, получение маловязких текучих реакционных масс, которые можно перекачивать обычными способами (например, центробежными насосами). При поликонденсации в растворе реакционная масса часто получается столь вязкой, что ее извлечение из реактора бывает затруднительным.

Недостатки эмульсионного способа осуществления поликонденсации совпадают с таковыми для поликонденсации в растворе.

1. Использование дополнительных компонентов (растворителя, акцептора, дисперсионной среды и др.), необходимость введения ряда дополнительных операций, выделение полимера и др.

Выделение полимера требует проведения таких операций, как фильтрация порошка полимера, его промывка, сушка и т.д. И, наконец, операция регенерации растворителя и водной фазы. Возврат растворителя в технологический рецикл. От успешного проведения именно этой операции зависит рентабельность промышленного процесса поликонденсации в эмульсии.

2. Малая производительность оборудования, обусловленная использованием мономеров в сравнительно малых концентрациях. Большой

объём реактора приходится на растворитель и дисперсионную среду. Увеличение же концентрации приводит к уменьшению молекулярной массы и возникают затруднения при перемешивании достаточно вязких сред.

В настоящем курсе рассмотрен один из вариантов осуществления эмульсионной поликонденсации. Наряду с ним существуют и другие, а именно: с использованием двух несмешивающихся жидкостей (в этом случае поликонденсация идет без высаливателей); с использованием традиционных эмульгаторов (поверхностно-активных веществ: катионного, анионного или нейтрального характера ПАВ).

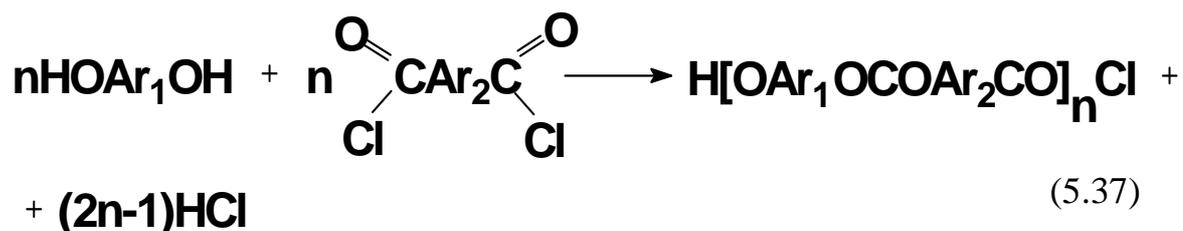
Кроме того, известны примеры проведения обратимых процессов поликонденсации по эмульсионному варианту.

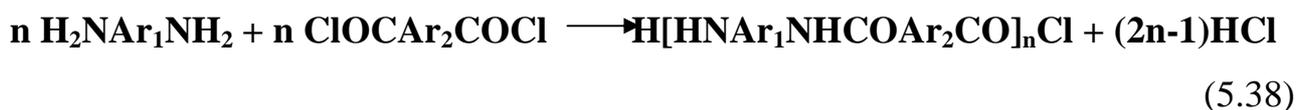
5.4. Межфазная поликонденсация

Под межфазной поликонденсацией понимается поликонденсация в системах двух несмешивающихся жидкостей или жидкости и газа. В этом случае процесс носит не объемный, а поверхностный характер: реакционная зона локализована на границе раздела фаз или вблизи нее.

5.4.1. Физико-химические основы межфазной поликонденсации

Межфазная поликонденсация - это гетерогенный необратимый процесс, скорость которого лимитируется скоростью диффузии реагентов в межфазную зону. Этот метод наиболее широко применяется для синтеза полиэфиров и полиамидов из хлорангидридов дикарбоновых кислот и диолов или диаминов соответственно:





Поликонденсация на границе раздела двух несмешивающихся жидкостей изучена наиболее подробно. В этом случае исходные реагенты растворяют в выбранных растворителях отдельно, затем растворы сливают. При этом на границе раздела между ними моментально образуется полимер.

В качестве одной из фаз системы обычно используется вода. Ее предпочтительный выбор обусловлен следующими причинами:

- она обеспечивает наиболее высокие скорости взаимодействия мономеров (например, процесс полиамидирования ускоряется до 1000 раз);
- обеспечивает интенсивный отвод выделяющегося галогеноводорода;
- представляет большие возможности для выбора органической фазы.

Мономер, растворенный в воде, должен иметь коэффициент распределения ($K_p = C_{\text{орг}}/C_{\text{вод}}$) меньше единицы. В этом случае реакция образования полимера не может протекать в объеме всей органической фазы системы.

Недостатком воды, как одной из фаз межфазной системы, является ее химическая активность по отношению к галогенангидридам.

В качестве второй, органической фазы обычно применяют различные углеводороды: октан, бензол, ксилол и др. От выбора органической фазы зависит распределение исходных веществ между фазами, их диффузия из фазы в фазу, набухание, проницаемость образующегося слоя полимера на границе раздела фаз и ряд других факторов, влияющих на процесс. Учесть все эти факторы весьма сложно, поэтому вопрос о выборе оптимального растворителя обычно решается опытным путем. При этом следует обратить внимание на химическую инертность органического растворителя по отношению к растворяемому в нем исходному мономеру, как правило, это галогенангидрид, на наличие примесей в растворителе, на его растворяющую способность.

Наиболее часто используемые растворители и соответствующие им

значения коэффициентов распределения $K_p = \frac{C_{орг.}}{C_{H_2O}}$ для *n*-фенилендиамин

приведены ниже:

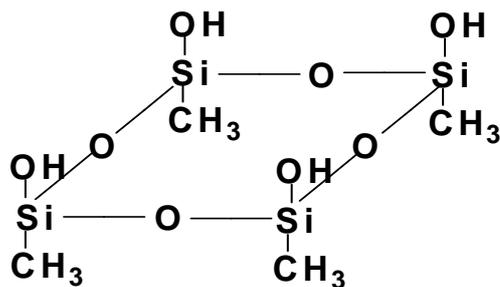
Таблица 6

K_p	Органическая фаза
0	Октан
0,14	Бензол
0,30	Четыреххлористый углерод
0,43	Хлороформ
0,61	Метиленхлорид
0,78	Дибутиловый эфир

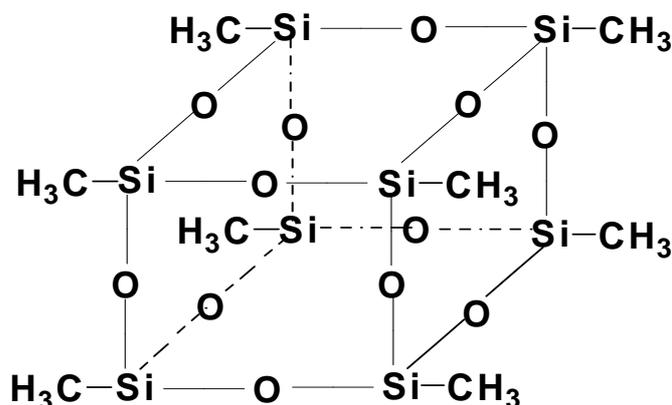
Для проведения межфазного синтеза необходимы также акцепторы галогеноводорода (обычно используют различные неорганические основания) и поверхностно-активные вещества (эмульгаторы).

Различают две разновидности межфазной поликонденсации: 1) процесс протекает в слое реакционной фазы; 2) процесс протекает собственно на границе раздела фаз. При поликонденсации в слое реакционной фазы скорость процесса в нем значительно превышает скорость диффузии мономеров внутри фазы $D^* \ll k[M]$, а диффузия одного из мономеров в реакционную массу замедлена. Первое условие достигается использованием высокорекционноспособных мономеров (*k*- большое), второе - использованием систем с малыми значениями K_p (что определяет небольшой коэффициент диффузии *D*).

При поликонденсации собственно на границе раздела скорость реакции в одной из фаз очень велика, а коэффициент распределения мономера, находящегося в неактивной фазе, равен нулю: $K_p = 0$. При поликонденсации собственно на границе раздела слой реакционной зоны настолько тонок, что не может считаться объемным, поэтому большое значение приобретают

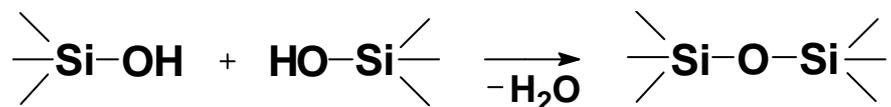


Цис-тетрагидрокситетраметилциклотетрасилоксан (I)



Октаметилциклосилсесквиоксан (II)

Преимущественному образованию соединения I способствует поверхностная ориентация гидрофильных (ОН-группы) и гидрофобных (СН₃-группы) фрагментов. Необычность этого процесса состоит еще и в том, что вторым реагентом здесь является жидкая среда – вода.



Контакт мономеров при поликонденсации осуществляется путем барботажа газообразного мономера через водный раствор второго мономера. Например, при получении поликарбонатов через водный раствор дифенилолпропана. При этом полимер образуется сразу, обволакивая пленкой пузырек газа, проходящего через слой жидкости. При выходе пузырька газообразного реагента из жидкости пленка рвется. Если полимер получается низкомолекулярным или неспособным образовывать эластичные пленки, он переходит с поверхности газового пузырька в объем жидкой фазы ранее, чем

последний выйдет из жидкости.

Получение высокомолекулярного полимера возможно при создании оптимальных условий его осуществления.

1. Влияние растворителя

Следует учитывать полярность растворителя, его способность растворять газообразный мономер, низкомолекулярные продукты реакции и образующийся полимер. Установлено, что вода является очень удобной средой для проведения поликонденсации в системе жидкость-газ.

2. Мономеры

Для мономеров, участвующих в реакции поликонденсации на границе жидкость-газ, существуют следующие требования:

- мономеры должны быть высокорекреационноспособными;
- газообразные мономеры должны плохо растворяться в водной фазе;
- газообразные мономеры должны иметь значительное давление пара при температуре реакции.

Это обусловлено следующими факторами. Концентрация вещества в газообразном состоянии намного меньше, чем в конденсированном. Скорость реакции на поверхности жидкой фазы пропорциональна концентрации мономеров в фазах, а концентрация газообразного вещества пропорциональна его давлению. С увеличением растворимости высокоактивных веществ в водной фазе возрастает скорость их гидролиза.

3. Влияние глубины превращения

Зависимость молекулярной массы полимера от глубины превращения мономеров существенно отличается от таковых для поликонденсации в расплаве и растворе. Даже при малом выходе (до 40 %) полимер можно получить с высокой молекулярной массой. Это является свидетельством необъемного характера процесса.

4. Влияние температуры

Повышение температуры приводит как к увеличению выхода, так и молекулярной массы образующегося полимера. Это обусловлено следующими

причинами: с повышением температуры понижается растворимость газообразного мономера в водной фазе, а значит, уменьшается гидролиз хлорангидридных групп, увеличивается время существования растущей полимерной цепи в метастабильном состоянии, что способствует ее росту.

5. Влияние соотношения мономеров и их концентрации

Соотношение мономеров при данном способе проведения реакции поликонденсации не является постоянным даже при непрерывном введении газообразного мономера, очевидно, вследствие гетерогенности системы.

Зависимость молекулярной массы и выхода полимера от концентрации мономеров имеет экстремальный характер. Особенностью данной зависимости по сравнению с другими методами поликонденсации является то, что максимум молекулярной массы и выхода достигается при концентрации мономера-1 в воде в 30-80 раз превосходящей концентрацию мономера-2 в газовой фазе.

6. Влияние давления газообразного мономера

На молекулярную массу и выход полимера оказывает влияние лишь парциальное давление (аналог концентрации) газообразного мономера: абсолютное давление в системе не играет роли. При этом данная зависимость имеет экстремальный характер.

Это приводит к заключению, что диффузия газообразного реагента из объема газовой фазы не является лимитирующей стадией процесса поликонденсации в системах жидкость-газ.

5.4.3. Влияние основных факторов на характеристики полимера при поликонденсации в системах жидкость-жидкость

Эти системы являются более сложными, чем системы жидкость-газ, поскольку в них не исключена возможность протекания реакции как на границе раздела, так и в части объемов фаз.

Для локализации места реакции вблизи поверхности раздела фаз скорости реакции образования макромолекул должны быть большими, а процессы массопереноса в зону реакции мономеров должны быть медленными

(см. схему на рис. 21).

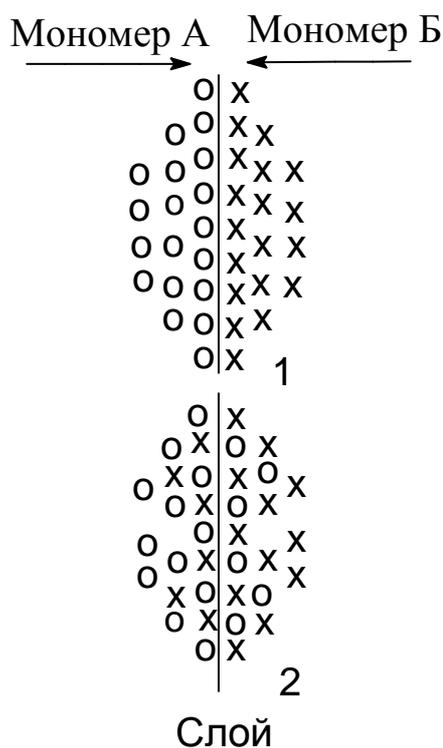


Рис.21. Схема поликонденсации

во встречных потоках

мономеров:

1 – до начала реакции;

2 – после завершения реакции

Типичным примером поликонденсации с очень высокими константами скорости является взаимодействие алифатических диаминов с дихлорангидридами дикарбоновых кислот. Константы скоростей таких реакций имеют величины порядка 10^4 - 10^5 л/моль·с, они сильно экзотермичны (до 250...300 кДж/моль) и имеют низкие энергии активации (от 4,2 до 42 кДж/моль).

Малая скорость массопереноса в реакционную зону реализуется, во-первых, в тех случаях, когда полимер образует пленку, затрудняющую переход следующих порций мономера в реакционную фазу. Во-вторых, процесс массопереноса замедляется при малом коэффициенте распределения ($K_p = C_{орг}/C_{вод}$) мономеров между реакционной и нереакционной фазами.

Отметим влияние факторов, являющихся специфическими по сравнению с другими методами.

1. Влияние температуры

Это влияние весьма неоднозначно. Чаще повышение температуры приводит к уменьшению выхода и молекулярной массы полимера в связи с возрастанием доли побочных процессов. Однако в тех случаях, когда с повышением температуры возрастает набухаемость полимера в органической фазе (что определяется «качеством» растворителя) и этот фактор оказывается преобладающим, возможно и увеличение молекулярной массы полимера.

2. Влияние pH водной фазы

Зависимость молекулярной массы полимеров при межфазном синтезе от pH среды определяется кривой с максимумом, лежащим либо в кислой, либо в щелочной среде.

Например, для ароматических полиамидов максимум смещен в область кислых сред. Это объясняется тем, что реакция роста цепи может заметно ускоряться благодаря присутствию в системе протонов.

Таким образом, добавление щелочи в водную фазу для связывания выделяющегося галогеноводорода, обычно применяемое при синтезе, не является в данном случае необходимым условием получения высокомолекулярного полимера. Однако данная зависимость характерна только для случая использования ароматических диаминов.

3. Интенсивность перемешивания

Процесс межфазной поликонденсации может быть осуществлен как в статическом, так и в динамическом режиме. Статический режим используется в научных и демонстрационных целях. При проведении процесса в динамическом режиме повышается выход полимера вследствие увеличения площади контакта фаз. При этом выход полимера прямо пропорционален интенсивности перемешивания.

4. Поверхностное натяжение на границе раздела фаз

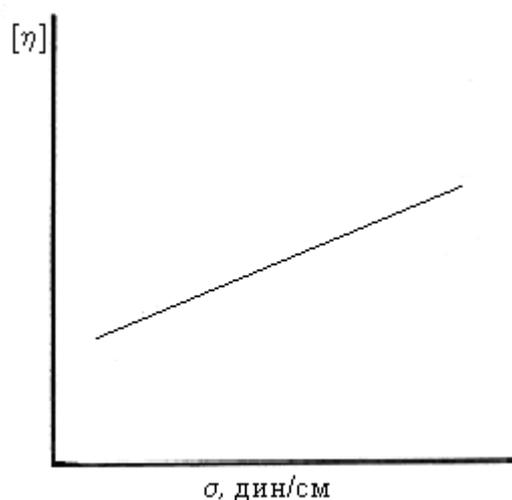


Рис.22. Зависимость
характеристической вязкости
полиамида от поверхностного
натяжения на границе раздела фаз при
межфазной поликонденсации

Влияние поверхностного натяжения особенно проявляется при проведении процесса в динамическом режиме. Поверхностное натяжение влияет на структуру и свойства образующейся на границе раздела полимерной пленки, а также создает условия для направленных (встречных) потоков реагентов.

Как правило, с увеличением поверхностного натяжения возрастает молекулярная масса полимера (рис.22), и наоборот, введение эмульгаторов, т.е. снижение поверхностного натяжения, сопровождается увеличением выхода полимера.

5. Соотношение мономеров



Рис. 23. Влияние соотношения
исходных мономеров (в объемах фаз)
на молекулярную массу полимера при
межфазной поликонденсации

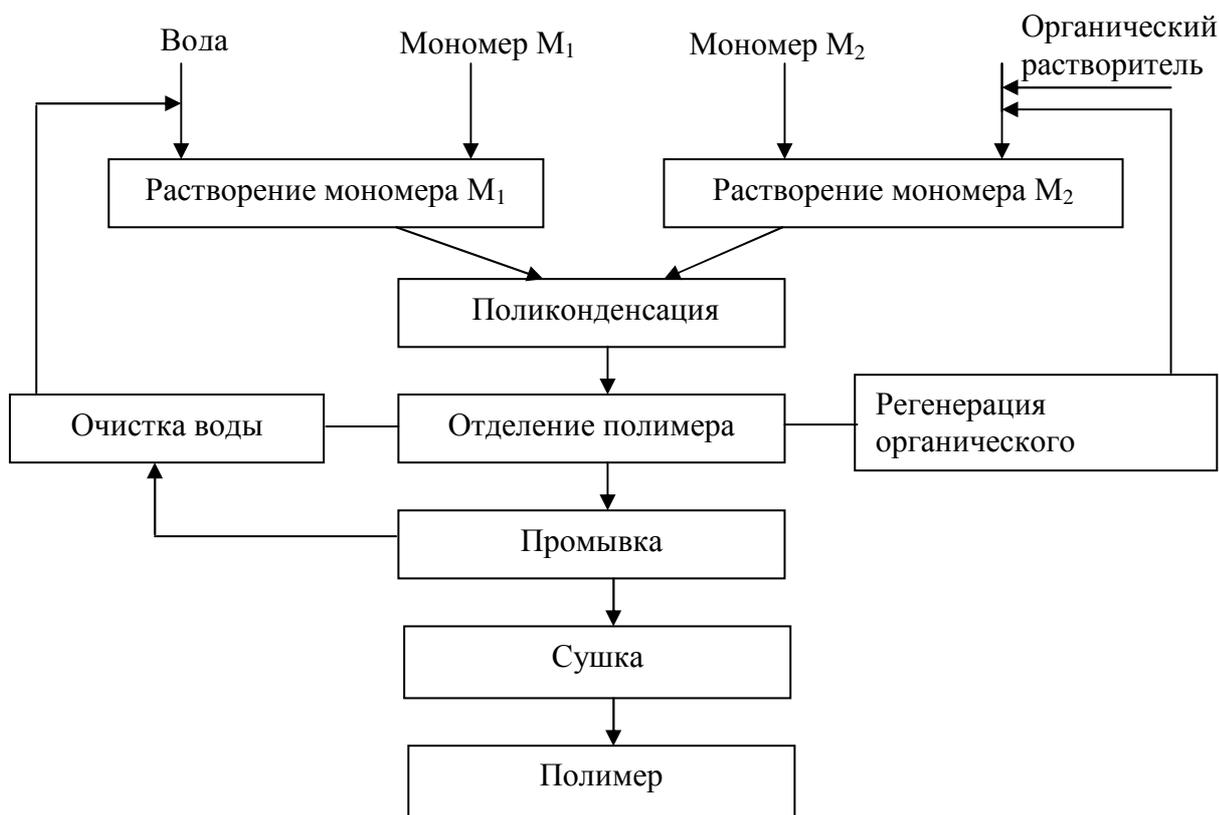
При гетерополиконденсации в системах жидкость-жидкость соотношение мономеров можно изменять двумя способами: изменяя концентрации мономеров в фазах при их постоянных объемах или изменяя объемы фаз при постоянной концентрации в них мономеров.

При варьировании соотношения мономеров путем изменения объемов фаз молекулярная масса образующегося полимера не изменяется (рис.23), что свидетельствует о том, что процесс протекает на поверхности.

5.4.4. Технологические особенности межфазной поликонденсации

Способ межфазной поликонденсации достаточно универсален: им можно получить многие классы полимеров: полиамиды, полимочевины, полиуретаны, полиэфиры, разнообразные сополимеры и т.д.

Технология получения полимеров при этом очень проста. Принципиальная блок-схема процесса межфазной поликонденсации может быть представлена следующим образом:



Мономеры предварительно растворяют в соответствующих растворителях, а затем смешивают полученные растворы.

При проведении межфазной поликонденсации в промышленном масштабе возникают следующие трудности:

1) проблема обеспечения интенсивного смешения растворов реагентов в условиях, исключающих налипание образующегося полимера на внутренней части реактора;

2) организация максимального возврата реакционных сред после регенерации.

Для проведения межфазной поликонденсации можно применять обыкновенный реактор с мешалкой, который используют как в периодическом, так и в непрерывном режиме. Перемешивание в таких аппаратах может быть затруднено набуханием образовавшегося полимера и его налипанием на выступающие части аппарата. Особенно затруднено перемешивание реакционной массы при высоких концентрациях мономеров. Снижение же концентрации мономеров резко снижает производительность оборудования.

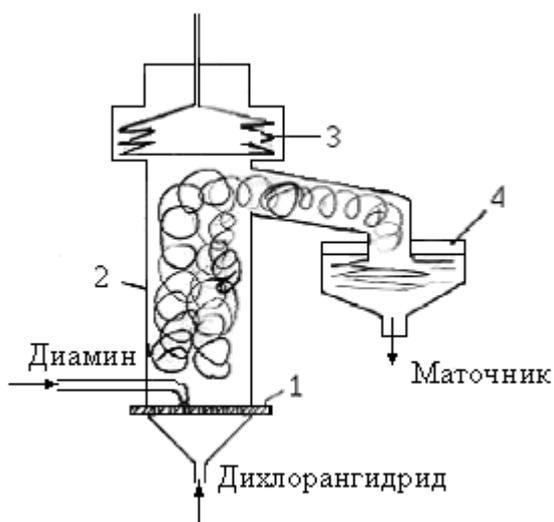


Рис. 24. Принципиальная схема поликонденсации на границе раздела жидкость–газ в пенном режиме:

- 1 – решетка;
- 2 – реактор;
- 3 – пеногаситель;
- 4 – сборник продукта

Чаще используются аппараты с самоочищающимися стенками.

Для поликонденсации в системах жидкость-газ наряду с барботажным вариантом было предложено осуществление процесса в пенном режиме (рис.24). В этом случае газообразный дихлорангидрид в смеси с газом-носителем, например, с воздухом или иным газом, непрерывно подается в подрешеточное пространство пенного аппарата.

На решетку аппарата также непрерывно подается водный раствор

диамина с акцептором. При встрече этих потоков на решетке аппарата происходит образование полимера, после чего он поступает в сборник. Особенностью процесса является применение таких скоростей подачи газового компонента, которые бы исключали проникновение водного раствора через решетку и обеспечили пенный режим. Пенный режим характеризуется весьма интенсивными процессами тепло- и массопередачи и поэтому является весьма эффективным.

Стадия высаждения полимера из реакционной смеси при межфазной поликонденсации, как правило, отсутствует, поскольку в большинстве случаев полимер самопроизвольно выделяется по ходу реакции. Однако в производстве поликарбонатов полимер растворяют, а затем высаживают осадителем, получая таким образом порошок, идущий на грануляцию.

Операция выделения полимера из реакционной смеси после синтеза может иметь множество вариантов в зависимости от свойств смеси. Однако независимо от конкретного решения этой операции после ее проведения полимер необходимо отмыть от оставшихся примесей: солей, следов растворителя.

Важной стадией технологического процесса является регенерация растворителя и возврат его в процесс. Например, в производстве поликарбоната на 1 т продукта образуется 1 т насыщенного раствора поваренной соли и 2 т загрязненных сточных вод. Утилизация этих отходов составляет около 30 % стоимости основного производства, а затраты энергии - до 40 % затрат на весь технологический процесс. Таким образом, рентабельность и целесообразность создания межфазного процесса определяется, прежде всего, оптимальной технологией вспомогательных операций.

Весьма заманчивым и перспективным является вопрос о возможности получения поликонденсацией на границе раздела фаз различных готовых материалов: волокон, пленок и т.д. Пленки и волокна, получаемые непосредственно на границе раздела фаз, имеют низкие физико-механические показатели. Это связано с наличием в них больших макродефектов (пустоты,

полости), появление которых связано с неравновесным характером образования структуры, обусловленным весьма высокими скоростями процесса синтеза.

В настоящее время представляет интерес получение непосредственно в процессе поликонденсации фибридов, мембран и микрокапсул, от которых не требуется высокая механическая прочность.

Фибриды – это полимерные полупродукты, которые используются главным образом в производстве синтетической бумаги. Наиболее распространенный метод их получения заключается в проведении межфазного синтеза в гидродинамическом поле определенного характера. При этом образуются частички полимера удлиненной формы.

Наиболее распространенный метод получения фибридов заключается в осаждении полимера из концентрированных растворов, вводимых в осадительную ванну, в которой создается гидродинамическое поле определенного характера. При взаимодействии потоков раствора и осадителя одновременно происходит дробление струй раствора на фрагменты преимущественно вытянутой формы и выделение из них твердого полимера в виде волокнообразных частиц довольно разнообразной конфигурации. Используемые для этого специальные устройства называются фибризаторами. Обычно фибриды имеют поперечные размеры порядка нескольких микрон: в длину от долей миллиметра до нескольких миллиметров. Такой материал способен образовывать листовидные или бумагоподобные структуры.

Термостойкая бумага из ароматических полиамидов не плавится и не поддерживает горение, имеет высокую механическую прочность, что позволяет активно использовать ее в электротехнической промышленности. Такая бумага обладает хорошими электроизоляционными свойствами, продолжительность ее эксплуатации при 230 °С составляет около 10 лет.

Микрокапсулы - защитные полимерные покрытия, легко разрушающиеся при механическом воздействии. Они предназначены для временной изоляции, хранения какого-либо вещества.

Мембраны - полупроницаемые материалы пленочного типа,

предназначенные для разделения жидких и газообразных сред.

Для мембран из ароматических полиамидов отмечается чрезвычайно широкий набор веществ, которые можно выделять из водных растворов фильтрацией. Такие мембраны отличаются высокой селективностью при разделении смесей газов, а также повышенной химической стойкостью, высокой термостойкостью, что особенно важно при фильтрации или разделении горячих газов. Эти мембраны рекомендуют для получения сверхчистой воды для нужд электронной, фармацевтической и химической промышленности.

Достоинства и недостатки межфазной поликонденсации

Основными достоинствами межфазной поликонденсации являются следующие:

- 1) возможность проведения процесса при комнатных температурах, то есть мягкие условия синтеза;
- 2) высокие скорости образования полимера;
- 3) иногда простота аппаратного оформления процесса;
- 4) менее жесткие требования к соотношению исходных компонентов, то есть менее точное дозирование.

Ранее считалось, что при поликонденсации на границе раздела фаз можно применять мономеры и растворители не очень высокой степени чистоты. Однако это не так. Мономеры все-таки должны быть достаточно чистыми, поскольку монофункциональные примеси сильно влияют на молекулярную массу полимера. Органический растворитель тоже должен быть достаточно чистым и осушенным, так как при применении влажного растворителя растворенный в нем мономер может дезактивироваться еще до реакции.

Отметим недостатки:

- 1) необходимость использования гидролитически неустойчивых дихлорангидридов дикарбоновых или сульфокислот (в частности, требуются жесткие условия хранения, защита от влаги);

2) наличие значительных объемов сточных вод и необходимость регенерации растворителей или их смесей.

В качестве некоторого итога рассмотренных методов поликонденсации приведем таблицу 7.

Таблица 7

Некоторые характеристики различных способов поликонденсации для синтеза полиамидов на основе диаминов и дихлорангидридов дикарбоновых кислот

Реакционные системы	Место протекания реакции	Характеристики процесса		
		K_p	β	$V_p/V_{\text{общ.}}$
Жидкость-газ	Поверхность раздела	0,01	40-50	0,1
Жидкость-жидкость (межфазная поликонденсация)	Некоторый объем органической фазы	0,01-1,0	5-7	0,1
Жидкость-жидкость (эмульсионная поликонденсация)	Полный объем органической фазы	10	1,0	0,5-0,9
Гомогенная система (поликонденсация в растворе)	Полный объем системы	–	1,0	1,0

Здесь K_p – коэффициент распределения диамина; β – отношение концентрации дихлорангидрида дикарбоновой кислоты и диамина, при которых достигается максимальная молекулярная масса полимера; $V_p/V_{\text{общ.}}$ – отношение объема реакционной зоны к общему объему системы.

5.5. Поликонденсация в твердой фазе

При проведении поликонденсации в твердой фазе мономер или олигомер (обычно в тонкоизмельченном виде) нагревают в течение

длительного времени при повышенных температурах, но ниже температуры плавления полимера, а иногда и мономера. Обычно это 150...400 °С. Процесс проводят в условиях благоприятных для удаления низкомолекулярных продуктов реакции и препятствующих окислению образующегося полимера.

Основной особенностью твердофазной поликонденсации, отличающей ее от других способов, является протекание процесса между очень малоподвижными реагентами. Поэтому необходимо обеспечить максимально возможную для данной системы подвижность реакционных центров.

Основным фактором, определяющим кинетику твердофазной поликонденсации, является температура, т.к. только при нагревании можно достичь необходимой подвижности реагента. Поэтому в данном случае важна удаленность температуры поликонденсации от температур плавления мономеров или образующегося полимера. Именно при высоких температурах амплитуды колебаний молекул реагентов становятся достаточными для сближения реакционных центров, что необходимо для химического превращения. С этой точки зрения твердофазная поликонденсация наиболее перспективна для получения термостойких полимеров, т.к. именно при их синтезе могут быть реально достигнуты высокие абсолютные температуры.

В зависимости от природы используемых реагентов и температуры процесса можно выделить следующие разновидности твердофазной поликонденсации:

1. Собственно поликонденсация в твердой фазе, т.е. поликонденсация при температурах ниже температуры плавления как полимера, так и мономеров. Так, поли-*n*-фенилентерефталамид получают при 400 °С из *n*-фенилендиамина и дихлорангидрида терефталевой кислоты (расчетная $T_{пл}$ поли-*n*-фенилентерефталамида находится в области 520...580 °С).

В этом случае на протяжении всего процесса подвижность всех реагирующих молекул ограничена.

2. Поликонденсация олигомеров в твердой фазе. Она протекает при температурах выше температуры плавления мономеров, но ниже температуры

размягчения полимера.

Такие ситуации возникают в тех случаях, когда образующийся полимер является высокоплавким или имеет высокую температуру размягчения.

В этом случае процесс протекает в две стадии. Вначале в расплаве или растворе получают сравнительно низкомолекулярные олигомеры, а затем их дальнейшую поликонденсацию проводят уже в твердой фазе.

Здесь структурные факторы, связанные со строением мономеров, не играют роли. Большое значение приобретают строение молекулы олигомера, особенности конформаций цепей и надмолекулярная структура.

Такие факторы, как глубина процесса, соотношение мономеров, температура и дисперсность частиц оказывают на скорость и молекулярную массу получаемого полимера то же влияние, что и при истинно твердофазной поликонденсации.

Однако в рассматриваемом случае возникает своеобразное противоречие: для ускорения синтеза следует повышать температуру, но при этом может происходить слипание частиц порошка. Во избежание этого предлагаются следующие приемы:

- 1) специальная обработка, например, органическими жидкостями;
- 2) интенсивная вибрация для предотвращения слипаемости на ранних стадиях;
- 3) использование добавок, таких как тальк или других мелкодисперсных порошков в количествах 0,1...10 % от массы полимера;
- 4) проведение реакции в токе инертного газа, который поддерживает порошок во взвешенном состоянии и удаляет низкомолекулярные продукты реакции.

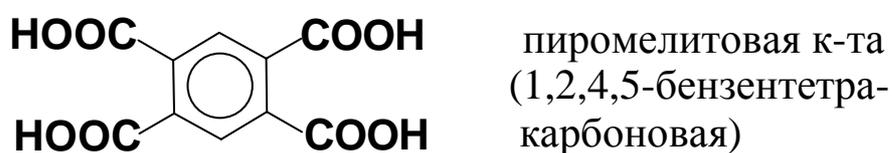
3. Трехмерная поликонденсация и полициклизация

Глубокие стадии трехмерной поликонденсации рассматриваются как разновидность твердофазной поликонденсации. В этом случае реакционноспособные концы макромолекул оказываются малоподвижными вследствие закрепления их в жесткой трехмерной полимерной сетке. Этот

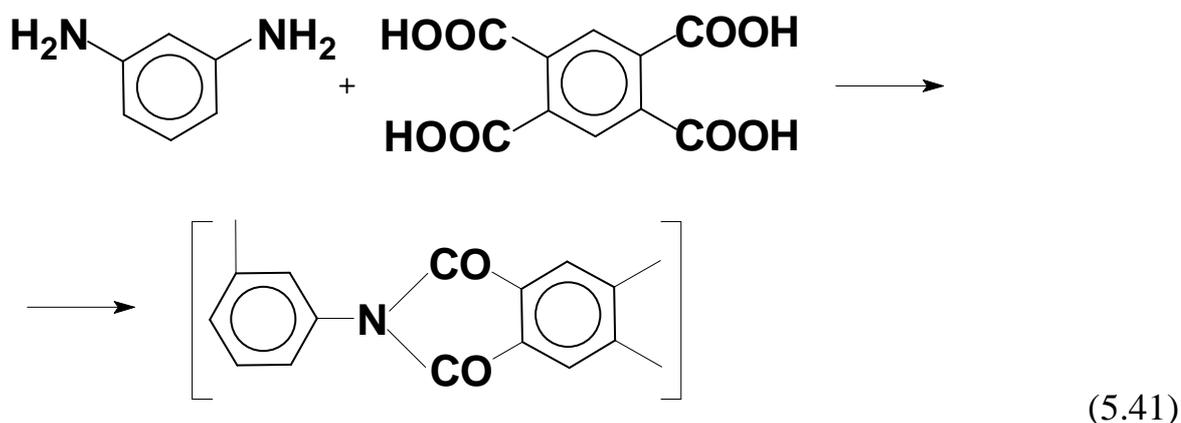
случай имеет некоторую специфику, поскольку малая подвижность функциональных групп обусловлена жесткостью полимерной сетки.

Это случай поликонденсации с малоподвижными реакционными центрами. Во-первых, это трехмерная поликонденсация на глубоких стадиях. В этом случае реакционные центры оказываются закрепленными в жесткой структуре трехмерного полимера. Поэтому поликонденсация с их участием протекает так, как если бы они принадлежали твердой фазе.

Во-вторых, это линейная полициклизация на глубоких стадиях. К этому типу поликонденсации относится поликонденсация тетрафункциональных мономеров со сдвоенными функциональными группами, например



Эти мономеры по законам классической поликонденсации должны образовывать трехмерные сетчатые полимеры, но вследствие близости функциональных групп вместо узлов сетки они образуют цикл, встроенный в цепь линейной макромолекулы:



Таким образом, процесс линейной полициклизации состоит из двух стадий: сначала получается линейный полимер с реакционноспособными группами, которые затем образуют цикл. Характер рассматриваемого процесса зависит от соотношения скоростей этих двух стадий и свойств полимера.

Полициклизация – очень перспективное направление синтеза полимеров, приводит к образованию полимеров циклоцепного строения. Такие полимеры

используются в ракетно- и авиастроении, микроэлектронике, космической технике и др. Они могут работать в экстремальных условиях эксплуатации при повышенных нагрузках, температурах и т.д.

4. Реакционное формование

В этом случае поликонденсация протекает в твердых или почти твердых смесях, которым придана форма будущего изделия.

Придание полимерному материалу формы изделия этим способом происходит еще до полного завершения процесса поликонденсации. При этом достигается большая эффективность формования, т.к. продукты неполной поликонденсации имеют меньшую вязкость и большую податливость формованию. Полученное на этой стадии изделие или материал подвергается дальнейшей тепловой обработке для увеличения молекулярной массы полимера. Таким образом, завершающая стадия процесса поликонденсации проходит в самом изделии.

Известно много примеров реакционного формования. Это получение волокон из силиконов, фенолформальдегидных смол, полиэфируретанов; пленок из полипиромелитимида, конструкционных изделий из неплавких и нерастворимых полимеров.

Так, из гексаметилендиизоцианата и тетраметиленгликоля взаимодействием при 172 °С в течение 10 мин получают полиуретановый олигомер, из расплава которого формируют первичные волокна. После осуществления второй стадии – пропускание через термокамеру с температурой 200...250 °С в течение 1 мин – прочность волокон за счет протекания дальнейших процессов поликонденсации возрастает в 8 раз.

5.5.1. Влияние основных факторов на характеристики полимера при твердофазной поликонденсации мономеров

Остановимся на наиболее характерных особенностях данного варианта осуществления поликонденсации.

1. Соотношение реагирующих функциональных групп и примеси монофункциональных соединений

Соотношение мономеров влияет на молекулярную массу образующегося полимера несколько иначе, чем при проведении поликонденсации в растворе и расплаве.

Напомним, что решающим фактором твердофазных процессов является амплитуда тепловых колебаний молекул реагентов R . Ее ориентировочная верхняя граница для сегментов макромолекул составляет 30 \AA . Очевидно, что каждая концевая функциональная группа может вступать в химическое взаимодействие только с теми группами, которые в начальный момент времени располагались вокруг нее в сфере радиуса $2R$. Поэтому, вероятно, соотношение исходных компонентов будет важно именно в пределах этой сферы. С этой точки зрения целесообразно использовать мономеры вида $a \sim b$.

Представляют интерес данные о влиянии примеси монофункциональных соединений на молекулярную массу полимера. Известно, что добавление уксусной кислоты снижает молекулярную массу полиамида при поликонденсации аминокислоты в твердой фазе. Однако тот же эффект наблюдается, например, при добавлении оксида титана. Очевидно, что понижение молекулярной массы при твердофазной поликонденсации в результате добавления третьего компонента происходит не только за счет дезактивации концевых групп, но и просто вследствие затруднения диффузии реакционных центров мономеров друг к другу.

2. Температура

На процесс оказывает влияние как абсолютное значение температуры, так и относительное, т.е. $T = |T_{\text{абс}} - T_{\text{пл}}|$ ($T_{\text{абс}}$ - температура процесса, $T_{\text{пл}}$ - температура плавления полимера). Чем меньше T и выше $T_{\text{абс}}$, тем выше скорость процесса и молекулярная масса полимера.

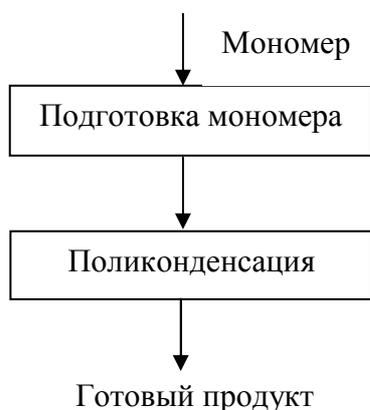
3. Дисперсность мономеров

Скорость реакции и молекулярная масса образующегося полимера увеличиваются при измельчении исходных мономеров. С уменьшением

размера частиц олигомеров существенно возрастает молекулярная масса полимера. Это можно объяснить улучшением условий процесса вследствие отвода низкомолекулярных продуктов или облегчением объемной диффузии мономеров за счет увеличения площади их контакта.

5.5.2. Технологические особенности твердофазной поликонденсации

В принципе, блок-схема твердофазной поликонденсации будет выглядеть следующим образом:



Мономер (оксикарбоновые или аминокрбоновые кислоты) подвергается тщательному измельчению.

Процесс поликонденсации в ряде случаев может быть осуществлен в типовом технологическом оборудовании: аппаратах с «кипящим» слоем, печах с перемешивающими устройствами барабанного типа. Однако в большинстве случаев для этого используют специально сконструированные аппараты.

Поликонденсация в твердой фазе привлекает внимание как технологов, так и исследователей. Это обусловлено ее следующими преимуществами:

- 1) почти полностью отсутствуют многие вспомогательные операции, например, регенерация растворителя;
- 2) малостадийность;
- 3) экологическая безопасность, т.к. не происходит загрязнения окружающей среды;
- 4) в ряде случаев достаточно простое аппаратное оформление;
- 5) возможно осуществление непрерывного режима.

Наряду с этими преимуществами есть и недостатки, главными из которых являются: 1) использование высоких температур; 2) большая продолжительность процесса. В связи с этим осложняется подбор необходимых

материалов и возникает проблема малопроизводительного процесса.

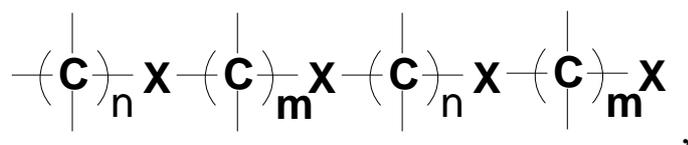
5.6. Особенности свойств поликонденсационных полимеров

Известно, что свойства полимеров полностью обусловлены строением их макромолекул и как будто бы не должны зависеть от метода их получения. Однако на практике полимеры, полученные различными способами поликонденсации, имеют свои особенности. Это связано с тем, что условия получения полимеров в ряде случаев могут определять детали строения полимерных цепей.

Общей особенностью строения многих полимеров, получаемых поликонденсацией, является наличие в полимерной цепи гетерогрупп, являющихся остатками функциональных групп мономеров, например,



или в общем виде:



где X – межзвенная связь.

Период чередования гетерогрупп по длине цепи макромолекулы в поликонденсационных полимерах колеблется от полного их отсутствия, например, в случае фенолформальдегидных полимеров до 10-15 углеродных атомов.

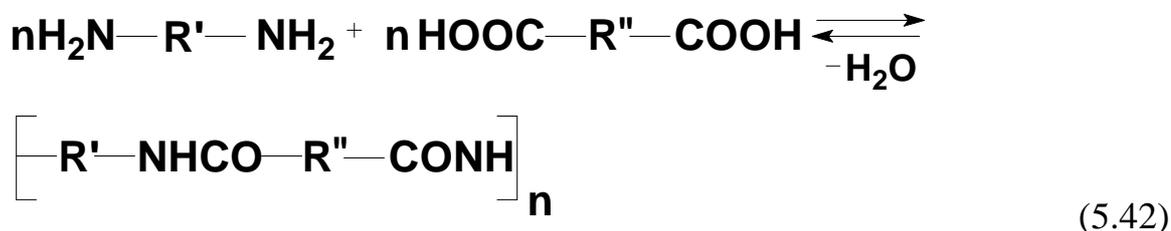
При получении полимеров методом полимеризации скелет макромолекул может состоять из углеродных атомов или гетерогрупп с относительно малым периодом чередования по длине цепи, например, полиформальдегид:



С указанной особенностью связаны термические, химические, а также некоторые физические свойства поликонденсационных полимеров.

5.7. Связь свойств полимеров со свойствами исходных мономеров

Установление связи между свойствами поликонденсационных полимеров и исходных мономеров является важной задачей, т.к. позволяет прогнозировать получение полимеров с заранее заданными свойствами. Эта связь может существовать, если образовавшаяся в ходе поликонденсации межзвенная связь содержит остатки функциональных групп исходных мономеров. Например, при образовании полиамидов поликонденсацией диаминов и дикислот свойства образовавшегося полиамида во многом определяются свойствами амидной связи, на которые влияют природа и свойства заместителей R' и R'', обрамляющих эту связь.



Это влияние, прежде всего, скажется на химические свойства полимеров: стойкость к гидролизу, окислению, термостойкость и др. Очевидно, что свойства образовавшегося полиамида будут во многом определяться свойствами исходных мономеров. Покажем это на примере.

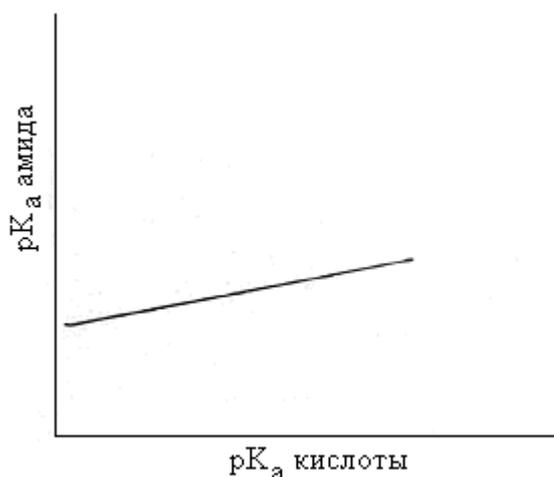


Рис. 25. Зависимость констант ионизации амидов от констант ионизации соответствующих кислот

На рис.25 показана зависимость основности амидов кислот общей формулы RCONH₂ от основности исходных кислот RCOOH. Хотя в амид входит лишь остаток кислоты RCO-, его кислотно-основные свойства зависят

от кислотности исходной кислоты.

Кроме того, эта зависимость имеет прямо пропорциональный характер. Очевидно, что корреляция должна наблюдаться не только между одинаковыми, но и разными свойствами полимера и мономера.

Была прослежена четкая связь между скоростью окислительной деструкции ароматических полиамидов и основностью исходных аминов: чем меньшую основность имел использованный для синтеза амин, тем более стойким к термоокислительной деструкции получался полиамид на его основе.

Влияние мономерных остатков R' и R'' на свойства полимеров может проявиться через конформационные характеристики макромолекул: сворачиваемость, способность к кристаллизации. Так, разветвленные полиамиды, содержащие мономерные остатки в полимерной цепи, имеют лучшую растворимость, большую прозрачность, чем строго линейные полиамиды.

Что касается корреляции между физическими свойствами полимеров и исходных мономеров, то такая связь в ряде случаев отмечалась, например, температура размягчения поликарбонатов находится в прямой зависимости от температуры плавления исходных бисфенолов. Однако были зафиксированы и различные аномалии.

5.8. Зависимость свойств полимеров от способа и условий поликонденсации

Способ и условия поликонденсации могут оказать влияние на свойства получаемых полимеров. Естественно, что основные свойства определяются природой данного полимера, обусловленной строением исходных мономеров. Однако некоторые особенности химического и физического строения цепи могут зависеть от способа и условий поликонденсации. Обычно особенности строения влияют на свойства полимеров не очень существенно, лишь в пределах сравнительно небольших отклонений от основного уровня свойств.

В ряде случаев таких отклонений бывает достаточно для того, чтобы

полимер, получаемый одним способом, в одних условиях, был пригоден для практического использования, а получаемый в других условиях - непригоден. Существуют две группы факторов, влияющих на изменение свойств полимеров в результате изменения условий синтеза: 1) изменение химического строения цепи; 2) изменение физической структуры полимера. Рассмотрим влияние каждого из этих факторов на свойства получаемых полимеров.

1. Изменение химического строения цепи

К элементам химического строения, которые могут изменяться при изменении условий синтеза гомополимеров, относятся:

- молекулярная масса;
- молекулярно-массовое распределение (ММР);
- количество и строение концевых групп;
- разветвленность макромолекул.

Основные физико-механические свойства полимерных изделий улучшаются с увеличением молекулярной массы. Однако при увеличении молекулярной массы полимера, как правило, затрудняется его переработка из-за высоких вязкостей расплавов и растворов. Поэтому на практике обычно применяют полимеры с оптимальной молекулярной массой, достаточно высокой для обеспечения необходимого комплекса свойств и в то же время не такой большой, чтобы существенно затруднить процессы переработки. Для получения полимера именно с такой оптимальной молекулярной массой приходится проводить процесс поликонденсации, используя как факторы, повышающие молекулярную массу, так и факторы, приводящие к ее уменьшению.

ММР весьма существенно влияет на физико-механические и другие свойства полимерных цепей. В настоящее время параметры ММР легли в основу множества исследований по созданию научных основ технологии. Это связано, во-первых, с появлением гельпроникающей хроматографии (ГПХ), позволившей значительно ускорить и упростить операции по измерению ММР и, во-вторых, с непрерывно возрастающими требованиями к качеству

полимерных материалов.

Согласно современным представлениям, для каждого конкретного случая необходимо применять полимеры с оптимальным именно для этого случая ММР. В этом плане поликонденсация располагает значительными возможностями, т.к. изменяя способ и условия поликонденсации, можно существенно изменять ММР полимера и, следовательно, его свойства.

Влияние природы и количества концевых групп на свойства полимеров изучено сравнительно мало. Особо существенного влияния концевых групп на свойства полимеров следует ожидать при сочетании неполярной полимерной цепи с полярными концевыми группами. Например, полиарилаты с различными концевыми группами характеризуются весьма отличными друг от друга значениями вязкости растворов (табл.8).

Таблица 8

Значения вязкости растворов полиарилатов с различными концевыми группами

Удельная вязкость 0,5 % раствора	Динамическая вязкость, Па·с	
	Образец с ONa-группами	Образец с OH-группами
0,34	0,15	0,04
0,66	49,0	0,30
0,77	132	0,62
0,86	244	0,90

Природа и количество концевых групп существенно могут сказаться, например, на гидрофильности (гидрофобности) полимера, его окрашиваемости, смачиваемости, адгезии полимерных покрытий и т.д.

Количество и природу концевых групп полимера можно изменять путем изменения условий синтеза, например, варьированием соотношения мономеров, добавлением специальных монофункциональных соединений.

Степень разветвленности также влияет на свойства полимера. Например,

увеличение разветвленности приводит к снижению термической и химической стойкости полимера. Разветвленность получающихся при поликонденсации макромолекул довольно трудно поддается регулированию, т.к. она зависит или от побочных реакций, или от наличия примесей полифункциональных мономеров.

2. Изменение физической структуры полимера

Способ и условия синтеза могут оказывать существенное влияние на физическую структуру образующегося полимера (аморфная или кристаллическая, сферолитная, глобулярная, фибриллярная).

При обратимых процессах поликонденсации, протекающих при высоких температурах с малыми скоростями, скорость структурных превращений в образующемся полимере значительно больше скорости химического взаимодействия. Поэтому при обратимых процессах физическая структура полимера практически определяется не условиями синтеза, а способом выделения его из реакционной среды: скоростью охлаждения расплава полимера, способом выделения полимера из раствора и др.

При необратимых процессах поликонденсации, когда скорости образования полимера могут быть как малыми, так и большими, структурные превращения и реакции, составляющие процесс поликонденсации, становятся конкурирующими. В этом случае структура образующегося полимера может быть как равновесной, так и неравновесной в зависимости от условий синтеза.

Наиболее существенно влияние условий синтеза на структуру, а значит, и свойства получающегося полимера следует ожидать при синтезе умеренно гибких (полужестких) полимеров. В случае очень жестких макромолекул на стадии выделения полимера не могут произойти какие-либо конформационные изменения. В случае очень гибких цепей эти конформационные изменения произойдут очень легко и быстро, и, следовательно, полимер будет иметь равновесную структуру в условиях осаждения. И только в случае полимеров с полужесткими макромолекулами, с одной стороны, конформационные изменения могут произойти, а с другой стороны, они могут быть заторможены

так, что не достигнут равновесного состояния.

6. МАКРОКИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССОВ СИНТЕЗА ПОЛИМЕРОВ

6.1. Иерархические уровни процессов синтеза полимеров

При изучении нашего курса мы записывали достаточно большое количество уравнений химических реакций синтеза полимеров и по механизму полимеризации и по механизму поликонденсации. При этом мы предполагаем взаимодействие молекул, хотя, безусловно, видеть их не можем. Это описание процессов синтеза полимеров является идеализированным, оно представляет собой молекулярный уровень. С другой стороны, осуществляя взаимодействие мономера или мономеров, мы можем видеть, как меняется реакционная система. Например, из жидкости с малой вязкостью образуется студнеобразная масса, или может выделяться твёрдая фаза, может выделяться тепло, фиксируемое приборами и т.д. Происходящие при этом изменения мы объясняем с позиций превращения молекул. Этот уровень является граничным с другой стороны. Очевидно, что есть и некоторые промежуточные между этими двумя уровнями рассмотрения и изучения системы.

Виктор Вячеславович Кафаров впервые сформулировал системный подход рассмотрения процессов синтеза полимеров на пяти иерархических уровнях (греч. *hieros*-священный и *arche*-власть, употребляется при расположении частей или элементов целого в порядке от высшего к низшему)

Итак, *первый уровень* – молекулярный или атомно-молекулярный.

Второй после него – это надмолекулярные структуры - глобулы, т.е. агрегаты близко расположенных макромолекул. Этот уровень ответственен за сегрегацию (лат. *segregation* - отделение), т.е. разделение потоков реагентов и т.д.

На *третьем уровне* учитываются явления, имеющие место при взаимодействии глобул со средой, в которой они существуют. Здесь рассматриваются процессы переноса массы, энергии и импульса через границы

раздела сегрегированных фаз и т.п.

На *четвёртом уровне* рассматриваются гидродинамические и др. явления в микрообъёме реактора, содержащем некоторый статистический ансамбль частиц (глобул). Например, для процессов суспензионной полимеризации появляется необходимость учёта явлений коалесценции-редиспергирования (лат. *coalesce* – слияние, лат. *re* – приставка обозначает повторение, обратное действие, лат. *dispergo* - измельчение) полимерно-мономерных частиц.

И, наконец, на последнем *пятом уровне* становится возможным учёт макроявлений, сопровождающих процесс образования полимеров в конкретном химическом реакторе с присущими ему геометрическими и гидродинамическими особенностями.

Иерархичность означает, что описание процессов на более низком уровне входит составной частью в описание более высокого и корректируется в нём.

Суммарная количественная характеристика химического процесса с учётом сопровождающих его физических явлений представляет собой предмет изучения особого раздела химической кинетики – макроскопической кинетики или *макрокинетики*. Последняя чисто химические процессы рассматривает во взаимосвязи и взаимозависимости с сопровождающими их процессами физического плана: массо- и теплопередачи, смешения и т.п., в том числе и с учётом особенностей реакционных аппаратов, в которых они осуществляются. Для синтеза полимеров такое описание является особенно важным из-за специфических свойств этих макромолекулярных соединений.

В некоторых курсах (физическая химия, химия ВМС, органическая химия) вы рассматривали процессы на молекулярном уровне, в других курсах (П и А, ОХТ, физика ВМС) вы рассматривали их на более высоких уровнях.

В данном разделе курса мы остановимся на тех физических процессах, которые сопровождают образование полимеров: выделение тепла и связанное с этим явление тепло-массообмена, изменение гидродинамической ситуации, повышение вязкости системы, т.е. мы отметим возможную степень использования данных по термодинамике, кинетике химических процессов,

тепло- и массопереносу при разработке и обслуживании реальных технологических процессов синтеза полимеров.

6.2. Термодинамика процессов синтеза полимеров

В предыдущих частях курса у нас показано принципиальное отличие процессов полимеризации и поликонденсации по механизму реакций. Термодинамику также целесообразно рассмотреть отдельно.

6.2.1. Полимеризация

Продолжительность процесса, степень конверсии мономера определяют производительность этого процесса. Иными словами, скорость реакций, выход продукта определяют его экономику. Всё это макроявления. Рассчитать эти макровеличины можно на основе термодинамических и кинетических законов. Термодинамика имеет дело с теплотами реакций и вообще с изменениями энергии в ходе реакции. Термодинамика определяет возможность, а кинетика-реальность осуществления процесса.

Какое же значение имеет знание термодинамики при синтезе полимеров?

Во-первых, данные о термодинамике отдельных стадий синтеза полимеров представляют собой научную основу для теплового расчёта аппаратуры и разработке энергосберегающих технологий.

В промышленности тепловой эффект полимеризации обычно выражают в кДж на 1 кг заполимеризованного мономера с учётом изменения агрегатного состояния в ходе процесса. Ориентировочные значения этих эффектов (кДж/кг) таковы: этилен-3900, пропилен -2480, формальдегид -2350, винилхлорид -1640, бутадиен -1300, изопрен - 966, стирол -670 -714. Эти значения столь существенны, что многотоннажные производства ПЭВД одновременно являются источником водяного пара высоких параметров.

Большинство процессов синтеза полимеров экзотермичны, т.е. тепло выделяется, и необходимо его отводить из зоны реакции, используя те или иные технические приёмы. Часто выделяющееся тепло используется для

нагрева исходной смеси.

Во-вторых, термодинамика изучает не только тепловые эффекты реакций, но и условия, при которых возможно протекание реакции в данном направлении. Возможность протекания химического процесса при данной температуре и давлении обусловлена значениями величин изменения энтальпии (ΔH) и энтропии (ΔS) процесса, определяющих изменение термодинамического потенциала (ΔG). Для подавляющего большинства процессов полимеризации $\Delta H < 0$ и $\Delta S < 0$. Из термодинамического условия осуществления реакции $\Delta G < 0$ появляется критическая или предельная температура, выше которой полимер не может быть получен:

$$T_{\text{пр}} = \frac{\Delta H}{\Delta S} \quad (6.1)$$

или для растворов: $T_{\text{пр}} = \Delta H / (\Delta S + R \ln [M])$,

где $[M]$ - концентрация мономера.

Выше предельной температуры равновесие в системе мономер – полимер сдвигается в сторону мономера $M \leftrightarrow P$, а полимер деполимеризуется. Иными словами, ниже $T_{\text{пр}}$ образование ВМС термодинамически возможно, выше $T_{\text{пр}}$ термодинамически более выгодна деполимеризация. Это важно помнить при проектировании стадии отмывки, отпарки, нейтрализации и т.д. Например, для полиформальдегида $T_{\text{пр}} = 100^{\circ}\text{C}$, поэтому изделия из него (волокна, нетканые материалы) не подвергают высокотемпературной стирке.

Варьируя условия синтеза, т.е. переводя реакцию в состояние ниже $T_{\text{пр}}$ и выше $T_{\text{пр}}$, можно тонко регулировать состав получаемых продуктов, например сополимеров.

В-третьих, известно, что повышение температуры реакции обычно приводит к её ускорению. Поэтому на практике, стремясь интенсифицировать процесс синтеза, повышают его температуру. При этом ограничения налагаются обычно:

- характером зависимости молекулярной массы от температуры;
- возможностью протекания деструктивных процессов;

- тепловым взрывом, т.е. нерегулируемым повышением температуры в реакторе, имеющим место из-за превышения скорости роста производства тепла вследствие химической реакции над приростом скорости его отвода (см. рис 5).

При расчёте максимальных скоростей, т.е. производительности синтеза как функции температуры реакции нужно помнить, что для обратимых процессов эта зависимость носит экстремальный характер (рис.26).

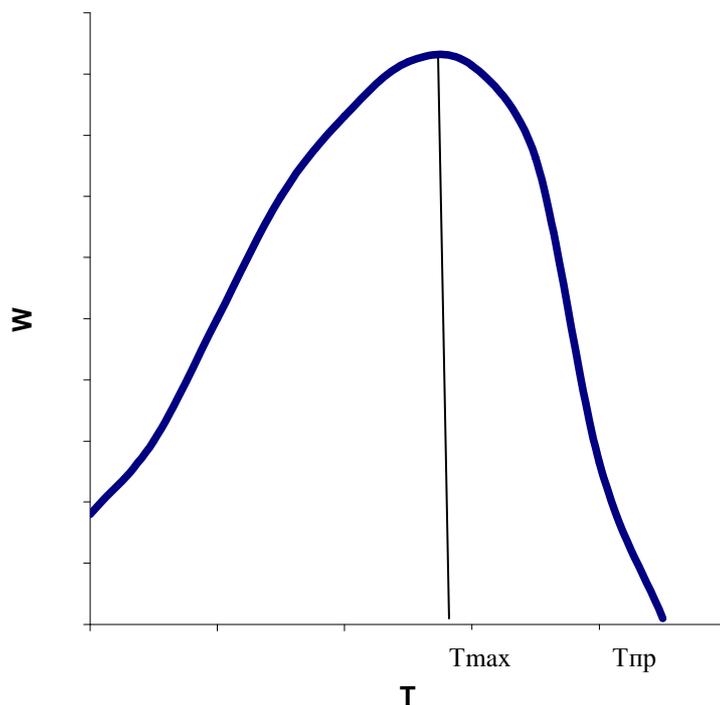


Рис. 26. Зависимость скорости от температуры для обратимых процессов

W- скорость полимеризации,

T – температура, $W=0$ при $T = T_{пр}$.

$$T_{\max} \sim \frac{\Delta H}{-R \ln \frac{A_o E_o}{A_n E_n}}, \quad (6.2)$$

E_o , E_n – энергии активации соответственно обратной и прямой реакций.

Из рисунка 26 следует, что существует температура, при которой

производительность будет максимальной, причём она связана с ΔH .

В-четвёртых, знание предельной температуры, вытекающей из основ термодинамики, чрезвычайно важно для управления процессами синтеза полимеров.

Любопытно, что возможность ограничений, связанных с приближением к предельной температуре полимеризации, стала ясна учёным и технологам только в конце 60-х годов 20-го века при исследовании ионной полимеризации гетероатомных соединений. Именно для этих соединений значения термодинамических констант оказались таковы, что равновесие при полимеризации наступало уже при комнатной температуре.

Почему же эти явления не привлекали внимания раньше? Дело в том, что для виниловых и диеновых мономеров, которые составляли основу промышленности синтетических полимеров вместе с поликонденсационными полимерами, предельная температура полимеризации при нормальных условиях равна 250...350⁰С. За исключением технологических процессов полимеризации стирола в массе и этилена при высоком давлении такие высокие температуры обычно не использовались в синтезе полимеров, т.к. при них уже начинается деструкция продуктов синтеза. Известно, что величина $T_{пр.}$ сильно зависит от строения молекул мономера и полимера, их агрегатного состояния. На величину предельной температуры могут значительно влиять и фазовые превращения.

Значение термодинамического потенциала μ кристаллического мономера меньше, чем аморфного. Поэтому с термодинамической точки зрения выгоднее полимеризовать аморфный мономер:

$$\mu_{\text{крист.}} < \mu_{\text{аморф.}}$$

При выборе растворителя для мономера предпочтение отдаётся «худшему» растворителю (μ в этом случае больше). Изменение μ системы при полимеризации комплексно-связанных мономеров можно записать следующим образом:

$$\Delta\mu = \Delta\mu_0 + \Delta\mu_{\text{к.п.}} - \Delta\mu_{\text{к.м.}}, \quad (6.3)$$

где $\Delta\mu_0$ - изменение химического потенциала при полимеризации в инертной среде;

$\Delta\mu_{к.п.}$, $\Delta\mu_{к.м.}$ - изменение химического потенциала соответственно полимера и мономера при комплексообразовании.

Для того чтобы равновесие сдвигалось в сторону образования полимера, $\Delta\mu_{к.м.}$ должно быть больше $\Delta\mu_{к.п.}$,т.е. комплекс с полимером должен быть прочнее, чем комплекс с мономером.

Возможно ли изменение предельной температуры полимеризации?

Повлиять на значение предельной температуры можно, изменяя давление в реакционной системе согласно уравнению Клаузиуса-Клапейрона:

$$\frac{dT_{пр}}{dP} = \frac{\Delta V}{\Delta H} T_{пр} = \frac{\Delta V}{\Delta S}, \quad (6.4)$$

где ΔV –изменение объёма системы.

Известно, что $\Delta V / \Delta H = 0,23 \sim 0,45$ мл/кДж

Однако при полимеризации в жидкой среде эта зависимость слабая: $T_{пр.}$ увеличивается на 13°C на каждые 100 МПа увеличения давления, поэтому практического значения она не имеет.

Значительно важнее для практики зависимость $T_{пр.}$ от концентрации мономера:

$$T_{пр.} = \Delta H / (\Delta S + R \ln [M])$$

или обратная зависимость:

$$1/T_{пр} = \frac{\Delta S}{\Delta H} + \frac{R \ln M}{\Delta H}, \quad (6.5)$$

где ΔH и ΔS – стандартные величины, приведённые к одномолярному раствору мономера в данном растворителе при давлении $0,1 \text{ МН/ м}^2$.

В-пятых, термодинамика связана с качеством получаемого полимера. Во многих практически важных полимерных системах остаточный (непрореагировавший) мономер самым отрицательным образом влияет на свойства продукта. Его наличие может быть связано с двумя моментами:

-полимеризация имеет равновесный характер;

-большая вязкость системы.

Первый момент всецело определяется термодинамикой. Второй момент определяется кинетикой. Важным показателем качества полимера является равновесное содержание мономера $[M]_{\infty}$ и его степень превращения:

$$X = \frac{[M] - [M]_{\infty}}{[M]_0} \quad (6.6)$$

В условиях установившегося равновесия можно выразить общее количество молекул в смеси, а затем перейти к такому важному показателю качества полимера, как ММР.

Среднечисловая степень полимеризации P_n определяется как

$$P_n = \frac{\omega_m}{\omega_0} = \frac{K[M]_{\infty}}{1 - K[M]_{\infty}} \quad (6.7)$$

где K -константа равновесия;

ω_0 - количество макромолекул различной длины;

ω_n - количество израсходованного мономера.

Поскольку $[M]_{\infty}$ определяется термодинамикой системы, значит и X и P_n тоже связаны с термодинамикой. В условиях равновесия ММР полимера будет стремиться к экспоненциальному распределению при $M_w/M_n = 2$ (M_w -среднемассовая молекулярная масса, M_n –среднечисловая молекулярная масса.) Это позволяет ввести в процесс приём регулирования качества полимера. Известно, что M_w/M_n служит характеристикой ширины ММР. Для теоретического анализа ММР и его связи со свойствами полимеров удобно пользоваться аналитическими, а не графическими функциями ММР. Для описания ММР используют дискретные или непрерывные функции от молекулярной массы.

Функция, характеризующая отношение числа молекул данной молекулярной массы к общему числу макромолекул, называется дискретной дифференциальной числовой функцией $P_{n(m)}$. Функция, характеризующая отношение массы молекул данной молекулярной массы ко всей массе полимера, называется дискретной дифференциальной массовой функцией ММР $P_{w(m)}$.

При разных значениях M_w/M_n характер зависимостей $P_n=f(j)$ будет различным (рис.27). Здесь P_n - вероятность образования макромолекул со степенью полимеризации j , j - степень полимеризации.

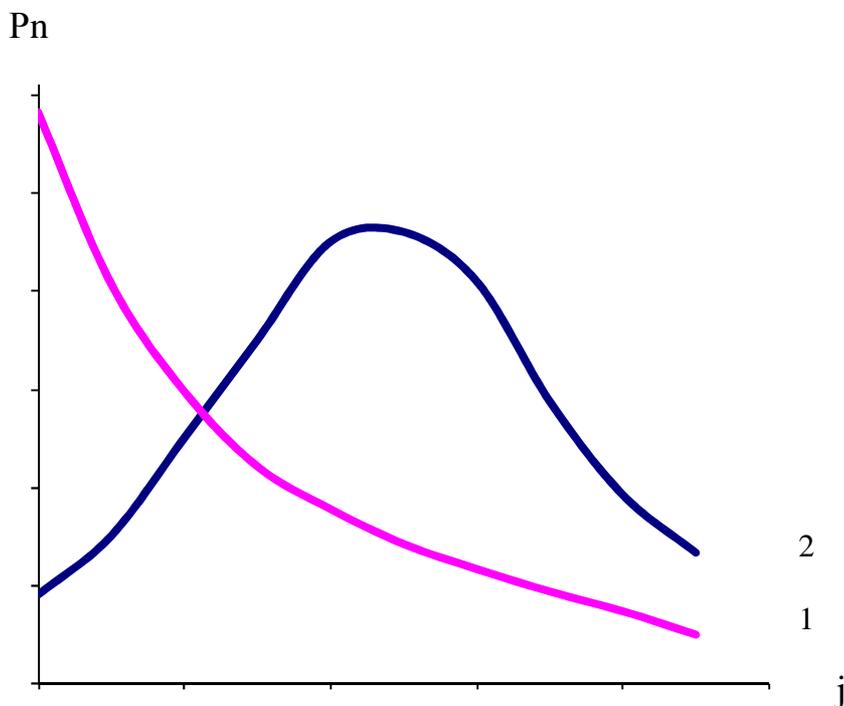


Рис. 27. Зависимости $P_n=f(j)$

Известны распределения Флори, Шульца, Гаусса, Пуассона, Веслау, Бизли и др. Остановимся на зависимости 1 - экспоненциальной кривой, характерной для полимеров с $M_w/M_n = 2$.

Чем же интересны эти полимеры?

При переработке и эксплуатации полимеров происходит их деструкция, приводящая, в частности, к изменению ММР и, следовательно, свойств продуктов. В зависимости от ширины начального ММР средние молекулярные массы могут при этом уменьшаться, если $M_w/M_n < 2$ или увеличиваться, если $M_w/M_n > 2$.

Когда $M_w/M_n = 2$, ММР не изменяется. Это означает, что при переработке и эксплуатации полимер сохранит совокупность свойств, заложенных при синтезе.

Итак, термодинамика определяет возможность, а кинетика реальность осуществления данной реакции. Согласно термодинамике Гиббса G всякой системы при температуре T и постоянном давлении определяется по уравнению:

$$G=H-TS, \quad (6.8)$$

где G – энергия Гиббса (изобарно-изотермический потенциал системы);

H – энтальпия;

S – энтропия.

Энергия Гиббса представляет собой такую движущую силу, которая заставляет процесс осуществляться в направлении конечного состояния его равновесия. Изотермический равновесный процесс без затраты внешних сил может протекать самопроизвольно только в направлении, соответствующем уменьшению G , при этом $\Delta G < 0$. Изменение энергии Гиббса для любой полимеризационной системы:

$$\Delta G = G_{\text{п}} - G_{\text{м}} = (H_{\text{п}} - H_{\text{м}}) - T(S_{\text{п}} - S_{\text{м}}) = \Delta H - T\Delta S, \quad (6.9)$$

где $G_{\text{п}}, G_{\text{м}}$ – свободные энергии полимера и мономера;

$H_{\text{п}}, H_{\text{м}}$ – энтальпии полимера и мономера.

Если полимер имеет более низкую энергию Гиббса, чем соответствующий мономер ($\Delta G < 0$), то имеется потенциальная возможность для самопроизвольного протекания полимеризации.

Этот процесс можно изобразить графически (в координатах $G - \tau$, т.е. энергия реагирующих частиц – время химического акта или координата реакции).

E – энергия активации (определяет кинетическую возможность протекания процесса образования полимера), а ΔG определяет термодинамическую возможность образования полимера из мономеров. Кинетика характеризует скорость химического процесса, а термодинамика – равновесие между исходными и конечными продуктами.

1 случай:

Мономер \rightarrow Полимер $\Delta G < 0$

Процесс термодинамикой разрешен. Скорость образования полимера будет определяться кинетикой, (кинетический контроль процесса), а конечный результат образования полимера будет определяться термодинамикой, т.е. равновесием между исходными мономерами и полимером (термодинамический контроль процесса).

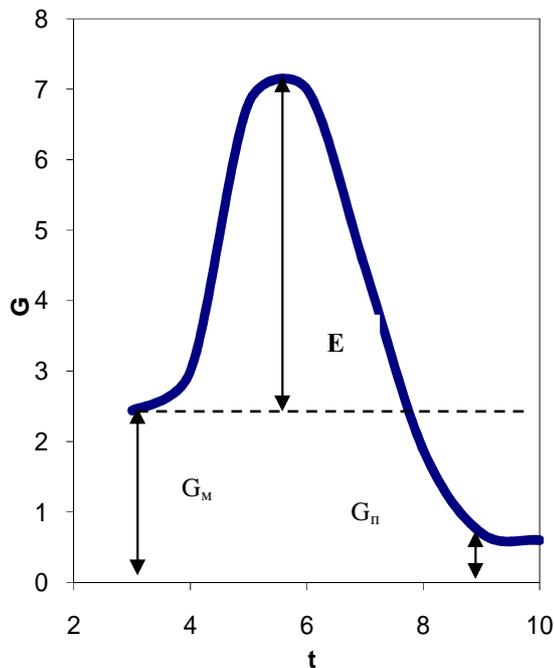


Рис. 28. Зависимость $G(t)$ при $G < 0$

II случай:

Мономер \leftarrow Полимер $\Delta G > 0$

Процесс термодинамикой не разрешен, т. е. самопроизвольно может идти процесс превращения полимера в мономеры до установления равновесия между ними. E - энергия активации превращения полимера в мономер, характеризует кинетику этого процесса.

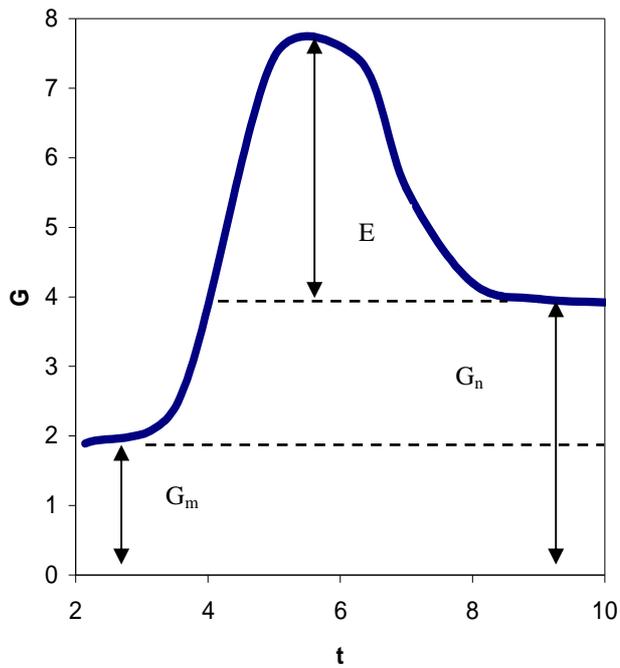


Рис. 29. Зависимость $G(t)$ при $G > 0$

III случай:

Мономер \leftrightarrow Полимер $\Delta G = 0$

Графическое изображение равновесия при образовании полимера из мономеров.

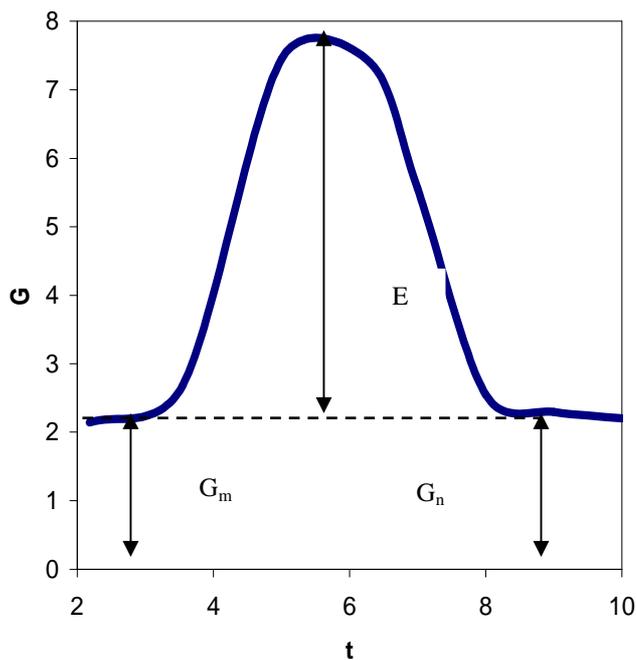


Рис.30. Зависимость $G(t)$ при $G = 0$

Исходя из изложенного, образование полимера при постоянном давлении может быть разрешено в следующих случаях:

$$\Delta G = G_{\text{п}} - G_{\text{м}} = \Delta H - T\Delta S. \quad (6.10)$$

1. Если $\Delta H < 0$ (реакция экзотермична идет с выделением тепла), а $\Delta S > 0$, то $\Delta G < 0$ (полимеризация термодинамически разрешена), , то неравенство всегда выполняется $\Delta H - T\Delta S < 0$ (температура T в $^{\circ}\text{K}$ всегда положительна) и полимер может быть получен при любой температуре.

2. Если $\Delta H > 0$ (реакция эндотермична, идет с поглощением тепла), а $\Delta S < 0$, то $\Delta G > 0$ (полимеризация термодинамически запрещена) в этом случае выполняется неравенство $\Delta H - T\Delta S > 0$ и полимер не может быть получен ни при какой температуре.

3. Если $\Delta H > 0$ (реакция эндотермична) и $\Delta S > 0$. Реакция термодинамически возможна, когда $\Delta G < 0$. Поскольку в этом случае должно соблюдаться неравенство $\Delta H - T\Delta S < 0$ или $\Delta H < T\Delta S$. В этом случае полимер не может быть получен при температуре ниже предельной $T > T_{\text{пред}}$ (например, полимеризация серы, селена и др.).

4. Если $\Delta H < 0$ (реакция экзотермична) и $\Delta S < 0$, то реакция термодинамически возможна, $\Delta G < 0$ только при соблюдении неравенства $\Delta H - T\Delta S < 0$ или $\Delta H > T\Delta S$. В этом случае полимер не может быть получен при температуре выше предельной. Ярким примером является полимеризация α – метилстирола ($T_{\text{пред}} = 65^{\circ}\text{C}$). Выше 65°C полимер не может быть получен. Именно по термодинамическим причинам полимеризация некоторых доступных мономеров, из которых можно получить полимеры с ценными свойствами, пока не получила промышленного развития.

При термодинамической разрешимости полимеризации реальность осуществления её в действительности определяется кинетическими факторами. Для того чтобы происходила реакция, необходимо преодолеть потенциальный барьер, сообщить системе определенное количество энергии активации (E). Если полимеризация термодинамически возможна, необходимо найти подходящие условия: катализатор (активность и избирательность которого

достаточны для того, чтобы снизить энергию активации и провести процесс с затратами меньших энергий) и другие факторы, влияющие на реакцию (температура, среда, концентрации реагентов).

6.2.2. Поликонденсация

При термодинамическом исследовании поликонденсации на первый план выступает определение зависимости молекулярной массы и др. характеристик полимера от условий проведения процесса, прежде всего таких, как температура, фазовое состояние, содержание в реакционной системе НМС и др.

В случае обратимых реакций поликонденсации после достижения системой в конце процесса равновесия состав продуктов поликонденсации полностью определяется термодинамикой протекающих реакций (термодинамический контроль), а выход на равновесие определяется кинетическими факторами для обратимых процессов (включающего прямой и обратный процессы). Это, естественно, относится и к такому важному показателю, как равновесное содержание мономеров в продуктах реакции. В то же время состав неравновесной поликонденсационной системы зависит главным образом от кинетики процесса (кинетический контроль).

Образование полимера само по себе должно вести к уменьшению энтропии системы, т.к. мономеры, как отдельные молекулы теряют способность к поступательному движению, организуясь в более упорядоченную систему (S – энтропия – функция состояния термодинамической системы, является мерой беспорядка в системе). Такое изменение энтропии наблюдается, как правило, при полимеризации. В процессе поликонденсации наряду с образованием полимера происходит выделение низкомолекулярных соединений (НМС), что ведёт к росту энтропии, причём тем в большей степени, чем выше давление пара НМС при данной температуре. Чаще всего этот эффект и определяет знак ΔS , т.е. энтропия в результате поликонденсации растёт, что относится к большей части обратимых и необратимых процессов. Естественно, что необратимая поликонденсация сопровождается несколько

большим возрастанием энтропии, чем обратимая.

Очень наглядно различия проявляются в энтальпии (H-функция теплосодержания системы, от греч. «enthalpo» – нагреваю, характеризует тепло, подведенное к системе). Обратимая поликонденсация может быть и эндо- и экзотермической, причём тепловой эффект, как правило, невелик (не более 130 кДж/моль). В то же время необратимая поликонденсация часто протекает со значительными выделениями тепла (до 340 кДж/моль) (табл. 9). Полимеризация же обычно сопровождается уменьшением энтропии и энтальпии системы.

Таблица 9

**Термодинамические и кинетические характеристики
поликонденсации ($\Delta G = -RT \lg K = \Delta H - T\Delta S$)**

Величина	Обратимые процессы	Необратимые процессы
Константа равновесия (K), не более	10 (500)	10^{25}
Теплота реакции (ΔH) кДж/моль, не более	130	340
Константа скорости (k) л/моль·с	$10^{-7} \dots 10^{-3}$	до 10^5
Энергия активации (E) кДж/моль	40...65	4...65

Для процессов поликонденсации возможны сочетания различных знаков ΔH и ΔS , поэтому общего понятия «предельная температура поликонденсации» не существует. Чаще всего ΔS поликонденсации больше нуля. Тогда при эндотермическом процессе изобарный потенциал

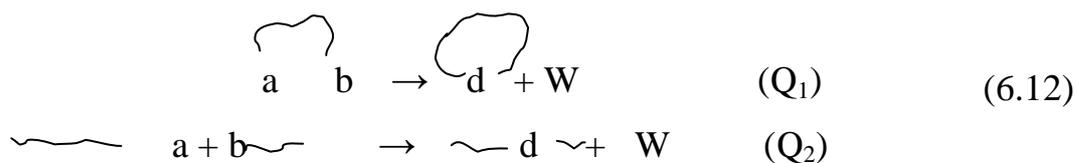
поликонденсации будет положительным при температуре $T = \Delta H / \Delta S$. В этом случае можно говорить о нижней предельной температуре. Если же поликонденсация является экзотермической, и $\Delta S > 0$, то ΔG отрицательно при любой температуре.

В процессе поликонденсации кроме основных реакций: образования межзвенных связей и их разрыва при взаимодействии с НМС, значительную роль могут играть реакции циклизации и межцепного обмена.

Образование циклических продуктов происходит в основном за счёт взаимодействия функциональных групп, находящихся на разных концах одной молекулы, обладающей достаточной гибкостью.



Термодинамические характеристики реакций циклизации во многом зависят от размера образующегося цикла. Макроциклы - 16-тичленные и выше представляют собой ненапряжённые структуры. Поэтому тепловой эффект их образования в результате взаимодействия функциональных групп одной молекулы должен быть близок к теплоте образования межзвенной связи при реакции функциональных групп разных молекул.



Здесь $Q_1 \approx Q_2$.

Образование цикла происходит как результат столкновения двух концов молекулы олигомера или полимера. С ростом размера образующегося цикла вероятность такого столкновения уменьшается, и изменение энтропии становится всё менее благоприятным для циклообразования. Другими словами, образование больших циклов соответствует возникновению маловероятных структур, поэтому оно сопровождается снижением энтропии. Возникновение цикла значительно ограничивает свободу вращения атомов или групп атомов

в молекуле, вследствие чего количество возможных конформаций становится меньше и, соответственно, уменьшается энтропия.

Отсюда следует, что вклад собственно циклообразования в термодинамические характеристики реакции в случае малых циклов сильнее влияет на ΔH , а в случае циклов больших размеров - на ΔS . Можно сделать ещё один вывод: *образование в процессе поликонденсации циклических молекул термодинамически менее выгодно, чем нециклических*. Энтальпийная и энтропийная составляющие ΔG более благоприятны для реакции образования нециклического продукта. Именно термодинамические факторы во многих случаях обеспечивают преимущественное образование в процессах поликонденсации полимеров линейного, а не циклического строения.

При проведении процесса поликонденсации следует учесть изменение термодинамических функций вследствие не только химических реакций, но и физических превращений (плавление, испарение, растворение, переход из аморфного состояния в кристаллическое и др.). Вклад этих процессов в термодинамические параметры поликонденсации может быть значителен.

Если проследить влияние температуры на термодинамические функции поликонденсации, то можно заметить, что интервалы температур, в которых сохраняются одни и те же агрегатные состояния реагентов, значения ΔH , ΔS и ΔG монотонно изменяются с изменением температуры, при этом чаще всего соблюдаются линейные зависимости. Очевидно, что при температурах фазовых переходов будут происходить скачки термодинамических функций, равные по величине термодинамическим функциям соответствующих переходов.

Следует отметить, что поликонденсации с образованием кристаллического полимера отвечают меньшие значения ΔH и ΔS по сравнению с процессом образования полимера в аморфном состоянии. Это связано с тем, что *переход кристаллического полимера в аморфный сопровождается поглощением тепла и увеличением энтропии*. Константа равновесия поликонденсации оказывается больше в случае образования кристаллического полимера, т.е. на изобарном потенциале различие в ΔH

сказывается сильнее.

На термодинамические характеристики поликонденсации в растворе влияет природа растворителя. Этот эффект определяется взаимодействием растворителя со всеми участниками процесса – с мономерами, полимером и НМС. Естественно, что сильное взаимодействие полимера с растворителем может приводить к смещению равновесия в сторону образования полимера. Природа растворителя влияет и на кинетику обратимых и необратимых реакций поликонденсации.

6.2.3. Использование термодинамических расчётов

Особым случаем использования термодинамических расчётов можно считать проектирование энергосберегающих процессов.

При составлении материальных и тепловых балансов при проектировании технологических установок для расчёта нагрузки оборудования инженер использует *первое начало термодинамики*, согласно которому внутренняя энергия изолированной системы постоянна: $\Delta U = \sigma - w$, где σ - количество теплоты, поглощённое системой; w - работа, совершаемая системой.

Второе начало термодинамики, согласно которому все самопроизвольные процессы в изолированной системе происходят с возрастанием энтропии, позволяет оценить «потенциал» энергии:

$$dS = \frac{dQ}{T},$$

где dQ - количество теплоты;

T - температура, т.е. $dS_{\text{из.}} > 0$.

Разность между реальными показателями производства и потенциальными очерчивает границы возможностей по улучшению так называемого «энергетического коэффициента полезного действия». Создать идеальный с точки зрения энергетики процесс часто невозможно, но к нему можно приблизиться.

При проектировании технологических схем условия теплообмена определяются обычно компромиссом между капитальными и энергетическими затратами как функциями КПД. Зависимость затрат как функции КПД приведена на рис. 31 (в координатах затраты - КПД).

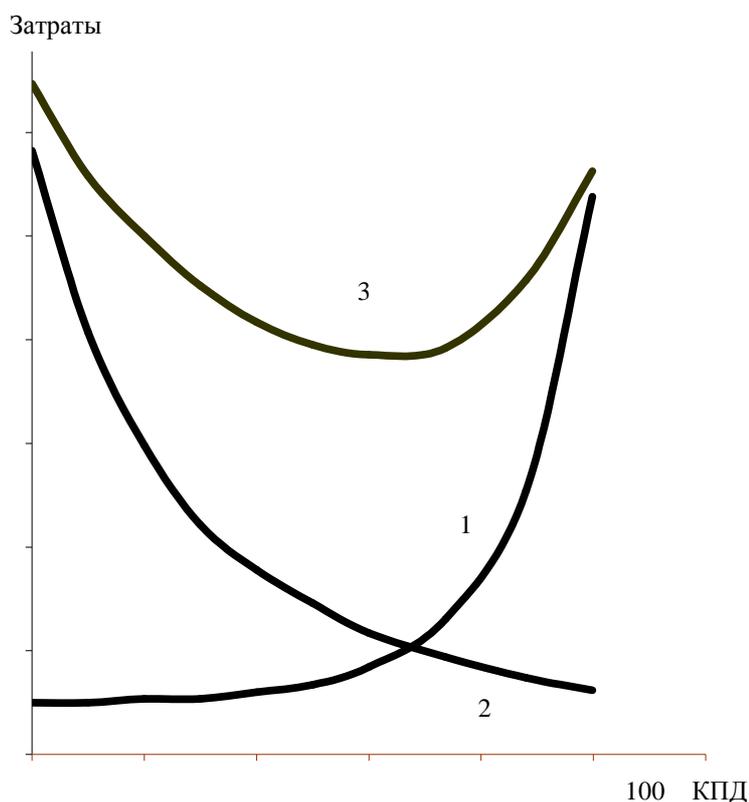


Рис. 31. Зависимость затрат как функции КПД

- 1- капитальные затраты;
- 2- эксплуатационные расходы;
- 3- общие затраты.

Обычно энергетический КПД в химической технологии составляет около 70%. Технологический процесс можно уподобить «чёрному ящику», в который поступают и из которого вытекают потоки энергии на разных уровнях. Энергия может, например, потребляться в виде пара, электроэнергии, а уходить в виде оборотной воды, хладагента.

Повышение энергетической нагрузки процесса приводит к увеличению общего потребления энергии и увеличению капиталовложений. При больших

тепловых нагрузках, безусловно, нужно и более мощное теплопередающее оборудование.

6.3. Тепловые особенности синтеза полимеров

Для подавляющего большинства процессов полимеризации $\Delta H < 0$ и $\Delta S < 0$ и из термодинамического условия осуществления реакции $\Delta G < 0$ появляется критическая температура, выше которой полимер не может быть получен:

$$T = \frac{\Delta H}{\Delta S + R \ln[M]}, \quad (6.13)$$

где $[M]$ - концентрация мономера.

С критической температурой имеет смысл сравнить максимальную температуру, которая может быть достигнута реакционной смесью в ходе полимеризации. Таким пределом является известная адиабатическая температура, достигаемая реакционной смесью при полном отсутствии теплообмена с окружающей средой. Тепловой эффект химической реакции ΔH в этом случае просто повышает теплосодержание реакционной смеси:

$$T = -\frac{\Delta H[M]_0}{mC_p} X, \quad (6.14)$$

где m - масса реакционной смеси;

C_p -средняя теплоёмкость смеси, кДж/кг;

X - степень превращения мономера;

ΔH - тепловой эффект реакции;

M_0 - концентрация мономера.

Ясно, что при $T_{ад} > T_{пр.}$ процесс становится невозможным термодинамически. При $T_{ад} = T_{пр.}$ система стремится к равновесию, скорость реакции – к нулю, а мгновенная степень полимеризации – к единице.

Адиабатический режим имеет место при коэффициенте теплоотдачи $\alpha = 0$, т.е. в отсутствии теплообмена с окружающей средой. Тепловой поток, создаваемый химической реакцией, расходуется только на увеличение теплосодержания реакционной смеси:

$$-\Delta H r_m = \rho C_p - d T / dt, \quad (6.15)$$

где ρ - m / v - плотность реакционной смеси, кг/ м³.

Интегрированием получаем зависимость температуры в реакторе от степени превращения мономера

$$T = T_0 + \frac{\Delta H}{\rho} C_p [M]_0 X_n, \quad (6.16)$$

откуда максимальная адиабатическая температура при $X_n = 1$

$$T_{\max} = T_0 + \frac{\Delta H}{\rho C_p}. \quad (6.17)$$

а степень превращения мономера однозначно определяется температурой смеси

$$X_{\max} = \frac{T - T_0}{T_{\max} - T_0}. \quad (6.18)$$

Практически адиабатический режим считается нежелательным, если целью является получение полимера низкой полидисперсности. В близком к нему режиме осуществляется синтез ПЭВД, для которого широкое ММР является предпочтительным по особенностям его переработки и применения.

Естественным ограничением для температуры синтеза полимеров снизу является температура стеклования полимера $T_{\text{стекл}}$. Обычно температура полимеризации больше $T_{\text{стекл}}$. Однако для случаев заметного гель-эффекта (ММА) или выделения нерастворимого в мономере твёрдого полимера (ПВХ) это может иметь значение.

Следующий режим – *изотермический*. В этом случае $T = \text{const}$, $dT/dt = 0$. В этом случае весь тепловой поток, создаваемый химической реакцией, отводится через стенку реактора к теплоносителю:

$$\Delta H r V = dF(T - T_1), \quad (6.19)$$

где r – скорость реакции, кмоль/ м³·с;

V – объем реакционной зоны реактора (м³) с массой реагентов m (кг) и средней теплоёмкостью C_p (кДж/кг·К⁰);

T, T_1 – температура реакционной смеси и теплоносителя.

Реальное осуществление изотермического режима в периодическом реакторе оказывается затруднительным. Причина – большие тепловые эффекты процессов полимеризации и малые, переменные во времени величины коэффициентов теплоотдачи от реакционной массы к стенке реактора. Так, например, показано, что при блочной полимеризации стирола в реакторе объёмом 3 м^3 при температуре $100\dots140^\circ\text{C}$ и обычном коэффициенте теплопередачи $100\dots200\text{ Вт/ м}^2\cdot\text{К}$ удержать постоянную температуру в реакторе становится невозможным. Вместе с тем изотермический режим гарантирует получение полимера с низкой полидисперсностью.

Следующий режим – *автотермический*, т.е. режим, при котором неизменная температура реакционной смеси в реакторе автоматически поддерживается непрерывно испаряющимся, конденсируемым и возвращаемым в реактор компонентом смеси: растворителем, мономером и т.д.

Для данного режима справедливо следующее выражение:

$$-\Delta H_{r_m} V = \frac{dm_1}{dt} G_1 + \frac{dm_2}{dt} (T - T_k) \quad , \quad (6.20)$$

где m_1 и m_2 – массы испаряющегося компонента смеси и возвращаемого в реактор соответственно;

G – теплота испарения, кДж/кг.

Данный режим обеспечивает возможность чёткого регулирования и поддержания заданных температурных условий проведения процесса полимеризации и довольно широко применяется при осуществлении полимеризации в растворе. В этом случае облегчается управление процессом за счёт обеспечения его тепловой устойчивости. Примером таких процессов является синтез каучуков, а также ПЭНД, ПЭСД, ПП и др.

6.4. Термодинамика разложения полимеров

Термодинамика связана не только с процессами образования полимеров, но и их разложения. Рассмотрим некоторые положения термодинамики разложения. Итак, при температуре выше равновесной или при концентрации мономера ниже равновесной термодинамически возможны процессы

деполимеризации. Некоторые выводы из этого положения применительно к обычным условиям эксплуатации полимерных материалов приводят к неожиданным результатам. Получается, что во многих случаях полимеры перерабатываются и даже эксплуатируются в термодинамически неустойчивом состоянии, и их стабильность обусловлена исключительно кинетическими причинами.

Поясним на примере реакции окисления. Термодинамически любые из них разрешены при обычных температурах. Воздуха вокруг достаточно. Что же мы видим? Одни вещества (железо) окисляются с приличной скоростью. Другие (полимерные покрытия) столь медленно, что проходят годы, прежде, чем они разрушаются. Или золото – оно вообще очень устойчиво к реакции окисления. Такое состояние, когда реакция термодинамически разрешена, т.е. $\Delta G < 0$, но не происходит с заметной скоростью, называется метастабильным. Человек, чей организм состоит из белка, также метастабилен к реакциям окисления, разложения.

Любой процесс разложения полимерного материала должен начаться с разрыва связи в макромолекуле. Если полимерный материал после завершения процесса синтеза не содержит остатков инициатора, то распад может начаться с разрыва одной из «слабых» связей в макромолекуле. Часто наиболее слабыми (лабильными) являются концевые группы макромолекул, и разложение инициируется с концов цепей. Однако достаточно часто разрываются и другие связи в макромолекулах.

Процесс разрушения полимера может осуществляться по двум механизмам: деполимеризации и по закону случая. По существующей классификации деструкционных процессов деполимеризацией называется процесс разложения, в ходе которого образуется мономер. Все другие процессы разложения, приводящие к уменьшению молекулярной массы полимеров, носят общее название процессов деструкции:

цепей, функциональные группы, природа и прочность ковалентных связей, кристаллическая или аморфная структура полимерных молекул, ММ, ММР и др.) и от *внешних условий*, в которых находится полимер (температура, давление, внешняя среда с разной степенью агрессивности, например, газы: кислород, озон, азот, двуокись углерода, диоксид серы и т.д. или жидкости: различные растворители, растворы кислот, оснований, солей, окислителей, восстановителей и т.д.) и определяются двумя параметрами.

1. Термодинамической возможностью прохождения процесса разложения. $\Delta G = -RT \ln K = \Delta H - T \Delta S < 0$. Например, она благоприятна для термоокислительных процессов, идущих с выделением тепла, $\Delta H < 0$. Термолиз полимеров сопровождается возрастанием энтропии (число частиц и беспорядок в системе увеличивается, $\Delta S > 0$) и возможность прохождения термодеструкции становится существенной лишь при высоких температурах за счет слагаемого ($T \Delta S > 0$) в изменении энергии Гиббса (ΔG).

2. Кинетическая возможность термолиза полимеров, как и многих других побочных реакций, определяется высокой энергией активации (E). В силу чего термодеструкция проходит с заметной скоростью лишь при достаточно высоких температурах, что следует из уравнения Аррениуса $k = k_0 e^{-E/RT}$.

6.5. Кинетические расчёты

Скорость процесса полимеризации и выход продукта не являются единственно искомыми величинами при изучении процесса синтеза полимеров. Но они имеют большое значение, т.к. определяют экономику технологического процесса. Кинетические исследования позволяют выразить производительность через параметры, её определяющие: концентрации реагентов и катализаторов, температуру, давление, параметры среды, поверхность контакта и т.д. Известно следующее уравнение для скорости процесса:

$$W_{\text{полим.}} = K_{\text{эфф.}(T,P)} C_M^{x(T,P)} C_U^{y(T,P)}, \quad (6.21)$$

где $K_{\text{эфф}}$ – эффективная константа скорости;

C_m - концентрация мономера;

C_u – концентрация инициатора;

x, y –порядок реакции (экспериментально определяемые величины) по мономеру и инициатору.

Все приведённые параметры зависят от условий осуществления реакции, т.е. температуры и давления.

Анализ уравнения скорости реакции позволяет получить данные для целого ряда технологических расчётов:

-определить время реакции до достижения заданного выхода;

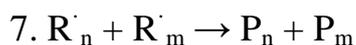
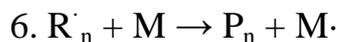
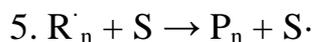
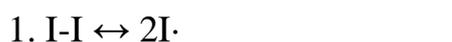
-рассчитать объём аппарата для проведения полимеризации с заданной производительностью;

-сравнить действие различных инициаторов и т.д.

В общем виде приведённое уравнение учитывает и влияние растворителя, типа катализатора и активных добавок через изменение величин $K_{эфф.(T)}$, порядка реакции по мономеру и инициатору. Уравнение для

$P_n = k'_{эфф.(T,P)} C_m^{X(T,P)} C_u^{y(T,P)} C_n^{Z(T,P)}$ позволяет рассчитать среднечисловую молекулярную массу продукта в зависимости от выбранных условий эксперимента или решать обратную задачу: определить условия, при которых возможно получение заданного P_n . Отношение $\frac{P_w}{P_n}$ - коэффициент полидисперсности - позволяет оценить в большинстве случаев молекулярный состав полимера. Выбор оптимального коэффициента полидисперсности должен быть основан на исследовании эмпирических и полуэмпирических зависимостей между свойствами полимера и ММР.

Рассматривать кинетику в отрыве от механизма процесса нельзя. В теории синтеза полимеров принято отдельно рассматривать механизмы свободнорадикальной полимеризации, ионной полимеризации, «живой» полимеризации, поликонденсации. Каждый из этих механизмов может быть представлен своей кинетической схемой. Например, для радикальной полимеризации она в упрощенном виде выглядит следующим образом:



1 – распад инициатора;

2 – взаимодействие иницирующей частицы с мономером;

3, 4 – дальнейшее взаимодействие радикала с мономером, многократное присоединение мономера к активному центру;

5, 6, 7, 8 – возможные варианты обрыва цепи: 5 – передача цепи на растворитель, 6 – передача цепи на мономер, 7 – диспропорционирование, 8 – рекомбинация.

Каждая из этих реакций может быть выражена математически.

При осуществлении кинетических исследований процессов синтеза полимеров возникают определённые сложности. Основная из них – это влияние теплопередачи, массопередачи и диффузии. Дело в том, что обычно в лабораториях исследователи стремятся так построить эксперимент, чтобы исключить влияние этих факторов на протекание химической реакции. Для этого следует перевести реакцию в кинетическую область, в которой скорость процесса лимитируется собственно химическим взаимодействием, а не физическими процессами (диффузии). Обычные приёмы перевода реакции в кинетическую область следующие:

-использование малых реакционных объёмов, в которых легко поддерживать изотермический режим;

-исследование гомогенных растворов;

-интенсивное смешение реагентов (увеличение скорости вращения мешалки, уменьшает скорость диффузии);

-уменьшение температуры снижает скорость реакции и др.

Большинство этих приёмов неприменимо в технологии, главным образом из-за их неэкономичности. Технология промышленного синтеза в большинстве случаев базируется на предельной или высокой степени превращения мономера. В высоковязких системах (в случае растворимости полимера в реакционной среде) практически все кинетические параметры становятся переменными. Многие промышленные процессы протекают в диффузионной области, когда суммарная скорость процесса как раз лимитируется массопередачей, диффузией, а сам процесс проходит в неизотермических режимах.

Современный подход к такого рода процессам получил название макрокинетического. Он предполагает последовательное выделение и анализ всех факторов, действующих на процесс, и последующий учёт этих факторов в математической модели процесса.

Анализ реальных процессов может приводить к весьма сложным ситуациям, когда полимеризация, например, протекает в переходном режиме относительно одних компонентов и в кинетической или, наоборот, в диффузионной области относительно других. Наиболее сильно влияние тепло-массообмена проявляются в гетерофазных процессах.

Типичным случаем гетерофазной полимеризации является использование газообразного мономера, который растворяется в жидкой среде и одновременно полимеризуется с образованием твёрдого полимера. По этой схеме протекает каталитическая полимеризация этилена, пропилена, формальдегида, тетрафторэтилена и других мономеров. В этих процессах скорость химического превращения конкурирует со скоростью поступления мономера и скоростью его растворения (диффузии). Можно выделить ещё одну стадию: скорость диффузии растворённого мономера к активным центрам, расположенным на твёрдой поверхности полимера или катализатора.

Скорость процесса и молекулярная характеристика продукта сложным образом зависят от соотношения скоростей массопередачи, диффузии и

полимеризации. Картина протекания процесса может оказаться неопределённой, т.е не будет поддаваться теоретическому расчёту.

6.6. Физико-химические и технологические особенности теплообмена в условиях синтеза полимеров

При синтезе полимеров можно выделить три блока процессов. Первой стадией технологического процесса является подготовка исходных компонентов, которая включает очистку, нагревание, растворение компонентов и дозировку их в процессах полимеризации и поликонденсации. Это так называемый типовой случай, для которого нет специфических особенностей. Для осуществления стадии применяется типовая теплообменная аппаратура, а расчёт и моделирование процессов проводится по справочным руководствам.

Наряду с типовыми могут быть и нетиповые процессы. Наиболее широко они характерны для полимераналогичных превращений. Например, при технологии получения ударопрочного полистирола, поливинилбутираля, хлорированного полиэтилена и других полимеров важной стадией технологического процесса является приготовление растворов полимеров. Эта стадия в значительной степени определяет качество конечного продукта. Она является достаточно специфической, поскольку вязкостьготавливаемых растворов достигает высоких значений порядка 10...100 Па·с и, кроме того, процесс растворения проводится с подогревом или охлаждением. Процесс осложняется тем, что коэффициенты диффузии невелики и зависят от концентрации полимера, температуры, молекулярной массы, термодинамических свойств системы полимер-растворитель. В этом случае для расчёта и выбора технических решений необходимо знать коэффициенты диффузии и провести анализ процессов конвективного теплообмена.

Нетиповой процесс осуществляется в нетиповом оборудовании. Для интенсификации процессов растворения применяются аппараты с интенсивным гидродинамическим режимом: роторные, шнековые смесители и т.д. Для подогрева и охлаждения растворов полимеров используются аппараты с

мешалками, кожухотрубчатые и пластинчатые теплообменники.

Следующей стадией технологического процесса является собственно полимеризация или поликонденсация. Классификация этих процессов и их характеристика представлены ранее.

При синтезе полимеров с точки зрения тепломассообмена также целесообразно различать типовые условия и нетиповые. Типовые условия характерны для маловязких дисперсных сред и небольших тепловыделений. Примером таких процессов может быть синтез в разбавленных или умеренно-концентрированных растворах, полимеризация и поликонденсация в эмульсии, полимеризация в суспензии при высоком модуле реакционной смеси. В случае синтеза полимеров в маловязких средах для малотоннажных полимеров могут быть использованы аппараты с перемешивающими устройствами типовых конструкций. Это, как правило, вертикальные или горизонтальные цилиндрические аппараты с мешалками.

Нетиповые условия характерны для синтеза полимеров в массе, расплаве, с образованием высококонцентрированных суспензий, сопровождающиеся большими тепловыделениями и имеющими значительные вязкости среды. При синтезе полимеров на глубоких степенях превращения могут проявляться различные особенности:

- гель-эффект;
- налипание полимера на стенки оборудования;
- образование застойных зон.

Для поддержания заданного температурного режима используют различные способы отвода теплоты: с помощью испарения мономера или растворителя, циркуляции реакционной массы, через выносные теплообменные устройства и т.д. Аппараты для осуществления таких процессов индивидуальны, они характеризуются высокой развитой поверхностью, обеспечивающей отвод тепла. Поясним данную ситуацию.

Обычно в лаборатории химии работают с колбами. Вспомним, что площадь поверхности сферы определяется соотношением:

$$F = 4\pi R^2, \text{ а объём сферы } V = \frac{4}{3}\pi R^3. \quad (6.22)$$

Типовой химический реактор вполне можно отождествить с колбой. Представим себе, что колба (реактор) увеличивается в размере. Но параметры площади поверхности и объёма растут по-разному: площадь поверхности растёт как квадрат радиуса, а объём – как куб радиуса, т.е. объём растёт быстрее, чем поверхность. Раз это так, следует признать, что с увеличением размера колбы (реактора) будет расти количество тепла, необходимое для отвода с единицы поверхности колбы. Поскольку процессы полимеризации сильно экзотермичны, это может привести к нежелательным последствиям: тепловому взрыву, ярко выраженному геле-эффекту и т.д. Данное обстоятельство вынуждает создавать для осуществления таких процессов аппараты с развитой поверхностью теплоотвода, например трубчатые, и такие процессы будут относиться к нетиповым.

Следующей стадией технологического процесса является первичная обработка полимера. При полимеризации в массе и поликонденсации в расплаве она минимальна. Полимер в этом случае выходит из реактора в виде расплава, который можно непосредственно подвергнуть грануляции, при необходимости удалив предварительно непрореагировавший мономер.

Синтезы в расплаве, газовой фазе протекают без участия растворителей и разбавителей. Однако для большей части технологических процессов синтеза полимеров отделение жидкой среды и сушка являются обязательными технологическими стадиями.

Первые промышленные сушилки для полимеров – полочные, которые, несмотря на кажущуюся примитивность, используются и поныне, поскольку в этом случае при сушке не измельчается полимер и не образуется пыль. Данное обстоятельство является в ряде случаев решающим и обеспечивающим эффективную переработку полимера. Шагом вперёд было создание барабанных сушилок, в которых порошок перелопачивается горизонтальной мешалкой, снабжённой лопастями, или сам барабан медленно вращается вокруг неподвижной оси. Эффективность этих аппаратов очень низка. Полезный объём

составляет около 30%, коэффициент теплопередачи через стенки к порошку минимален, продолжительность сушки достигает 24 часов.

Значительным успехом явилась разработка высокоэффективных сушилок с интенсивной циркуляцией газовых потоков. В аппаратах этого типа (распылительных сушилках, сушилках с «кипящим слоем» и др.) теплообмен осуществляется непосредственно между частицами порошка и нагретыми газами. Процесс сушки полимеров имеет ряд особенностей, связанных с набуханием полимера в среде растворителя, морфологией и свойствами частиц порошка, необходимостью обеспечения допустимой температуры (ниже температуры деструкции). Однако вопросы тепломассообмена при сушке решаются на основе общих подходов, принятых в химической технологии. К типовым процессам также следует отнести отжим и фильтрацию.

Наряду с типовыми процессами обработки полимерных систем в технологии пластических масс и синтетических каучуков имеется ряд специфических стадий выделения и первичной обработки полимеров. Их краткую характеристику целесообразно представить в табл. 10.

Таблица 10

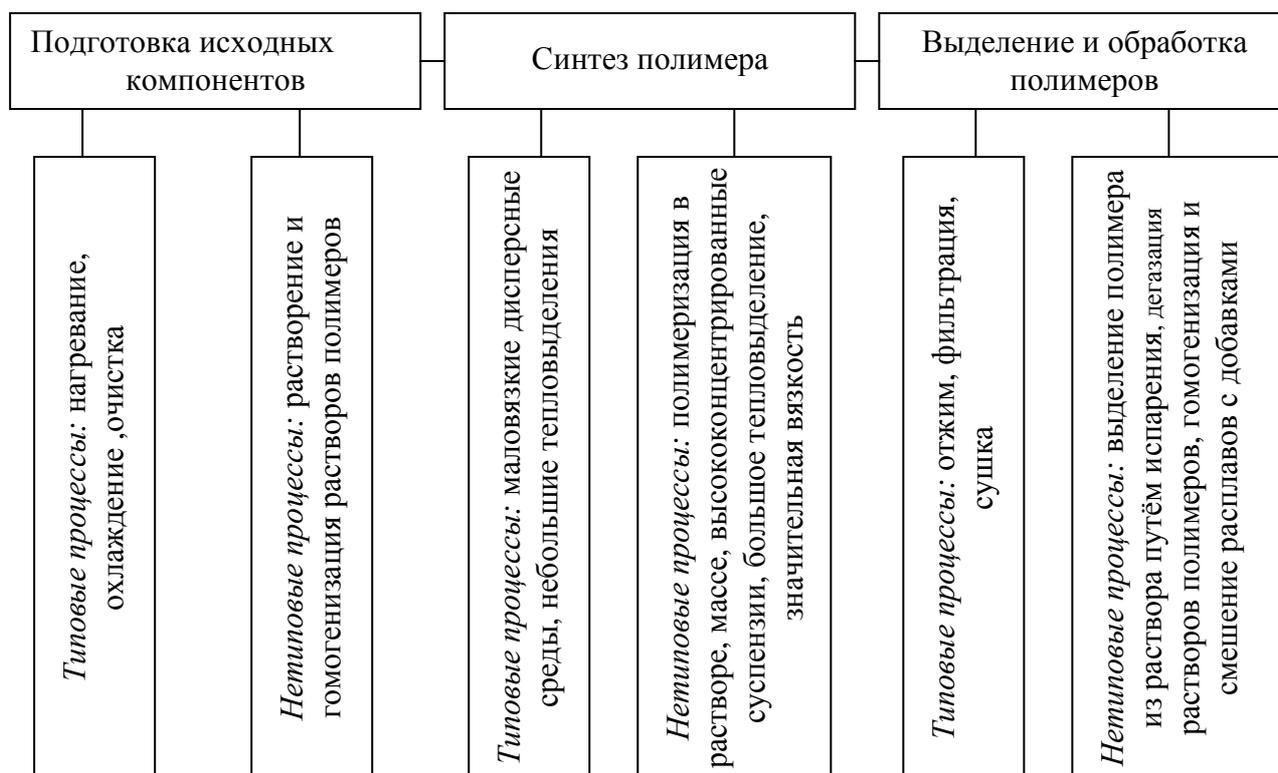
Классификация специальных процессов выделения и обработки полимерных систем

Процесс	Среда	Краткая характеристика процесса
1	2	3
Разделение систем полимер-растворитель путём испарения	Система: раствор-пары растворителя, вязкость жидкой фазы 10...100 Па·с	Как правило, процесс происходит при $T > T_{\text{стекл}}$ полимера. При повышении концентрации полимера давление паров растворителя повышается (повышается температура кипения растворителя)

Окончание таблицы 10

1	2	3
Разделение систем полимер-растворитель (суспензия) путём испарения	Суспензия- пары растворителя	Обычно проводится в водной среде и является стадией удаления растворителя из пористых или набухших частиц полимера. Часто осложнен присутствием ПАВ
Первичная обработка расплава перед грануляцией, дегазация, смешение, крашение	Расплав полимера с жидкими или твёрдыми добавками в текучем состоянии	Предварительное распределение добавок и последующая гомогенизация в смесителях различных типов

Рассмотренные выше особенности процессов синтеза полимеров можно свести в следующую схему:



6.7. Особенности разделения систем полимер-растворитель

В предыдущей главе показано, что процесс разделения системы полимер-растворитель путём испарения летучего компонента за счёт подвода теплоты

через стенку или дросселирование (нем.drosseln – душить, т.е. понижение давления и, следовательно, расширение движущегося газа или жидкости при прохождении через сужение в трубе или пористую перегородку) перегретого раствора является нетиповым процессом. Особенность этого процесса – уменьшение давления паров растворителя над концентрированными растворами. В качестве примера приведём зависимость температуры кипения растворителя от концентрации полистирола (φ) в растворе толуола при постоянном давлении (температура кипения толуола составляет 108°C).

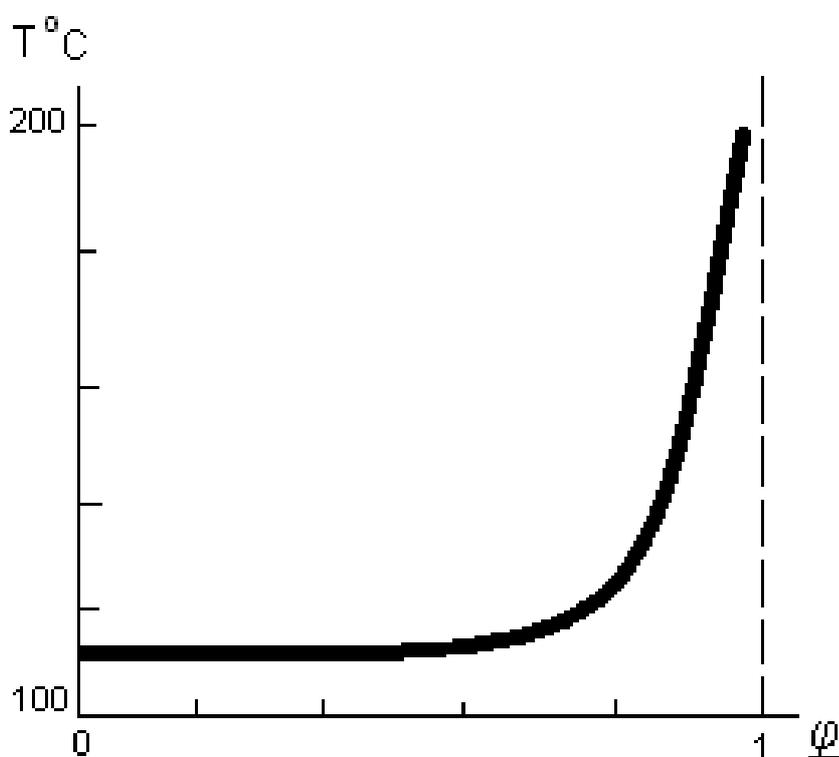


Рис. 32. Зависимость температуры кипения растворителя от концентрации полистирола (φ) в растворе при постоянном давлении

Видно, что при повышении концентрации полимера температура кипения растворителя при $P=\text{const}$ повышается (в этом случае давление насыщенных паров растворителя над раствором полимера уменьшается) . Экспериментально установлено, что концентрированные растворы полимеров не подчиняются закону Рауля, т.к. эта зависимость имеет нелинейный характер. Напомним *закон Рауля*: При постоянной температуре парциальное давление вещества (растворителя) в газовой фазе пропорционально его концентрации в

растворе, т.е.

$$P_1 = P_0 \chi, \quad (6.23)$$

где P_0, P_1 - давление пара растворителя над чистым растворителем и над раствором, в котором молярная доля растворителя равна χ соответственно.

Закон Рауля имеет следствие: в идеальном растворе молекулы растворителя взаимодействуют с растворённым веществом так же, как взаимодействуют между собой молекулы растворённого вещества.

Для системы полимер-растворитель конкретный вид зависимости $P = P_0 \exp(\ln \varphi_0 + \varphi_1 + \chi \varphi_1^2)$, где φ_0, φ_1 - объёмные доли растворителя и полимера соответственно, χ - параметр термодинамического взаимодействия Флори-Хаггинса между ними, характеризующий отклонение системы от идеальной. Параметр Флори-Хаггинса зависит от концентрации компонентов и температуры.

При разделении системы полимер-растворитель большую роль играют условия, связанные с транспортировкой растворителя к поверхности раздела и движением пузырьков газа в расплаве или растворе полимера.

Иногда процесс испарения должен быть осуществлён избирательно (отгонка одного из растворителей). В этом случае процесс разделения близок к процессам ректификации в присутствии нелетучего компонента (полимера). Этот компонент мало изменяет условия равновесия летучих компонентов в паровой и жидкой фазах, но существенно изменяет вязкость жидкой фазы.

При разделении нетермопластичных полимеров и растворителя процесс обработки может быть проведён при кипячении в водной среде (летучий, нерастворимый в воде растворитель отгоняется в виде азеотропной смеси - процесс азеотропной перегонки с водным паром). В этом случае образуется трёхфазная система: частицы полимера, содержащие растворитель, - вода - пары растворителя и воды. Равновесное содержание растворителя в полимере тоже определяется термодинамическими условиями. Однако в гидродинамическом и теплофизическом отношении этот процесс существенно

отличается от предыдущего, т.к. протекает в маловязкой среде, требует повышенного расхода энергии для испарения растворителя и очистки воды.

Помимо термодинамического анализа систем полимер-растворитель необходим кинетический анализ, т.к. кинетические особенности кипения вязкой массы могут лимитировать время удаления растворителя, расход инертной среды, степень перегрева. Процесс массообмена в этом случае лимитируется диффузией растворителя и паров инертного агента к поверхности фазового раздела.

Часто в технологии полимеров возникает обратная задача, когда полимер нужно растворить при условии ограниченной или неограниченной растворимости. В зависимости от физико-химической характеристики системы растворение будет определяться конвекцией или молекулярным переносом, т.е. зависеть от коэффициентов диффузии и гидродинамических условий. Сам процесс растворения состоит из двух стадий: набухания и собственно растворения. В целом он в наибольшей степени зависит от температуры и интенсивности перемешивания. Процесс может быть осложнён различными технологическими свойствами системы, например, налипанием набухшей массы на стенки аппарата и перемешивающее устройство.

Математическое описание процессов синтеза полимеров, разделения систем полимер-растворитель, растворения полимера представляет собой систему уравнений движения, сохранения энергии и массы, а также уравнений, описывающих свойства сред: уравнения состояния, реологические зависимости, уравнения кинетики синтеза и т.п. (Уравнением состояния называется уравнение, связывающее давление, объём, температуру, концентрацию и др. параметры системы, находящейся в равновесии. В общем виде это уравнение можно записать так:

$$f(p, T, v, \dots) = 0).$$

Процессы синтеза полимеров осуществляются обычно в геометрически сложном пространстве, поэтому задача решения системы уравнений весьма сложна и на практике составляются приближённые модели, степень

достоверности или работоспособности которых анализируется на основе предварительной оценки допущений, сопоставления с экспериментом. Так как в большинстве случаев основные уравнения являются уравнениями в частных производных, то для решения конкретных задач могут быть эффективно использованы ЭВМ.

В заключение приведём некоторые формулы.

Так, эффективность разделения системы полимер-растворитель определяется формулой:

$$E_p = \frac{c_0 - c_1}{c_0 - c_p}, \quad (6.23)$$

где c_0 - начальная концентрация летучего компонента;

c_1 - средняя концентрация по смеси после разделения;

c_p - равновесная концентрация.

Кинетика массопередачи в условиях, когда летучий компонент уходит из полимерной фазы исключительно за счёт молекулярной диффузии:

$$\frac{dc}{dt} = D \left(\frac{d^2C}{dx^2} + \frac{K}{X} \frac{dC}{dX} \right) \quad (6.24)$$

где K - геометрический параметр, $K = 0$ для прямоугольной пластины; X - переменная, соответствующая направлению переноса по толщине пластины или радиусу сферы или цилиндра.

Кинетическое уравнение удаления легколетучего вещества из полимера (скорость массопередачи) имеет вид:

$$R = f \left(\frac{D}{\pi\tau} \right)^{0.5} (C_0 - C_1), \quad (6.25)$$

где f - удельная поверхность раздела;

τ - время разделения;

D - коэффициент диффузии;

C_0 - начальная концентрация летучего компонента в смеси;

C_1 - равновесная концентрация.

6.8. Гидродинамика и реология процессов синтеза полимеров

Практическое осуществление всех химико-технологических процессов связано с перемещением в пространстве реагирующих веществ, т.е. с их течением. Под этим понимается не только течение в трубопроводах, подводящих реагенты к реактору или отводящих продукты от него, но также и перемещение их потоков непосредственно в самом реакторе. Оно преследует различные цели: непосредственный контакт друг с другом для обеспечения возможности самой реакции, отвод энергии их химического взаимодействия в виде теплового эффекта за счёт конвективного переноса от реакционной смеси к теплообменным поверхностям и т.п.

Гидродинамические и тепловые условия реакции в реакторе обеспечиваются перемешиванием внутри него потоков реагентов с помощью перемешивающих устройств (мешалок), принуждающих их смещаться относительно друг друга, т.е. течь. Характеристики течения обуславливаются реологическими свойствами реагентов, большинство из которых в технологии полимеров являются жидкостями, но жидкостями специфическими.

Специфика полимеров обусловлена тем, что составляющие их молекулы имеют большие продольные размеры по сравнению с поперечными. Если у низкомолекулярных веществ это соотношение имеет величину порядка единиц и редко десятков, то в макромолекулах оно достигает иногда десятков тысяч.

Имеется два наиболее важных следствия такой протяжённости макромолекул.

Во-первых, их различное состояние в растворе или расплаве.

Во-вторых, появление у совокупности макромолекул особых кооперативных свойств. Большая длина макромолекул приводит к появлению у них определённой гибкости. Легко доказывается, что вытянутая линейная форма макромолекулы чрезвычайно маловероятна. Реальным её состоянием даже в очень разбавленных растворах является статистический клубок (в «хороших» растворителях) или более компактная глобула (в «плохих» растворителях). Кроме того, при определённой длине и концентрации в

растворе макромолекулы уже не размещаются в пространстве независимо и образуют единую динамическую систему физически связанных друг с другом макромолекул. Это происходит за счёт захлёстов, петлевых зацеплений и т.д. В таком состоянии перемещение отдельных макромолекул как целого, по типу низкомолекулярных веществ, становится невозможным. К такому перемещению оказываются способны лишь фрагменты определённой длины, сохраняющие жёсткость и целостность в ходе перемещения т.е. сегменты. Естественно, что это оказывает сильное и специфическое влияние на закономерности течения макромолекулярных жидкостей.

При теоретическом исследовании движения жидкостей базируются на двух представлениях. Первое - представление Лагранжа, согласно которому вычисляют координаты отдельных частиц жидкости, рассматриваемых как материальные частицы, сплошь заполняющие объём. Второе – представление Эйлера, согласно которому определяют скорости этих частиц в пространстве, заполненном движущейся жидкостью.

Главная проблема экспериментальной гидродинамики - изучение взаимодействия жидкостей с твёрдыми телами, покоящимися в них или движущимися. В основе экспериментальных методов лежат либо аналогии, существующие между движением жидкостей и физическими процессами, удобными для восприятия, либо моделирование. Изучение потока жидкости в уменьшенном масштабе ведут в гидродинамических трубах, опытовых бассейнах и т.д.

Некоторые процессы синтеза полимеров проводятся в статических условиях. Напомним некоторые законы гидростатики. Вообще гидростатика определяет, с какой силой находящиеся в равновесии жидкости действуют на стенки сосуда, а также на погружённые в них тела. Различают два основных закона гидростатики:

Закон Паскаля: давление на поверхность жидкости, произведённое внешними силами, передаётся жидкостью одинаково во всех направлениях.

Закон Архимеда: на тело, погружённое в жидкость, действует

выталкивающая сила, равная по величине весу жидкости, вытесненной телом.

В гидродинамике следующие законы:

Закон Бернулли: давление текущей жидкости больше в тех сечениях потока, в которых скорость его движения меньше, и наоборот, в тех сечениях, в которых скорость его движения больше, давление меньше.

Основы динамики вязкой жидкости были заложены в 1820 году французским учёным Навье и получили своё завершение в работах английского физика *Дж. Стокса*.

Течение расплавов и растворов полимеров изучено разными авторами. Наиболее существенный вклад в это внесён *Тагер А.А.* и рассмотрено в соответствующих монографиях.

В процессе образования полимера в реакционной системе изменяются молекулярная масса, молекулярно-массовое распределение и концентрация полимера – параметры, определяющие реологические свойства системы. В общем случае изменяются температура среды и скорость сдвига в различных точках пространства, занимаемого этой средой. Характер всех этих изменений во времени (или в пространстве, если речь идёт о непрерывных процессах) определяется кинетикой процесса, геометрией используемой аппаратуры и мощностью, затрачиваемой на приведение реакционной среды в движение.

Коэффициент мощности обычно представляют как функцию *критерия Рейнольдса*, т.е.

$$\kappa_m = f(\text{Re}), \quad (6.26)$$

где κ_m - удельные затраты мощности, приходящиеся на единицу объёма.

Часто в инженерных расчётах стремятся максимально упростить задачу и рассматривать модели идеального смешения реагентов или идеального вытеснения, изотермические режимы на всём протяжении реакции, пренебрегая неидеальностью реальных условий. Но при расчёте интенсивных режимов процессов, протекающих в больших промышленных реакторах, такие допущения приводят к большим отклонениям результатов эксперимента и

расчёта и поэтому недопустимы.

Последовательные приближения, принятые в теории тепло-массопереноса, включают рассмотрение ламинарного и турбулентного режимов (а также переходных), отражающих гидродинамическую обстановку.

Ламинарное течение, как известно, представляет собой упорядоченное стационарное движение, при котором скорость в каждой точке потока неизменна во времени. Турбулентное –неупорядоченное и нестационарное движение, при котором скорость в каждой точке потока непрерывно и непредсказуемо меняется во времени.

В зависимости от частоты вращения мешалки и вязкости среды (т.е. от значения критерия Рейнольдса) режимы перемешивания с точки зрения характера теплообмена разделяются на 4 типа: ламинарный ($Nu \sim Re^{1/3}$), переходный ($Nu \sim Re^{1/2}$), турбулентный ($Nu \sim Re^{2/3}$), развитый турбулентный ($Nu \sim Re^{8/9}$). Графически в логарифмических координатах это выглядит следующим образом:

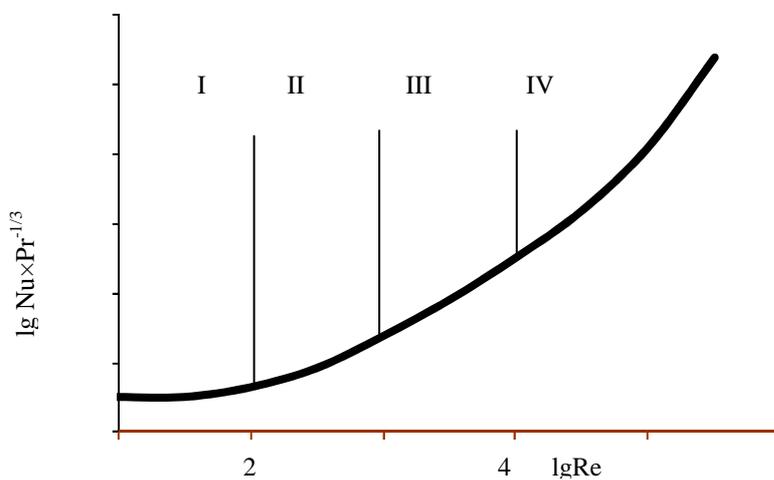


Рис. 33. Классификация режимов перемешивания:

I – зона ламинарного режима;

II-зона переходного режима;

III-зона турбулентного режима;

IV- зона развитого турбулентного режима.

Процессы синтеза полимеров осуществляются в самых разнообразных режимах. Наиболее общая ориентировка применимости различных реакторов приведена в табл. 11.

Таблица 11

Режимы проведения полимеризационных процессов

Условия процесса	Объём реактора, м ³	Тип мешалки	Гидродинамический режим
Продолжительные процессы (1...10час), низкие вязкости, растворы, суспензии	1...200	Быстроходные: турбинные, пропеллерные, лопастные, якорные	$Re \sim 10^3 \dots 10^5$ $Pr \sim 1 \dots 10$
Продолжительные процессы; высокие вязкости; полимеризация (поликонденсация) в массе	1...50	Тихоходные: рамные, шнековые, ленточные, скребковые и т.д.	$Re \sim 1 \dots 10^3$ $Pr \sim 10^3 \dots 10^7$
Быстрые процессы (1...10мин); высокие вязкости; реакционное формование	0,01...1	Шнековые, тяжёлые смесители	$Re \sim 10^3 \dots 10$ $Pr \sim 10^3 \dots 10^7$

6.9. Влияние кинетической схемы процесса синтеза на характер изменения вязкости

Изменение вязкости и всего комплекса вязкоупругих свойств в процессе синтеза полимера проявляется естественным следствием роста макромолекулярных цепей и увеличения их содержания в реакционной массе. Другими словами, в процессе образования полимера изменяются два основных фактора, определяющих реологические свойства полимерных растворов – молекулярная масса полимера M и его концентрация C в растворе. Однако характер изменения M и C во времени (или как функции степени превращения α , оцениваемой по содержанию мономера,) существенно зависит от

кинетической схемы процесса образования полимера.

Рассмотрим несколько простейших модельных случаев, в первом приближении отвечающих основным механизмам реакций образования полимеров.

1. Пусть полимеризация протекает по радикальному механизму. При этом на довольно значительной начальной части процесса сохраняется постоянной начальная средняя степень полимеризации $P = const$, а выход полимера линейно возрастает во времени. В терминах определяющих параметров это означает, что $M = const$, а полимеризация состоит в линейном увеличении концентрации во времени, причём концентрация полимера пропорциональна степени превращения:

$$C = \alpha = A \cdot t,$$

где A - константа, связанная с особенностями (температурой, концентрацией инициатора и т.п.) конкретной реакции.

Поскольку образующийся полимер имеет молекулярную массу больше критической, зависимость вязкости от α должна описываться закономерностями, обычными для концентрационной зависимости вязкости полимеров, а именно: в области низких концентраций должно иметь место линейное соотношение $\eta \approx \alpha$, переходящее по мере повышения концентрации в зависимость экспоненциального типа, а затем в степенную зависимость $\eta \sim \alpha^b$, типичную для умеренно концентрированных растворов полимеров. Поскольку $\alpha \sim t$, рост вязкости во времени должен подчиняться аналогичному выражению: $\eta \sim t^b$, где константа пропорциональности связана как с величиной A , так и с коэффициентом, входящим в зависимость $\eta(\alpha)$.

Из этого рассмотрения хорошо видно, что для расчёта изменения вязкости во времени необходимо независимое измерение двух зависимостей: во-первых, функции $\alpha(t)$, определяемой кинетикой полимеризации, и во-вторых, функции $\eta(\alpha)$, которая связана с механизмом реакции. Это общее положение относится к любой кинетической схеме.

2. Рассмотрим кинетическую схему, связанную с ионной полимеризацией.

Пусть в рассматриваемом модельном случае рост цепи осуществляется на некотором числе активных центров, концентрация которых $[A_{ц}]$ остаётся неизменной по ходу реакции, и обрыва цепи не происходит. Степень превращения определяется по концентрации функциональных групп, а процесс полимеризации состоит в наращивании цепи на активных центрах. Тогда в некоторый момент времени средняя молекулярная масса образующегося полимера пропорциональна отношению: $M \sim (\alpha / A_{ц})$. Концентрация полимера в реакционной среде определяется степенью превращения и равна: $C = \alpha$. Таким образом, в отличие от предыдущего случая в процессе полимеризации изменяется как молекулярная масса, так и содержание полимера в растворе. Для такой схемы вязкость может быть выражена следующим образом:

$$\eta \sim \alpha^b (\alpha / A_{ц})^a \quad (6.27)$$

Во многих реальных процессах происходят значительные тепловыделения вследствие экзотермичности реакции полимеризации и инженерная схема осуществления полимеризации такова, что неизотермическим характером процесса пренебречь нельзя. Это относится к проведению процесса в стационарной форме или реакторе большого объёма. С учётом этого обстоятельства соотношение следует дополнить фактором, отражающим температурную зависимость вязкости. Тогда:

$$\eta = K \alpha^b (\alpha / A_{ц})^a \exp(E / RT) \quad (6.28)$$

где K - постоянная;

E - энергия активации вязкого течения;

T - абсолютная температура;

R - универсальная газовая постоянная.

Формула (6.27) даёт решение вопроса о зависимости $\eta(\alpha)$, которая

может быть представлена в форме:

$$\eta \sim \alpha^{a+b}.$$

Неизотермичностью реакции полимеризации можно пренебречь при рассмотрении зависимости $\eta(\alpha)$ в первом приближении. Это, однако, не означает, что неизотермические эффекты вообще не играют роли. Напротив, они очень сильно проявляются при рассмотрении зависимости $\alpha(t)$, т.е. подъём температуры заметно влияет на темп изменения вязкости, прежде всего, вследствие того, что с ростом температуры увеличивается скорость образования полимера, и этот эффект выражен значительно сильнее, чем собственно снижение вязкости с ростом температуры.

Пусть в простейшем случае кинетика полимеризации описывается уравнением первого порядка по α . Тогда для неизотермической реакции:

$$\frac{d\alpha}{dt} = K_0(1-\alpha)\exp(-U/RT), \quad (6.29)$$

где K_0 - константа;

U -энергия активации реакции полимеризации.

При анализе этого уравнения целесообразно исключить температуру и получить соотношение, в которое входит одна переменная α . Это возможно, если принять $m = \frac{U\Delta}{RT_0^2}$, характеризующий эффект ускорения, обусловленный экзотермичностью реакции и $K_0 = K_0^1 \exp(-U/RT_0)$ - начальная скорость реакции при $T=T_0$.

Согласно предложенным преобразованиям уравнение (6.28) будет иметь вид:

$$\frac{d\alpha}{dt} = K_0(1-\alpha)(1+m\alpha) . \quad (6.30)$$

Решение данного уравнения с учётом граничного условия $\alpha = 0$, при $t=0$ может быть найдено в аналитической форме:

$$\alpha = \frac{\exp[K_0 t(1+m)] - 1}{\exp[K_0 t(1+m)] + m} . \quad (6.31)$$

Эта формула даёт зависимость $\alpha(t)$, которая вместе с формулой (6.27)

для $\eta(\alpha)$ решает поставленную задачу, позволяя найти характер изменения вязкости при полимеризации, протекающей по принятой кинетической схеме.

Определённые упрощения, полезные для анализа процесса, могут быть сделаны для малых значений параметра $K_0 t$. В этом случае формула (6.31) упростится до линейной зависимости:

$$\alpha = K_0 t \quad , \quad (6.32)$$

что позволяет записать выражение для $\eta(t)$ в простом виде:

$$\eta = \eta_0^1 K_0^{a+b} [A_{ц}]^{-a} t^{a+b} . \quad (6.33)$$

При ионной полимеризации, по крайней мере, в некоторых случаях $K_0 \sim [A_{ц}]$. Тогда:

$$\eta = \eta_0^{\#} [A_{ц}]^b t^{a+b} \quad , \quad (6.34)$$

где $\eta_0^{\#}$ - константа, объединяющая ранее введённые постоянные.

Эта формула позволяет дать некоторые полезные оценки, касающиеся влияния начальной температуры T_0 и концентрации активных центров $[A_{ц}]$ на ход изменения вязкости. Роль концентрации $[A_{ц}]$ видна из формулы (6.34): при фиксированной продолжительности процесса $\eta \sim [A_{ц}]^b$, где b - показатель степени в формуле для концентрационной зависимости вязкости. Поэтому на начальной стадии полимеризации $\eta \sim [A_{ц}]$, так как $b \approx 1$, но затем b очень резко возрастает до величин порядка 5-7 для гибкоцепных полимеров или даже больше для полимеров с повышенной жёсткостью цепи, т.е. влияние концентрации активных центров выражено относительно слабо в начале процесса, но резко возрастает по мере его дальнейшего протекания.

3. Рассмотрим кинетическую схему механизма поликонденсации.

В этом случае в процесс наращивания цепи вовлекаются все молекулы. Поэтому при степени превращения α средняя степень полимеризации составляет:

$$P = \frac{1}{1 - \alpha} . \quad (6.35)$$

Концентрация же полимера в реакционном растворе при

поликонденсации постоянна и равна $C=1$. Это означает, что при поликонденсации изменение вязкости происходит существенно иным образом, чем в рассмотренных выше процессах радикальной и ионной полимеризации.

Если зависимость η от средней степени полимеризации P и концентрации C полимера в реакционной среде представить степенной формулой вида: $\eta \sim P^a C^b$, то описанные выше закономерности простейших модельных схем реакций, протекающих в изотермических условиях, можно суммировать следующим образом:

	Радикальная полимеризация	Ионная полимеризация	Поликонденсация
$P(\alpha)$	1	α	$\frac{1}{1-\alpha}$
$C(\alpha)$	α	α	1
$\eta(\alpha)$	α^b	α^{a+b}	$\frac{1}{1-\alpha}$

Единственным определяющим параметром во всех случаях является степень превращения α . Но, как видно, характер функции $\eta(\alpha)$ оказывается существенно различным в зависимости от механизма образования полимера. Дополнительно специфика той или иной конкретной реакции определяется её кинетикой, т.е. зависимостью $\alpha(t)$ и сопровождающими превращения экзотермическими эффектами. Совокупность всех этих факторов определяет наблюдаемое в реальных процессах изменение вязкости реакционной массы во времени.

6.10. Метод математического моделирования

Процессы синтеза полимеров многогранны, в ходе них осуществляется химическая реакция, ведущая к изменению реологических свойств среды, гидродинамической ситуации. В этих процессах отчетливо видны явления тепло- и массопереноса, реакции сопровождаются выделением тепла.

На основе всех этих данных может быть построена **модель процесса**.

Построение модели - самая тонкая и ответственная часть

математического моделирования, при этом требуется не только знание математики, но и глубокое понимание сущности описываемых явлений. Освоение методов кибернетики химиками–технологами создает базу для овладения принципами построения математических моделей процессов химической технологии.

Математическое моделирование промышленных процессов синтезов полимеров позволяет: моделировать существующие промышленные процессы с целью их оптимизации, сравнивать различные способы осуществления процессов, т.е. производить выбор технологической схемы, вести оптимальное проектирование процессов, уточнять кинетические модели методом решения обратной задачи химической кинетики, анализировать работу промышленных реакторов с целью выявления причин нестабильной работы, создавать автоматизированные системы управления.

В целом математическое моделирование является научной основой расчета технологических процессов. Этот метод в настоящее время занимает все большее место в технологических разработках, поскольку на сегодняшний день только оптимально организованные технологические схемы и агрегаты имеют право на существование.

Ключом к решению перечисленных задач является применение методов кибернетики. Кибернетика имеет три необходимые составные части: **предмет, метод, средства реализации.**

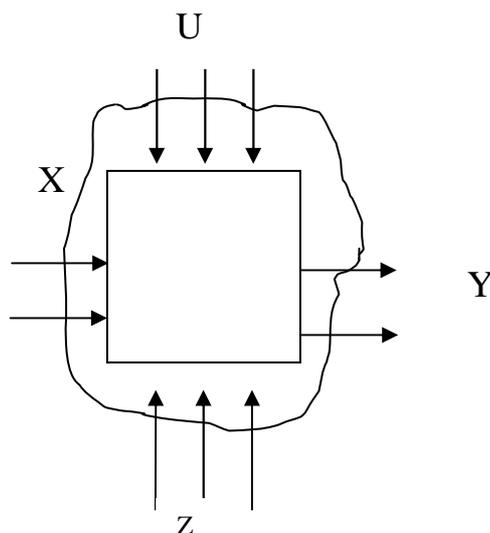
Предметом являются физико-химические системы, т.е. отдельные типовые процессы, а также их совокупность.

Методом является математическое моделирование, а **средством реализации** – ЭВМ.

Под химическими системами понимается совокупность происходящих в них процессов и средств для их реализации, т.е. система также включает в себя процесс, аппарат, в котором он осуществляется, средства контроля и управления ими и все связи между этими элементами. При этом считается, что

в производстве должна быть так называемая «скупая» автоматизация. Агрегат или производство должны быть кибернетически организованы. Для этого необходимо, чтобы аппараты и организации материальных потоков в них были определены с наперед заданными свойствами.

Все связи системы образуют ее структуру, система общается с внешней средой и может быть количественно оценена через ее входы и выходы.



Y – выходы;

Z, U, X – возмущения.

Входами в систему могут быть: перерабатываемое сырье, его количество, состав, температура и др. Выходами – количество готового продукта, его качество, температура. Система обычно подвержена возмущениям и для их компенсации, чтобы система работала в нужном направлении, используют управляющие воздействия, также выражаемые количественно. Количественная связь между выходными параметрами системы и всеми входными параметрами является математической моделью системы:

$$Y = f(X, Z, U).$$

Вид этой функции определяется природой системы, она может быть детерминированной и стохастической.

Математическое описание технологического процесса сводится к подбору комбинаций простейших моделей:

- **модель идеального вытеснения;**
- **диффузионная модель;**
- **модель идеального смешения;**
- **ячеичная модель;**
- **комбинированная модель;**
- **статическая модель;**
- **динамическая модель.**

Таким образом, модель представляется в виде определенной математической записи и объединяет опытные факты, устанавливает взаимосвязь между параметрами исследуемого процесса. Описать работу химического реактора можно с помощью моделей различной сложности, естественно, что предсказательная сила этих моделей будет отличаться своими результатами.

Математическая модель процесса синтеза полимеров включает кинетику процесса, реологию, термодинамику, теплообмен, гидродинамику. Как правило, вначале исследуется именно гидродинамическая часть общего технологического оператора. Она является основой будущей модели. Эта часть оператора отражает поведение так называемого «холодного» объекта, т.е. объекта без физико-химических превращений, но с реальными нагрузками на аппарат. Напомним, что если выразить координаты частиц в пространстве – получим уравнение Лагранжа. Если же отразить скорость частиц в конкретных координатах – уравнение Эйлера.

Широко используются критерии Рейнольдса, Пранделя, Нуссельта, отражающие гидродинамическую ситуацию. Математически это выражается линейными дифференциальными уравнениями, отражающими функции распределения элементов потока по времени пребывания в аппарате.

Кинетика процесса отражает кинетические закономерности всех реакций, происходящих в системе. Реологические зависимости также взаимосвязаны с механизмами синтеза, что показано в предыдущем параграфе. Тепло- и массообмен выражается уравнениями движения, сохранения массы и энергии,

термодинамические зависимости также описываются математически. Обычно в кинетической схеме отражены уравнения, учитывающие образование нелинейных и разветвленных структур.

Число уравнений, описывающих процесс, неограничено, более того, чем больше число уравнений, тем лучше, и главное – чтобы эти уравнения хорошо описывали процесс. В случае организации процесса и его оптимизации надо записать систему уравнений и критерии, по которым нужно оптимизировать.

Метод математического моделирования основан на использовании ЭВМ. Для того чтобы промоделировать эксперименты на ЭВМ, необходимо выполнить несколько предварительных условий:

- 1) перевести на математический язык, т.е. записать в виде уравнений химические реакции превращения мономера в полимер, а также изобразить структуру полимера;
- 2) нужно располагать количественной, а не качественной информацией о влиянии параметров молекулярной структуры на свойства полимера;
- 3) математическая модель, хорошо описывающая процесс образования полимера на лабораторной установке, непригодна для промышленного реактора. Эта модель нуждается в дополнительной информации о макрофакторах, сопровождающих процесс;
- 4) для выбора наилучшей технологической схемы, конфигурации и типа реактора нужно проводить множество расчетов и уметь сравнивать варианты по различным технологическим, экономическим и другим критериям.

Хотя общая теория моделирования создана, ее конкретное применение требует каждый раз обширных экспериментальных исследований. Математическая модель, с одной стороны, аккумулирует в себе основные знания о процессе, а с другой стороны, сама используется как мощный инструмент познания и совершенствования процесса.

При использовании метода математического моделирования необходимо четко усвоить, что полученный расчет годится только для конкретной установки и для тех аппаратов, что в ней заложены. Если нужно поставить

другой аппарат, необходимо выполнить расчеты заново. При изучении сложных физико-химических процессов математические методы эффективны только в сочетании с глубоким изучением механизма процесса.

Приведем некоторый пример.

Методом математического моделирования была исследована динамика активных центров катализатора Циглера-Натта в процессах полимеризации диенов. Оказалось, что каталитическая активность катализатора не является константой, а изменяется во времени. Показано, что активные центры переходят друг в друга $P_1 \rightarrow P_2 (k_1)$ и $P_2 \rightarrow P_1 (k_2)$. $k_1 = 0,08 \text{ мин}^{-1}$ и $k_2 = 0,02 \text{ мин}^{-1}$. В связи с этим сделаны определенные рекомендации для описания процесса полимеризации на промышленно используемых катализаторах.

7. Экологические проблемы полимерных технологий

Ушедший 20-й век по образному выражению академика Семёнова был веком пара, электрической энергии и полимеров. Действительно, полимеры являются выдающимся достижением человечества, прочно вошедшим в быт, жизнь людей. Круг их применимости невероятно широк. Можно назвать любое свойство, необходимое для человека и техники, и ему будут соответствовать сразу несколько полимеров. Вместе с тем, использование полимеров создает и ряд проблем, в первую очередь экологических.

Такое свойство полимеров, как противостоять действию микроорганизмов долгое время рассматривалось как неопровержимо и однозначно положительным, однако сейчас в связи с тяжелой экологической обстановкой специально создают полимеры, разрушаемые бактериями и микроорганизмами. Кроме того, разработаны биотехнологические производства, т.е. производства полимеров не на химических и нефтехимических заводах, а в биотехнологических цехах с помощью бактерий, грибов и других живых биологических систем. Это связано с тем, что природа не справляется с таким огромным количеством отходов деятельности человека, в том числе и полимерных.

Зависимость народонаселения, количества отходов, выбросов, количество пахатных земель, т.е нагрузка на планету выражается так называемой парадигмой экспоненты (рис.34).

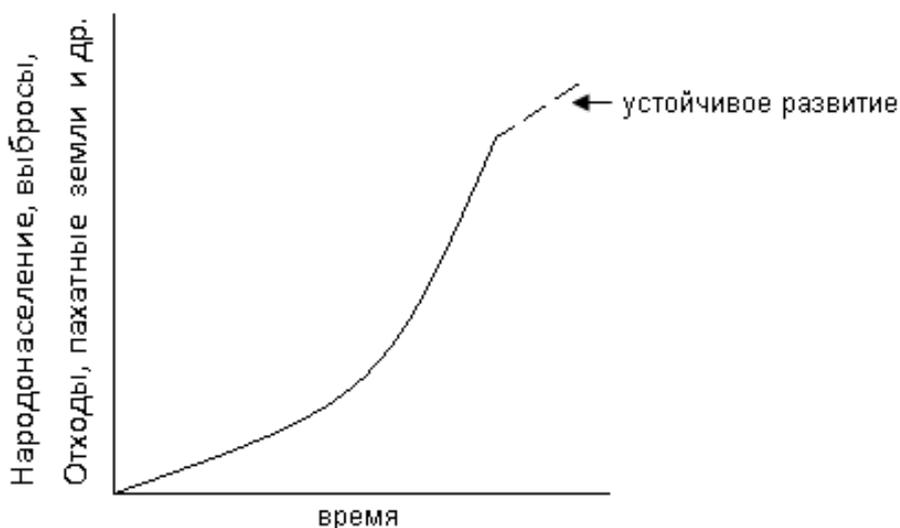


Рис. 34. Зависимость народонаселения, количества отходов, выбросов, количества пахатных земель, т.е нагрузка на планету

В Москве, например, количество отходов на одного человека составляют 300 кг/год при численности 20 млн человек. Начало экологических неприятностей – середина 20-го века. Считается, что именно с этого момента экологическая обстановка начала ухудшаться ускоренными темпами. Нашу ситуацию очень образно описали учёные. Можно привести две цитаты. Так, Дж.Бартон считает: « Одно из двух – либо человечество сделает так, чтобы было меньше дыма, либо дым сделает так, чтобы было меньше людей». А Жак Ив Кусто написал следующее: « Наш земной шар напоминает собой одинокий несущийся в космическом пространстве автомобиль, у которого выхлопная труба выведена в салон для пассажиров, и чем сильнее мы жмём на акселератор, тем больше шансов отравить шофёра и пассажиров». Приведём некоторые показатели деятельности человека (табл.12).

Таблица 12

Показатели деятельности человека

Естественные процессы	Антропогенные процессы
<p>Масса веществ в речных стоках:</p> <p>а) растворенных: $3 \cdot 10^9$ т/год</p> <p>б) взвешенных: $1 \cdot 10^9$ т/год</p> <p>Масса суши: $(3 \dots 10) \cdot 10^9$ т</p>	<p>Вносимые удобрения: $3 \cdot 10^8$ т/год</p> <p>Выбросы пыли: $2.5 \cdot 10^8$ т/год</p> <p>Мусороотходы: $2 \cdot 10^{10}$ т/год</p> <p>Добыча полезных ископаемых: $5 \cdot 10^9$ т/год</p> <p>Индустриальные сточные воды: $5,5 \cdot 10^{12}$ т/год</p> <p>Газовые выбросы: $> 10^9$ т/год</p>

Данные таблицы убедительно показывают, что естественные процессы соизмеримы с антропогенными.

В настоящее время отходы человеческой деятельности перерабатывают лишь на 40%, из них 10% отходов сжигают, 30% подвергают захоронению, а 10% сбрасывают в Мировой океан.

В настоящее время разрабатывается концепция устойчивого развития. Кроме экологических проблем, увеличивающийся объем выбросов полимеров является как экологической, так и экономической проблемой, т.к. выбрасываемые материалы, полученные из нефти и газа, дорожают год от года, а углеводородное сырьё имеет исчерпаемый ресурс. В этой ситуации очень остро встает вопрос экономии материалов, в том числе и полимеров.

Какие варианты экономии полимеров можно привести?

1. Полимеры нужно упрочнять. Чем более прочный полимер, тем более тонкую плёнку, волокно из него можно сделать.

2. Полимеры необходимо стабилизировать, что может существенно увеличить срок их службы. Так, нестабилизированная полиэтиленовая пленка эксплуатируется один сезон, а стабилизированная может применяться в течение 3-4 сезонов.

3. Также необходимо наполнять полимеры. Наполнитель – компонент, вводимый для удешевления композиции. Наполнители обеспечивают получение каких-либо свойств: уменьшение плотности, повышение электроизоляционных свойств, устойчивости к трению, к коронному или дуговому разряду и т.д.

Очень перспективно введение в полимеры газов, т.е. получение газонаполненных материалов, которые называются пенополимерами.

Перспективным способом уменьшения отходов полимеров, является их разложение до мономеров. В этом случае мономеры можно использовать для полимеризации или можно уничтожить их с помощью различных бактерий и грибов без загрязнения окружающей среды.

4. Полимеры необходимо регенерировать. Термопласты достаточно легко поддаются регенерации, и вторичные полимеры вводятся в рецептуры многих материалов и изделий. Сложнее дело обстоит с реактопластами. Предложено подвергать их измельчению, а затем использовать в качестве наполнителей при получении многих изделий и материалов. Считается весьма перспективным использование их при строительстве дорог.

В последнее время уделяется большое внимание созданию и применению экологически чистых полимеров, т.е. таких, которые после эксплуатации могут быть разложены биологическим путём без загрязнения окружающей среды. К экологически - дружелюбным полимерам относятся и такие, которые при термическом разложении и сжигании не будут выделять таких опасных веществ как диоксин, синильная кислота, соляная кислота и других.

Учитывая вышесказанное, в мире родилась концепция жизненного цикла полимера. Если раньше потребительская ценность того или иного

материала определялась главным образом отношением цены единицы объема к свойству, а проблема вторичного использования или утилизации рассматривалась отдельно, применительно к отходам, то теперь всё объединилось в одной концепции.

Стоимость сырья, затраты на его переработку, влияние этих процессов на экологию, затраты на синтез, энергопотребление, нагрузка на окружающую среду, переработка, включая конфекционирование и модификацию, экологическая чистота продукта, легкость вторичной переработки, утилизация, возможность устранения конечных отходов путем сжигания, пиролиза, закапывания – все это учитывается в новой концепции.

Согласно данной концепции наиболее соответствующими ей являются полипропилен и полиэтилентерефталат.

Все технологии оцениваются с точки зрения экологии по двум показателям:

1-коэффициент ресурсоёмкости, который определяется следующим образом:

$$A_p = R/g ,$$

где R- общая масса всех потребляемых природных ресурсов,

g- масса полученного продукта.

Согласно данному показателю различают высоконаукоёмкие технологии, для которых $A_p = 2...4$, малоотходные технологии: $A_p = 6...10$, рядовые технологии, имеющие $A_p \geq 10$.

2-критерий экологичности или замкнутости:

$$E = 1 - \frac{P}{g} + g ,$$

где P- сумма всех отходов, значение E при этом должно составлять 0,8...0,98.

Современная экология определила однозначное требование ко всем производствам, которое требует все отходы, выбросы утилизировать в месте их возникновения без каких-либо передвижений. Этим обеспечивается

безопасность от возможных вредных влияний токсических продуктов и для людей, и для окружающей природы. Не следует забывать о некоторых опасных факторах при производстве и переработке полимеров. Остановимся коротко на этом вопросе.

В производстве полимерных материалов используются самые разнообразные химические вещества, причем наряду с основными компонентами (мономерами) для их изготовления применяют различные добавки (наполнители, отвердители, катализаторы, пластификаторы, смазки, стабилизаторы и другие вспомогательные вещества).

Химические реакции, лежащие в основе образования полимеров, могут идти по типу полимеризации или поликонденсации. Характер неблагоприятного действия продуктов синтеза полимерных соединений на организм работающих определяется, в первую очередь, токсичностью используемых мономеров. Большинство из них, особенно используемых и выделяющихся в процессе поликонденсации, очень реактивны и биологически агрессивны. Производственный контакт с этими веществами может вызывать поражение кожи и слизистых оболочек, печени, органов дыхания, центральной нервной системы, индуцировать канцерогенез, отражаться на репродуктивной функции организма.

Неблагоприятное действие на организм оказывают и некоторые добавки, применяемые в производстве полимерных соединений. Их токсичность может быть даже более выражена, чем основного связующего. Использование при изготовлении пластмасс различных наполнителей, которые в основном представляют собой порошкообразные компоненты, нередко приводит к запылению воздуха рабочей зоны, что может сказываться на бронхолегочной заболеваемости работающих. Источником пылеобразования являются также стадии сушки, дробления просева некоторых полимеров.

Далеко не безразлично действие на организм и продуктов деструкции полимерных материалов, образующихся при их переработке в изделия. Термическое или химическое воздействие на эти материалы, их механическая

обработка (например, шлифовка) могут сопровождаться повышенным выделением во внешнюю среду как образующих полимерные соединения мономеров, так и продуктов превращения входящих в них добавок. Продуктами такого превращения являются альдегиды, кетоны, спирты, перекиси, кислоты и их соли, а также пыль, оказывающая, как правило, раздражающее, а в части случаев и аллергенное действие.

Использование для изготовления клеев, лаков, пропиточных материалов таких полимерных соединений, как эпоксидные смолы, которые применяются в смеси с отвердителями (амины, фталиевый и малеиновый ангидрид и др.), также оказывает неблагоприятное действие на организм.

Таким образом, как производство полимерных соединений, так и их переработка, сопровождаясь выделением в воздух рабочей зоны разнообразных по характеру действия газообразных веществ и пыли, может в зависимости от их концентрации и длительности воздействия приводить к развитию различных изменений в организме работающих. Диапазон этих нарушений достаточно широк - от изменений отдельных показателей гомеостаза до развития острых и хронических интоксикаций и заболеваний. Клинические проявления последних зависят от преобладания тех или иных компонентов, используемых при производстве полимерных соединений и обработке получаемых из них изделий. Поскольку же основными компонентами этих соединений являются мономеры, именно от характера их действия на организм и зависит в основном клиническая картина развивающейся у работающих профессиональной патологии.

В современных промышленных производствах, занятых переработкой полимерных материалов, вредные вещества, как правило, не превышают или незначительно превышают допустимые величины. В соответствии с этим случаи профессиональных интоксикаций встречаются здесь редко (главным образом при нарушении технологии производства и техники безопасности) и бывают не резко выражены. Обнаруживаются в первую очередь у лиц с повышенной чувствительностью кожных покровов и слизистых оболочек

верхних дыхательных путей, что проявляется развитием дерматитов, хронических ринитов, ларинго-фарингитов. В отдельных случаях, при значительных пылевых выделениях, возможно формирование пневмокониоза.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. С о к о л о в Л.Б. Основы синтеза полимеров методом поликонденсации /Л.Б.Соколов.- М.: Химия, 1979. 264 с.
2. Термостойкие ароматические полиамиды/Л.Б.Соколов, [и др.]. М.: Химия, 1975. 256 с.
3. М о р г а н П.У. Поликонденсационные процессы синтеза полимеров./П.У.Морган.- Л.: 1970. 228 с.
4. С и л и н г М.И. Поликонденсация. Физико-химические основы и математическое моделирование./М.И.Силинг.- М.: Химия, 1988.- 256 с.
5. К о р ш а к В.В., В и н о г р а д о в а С.В. Неравновесная поликонденсация /В.В.Коршак, С.В.Виноградова.-М.: Наука, 1972.- 696 с.
6. К о р ш а к В.В., В и н о г р а д о в а С.В. Равновесная поликонденсация. /В.В.Коршак, С.В.Виноградова.-М.: Наука, 1968.- 444 с.
7. В о л ь ф с о н С.А. Основы создания технологического процесса получения полимеров./С.А.Вольфсон.- М.: Химия, 1987.- 264 с.
8. Е н и к о л о п о в Н.С. Твердофазные химические реакции и новые технологии. /Н.С.Ениколопов//Успехи химии.- 1991.- вып.3.- т.60.
9. Технология пластических масс/ Под ред. В.В.Коршака. 3-е изд. М.: Химия, 1985. 560 с.
10. Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия, 1972. Т. 1, 2, 3.
11. В и н о г р а д о в а С.В., В а с н е в В.А. Поликонденсационные процессы и полимеры./С.В.Виноградова, В.А.Васнев.- М.: Наука, 2000.- 256 с.
12. С а в е л ь я н о в В.П. Общая химическая технология полимеров. /В.П.Савельянов.-М.: ИКЦ «Академкнига», 2007.- 336 с.
13. К и р е е в В.В. Высокомолекулярные соединения./В.В.Киреев.- М.: Химия, 1992.
14. В о л ь ф с о н С.А. Основы создания технологического процесса получения полимеров./С.А.Вольфсон.- М.: Химия, 1987.- 264 с.

15. Блиничева И.Б., Мизеровский Л.Н., Шарнина Л.В. Физика и химия волокнообразующих полимеров: Учеб. пособие/ И.Б.Блиничева, Л.Н.Мизеровский, Л.В.Шарнина; под ред. Б.Н. Мельникова; Иван. гос. хим.-технол. ун-т, Иваново, 2005. -376 с.
16. Николаев А.Ф., Крыжановский В.К. Технология полимерных материалов/А.Ф.Николаев, В.К.Крыжановский.- Спб.: Профессия, 2008.- 533с.
17. Торочешников Н.С., Родионов А.И. Техника защиты окружающей среды/ Н.С.Торошечников, А.И.Родионов.- М.: Химия. 1981. – 194с.
18. Ахмедьянова Р.А. Основы технологии полимеров: тексты лекций/Р.А. Ахмедьянова.-Казань: Изд-во Казан.гос.технол.ун-та,2007.- 168.
19. Журнал «Пластические массы» №5 1995г., №4 2004г., №9 2002г., №5 2002г.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	3
1. Из истории технологии полимеров	13
2. Состояние и тенденции развития полимерной отрасли	20
3. Аналитическая химия полимеров	28
4. Основы технологии синтеза полимеризационных полимеров	35
4.1. Особенности процессов полимеризации и поликонденсации	36
4.2. Полимеризационный метод синтеза полимеров	38
4.3. Полимеризация в массе	40
4.3.1. Физико-химические основы полимеризации в массе	40
4.3.2. Особенности процесса при глубоких степенях превращения	41
4.3.3. Механизм обрыва макрорадикалов на глубоких степенях превращения	44
4.3.4. Гетерогенная полимеризация	46
4.3.5. Регулирование процессов полимеризации в массе	47
4.3.6. Общие принципы построения технологического процесса получения полимеров в массе	51
4.3.7. Выбор типа реактора и режима процесса полимеризации в массе	56
4.3.8. Технологический расчет реактора	58
4.3.9. Достоинства и недостатки полимеризации в массе	60
4.4. Газофазная полимеризация	61
4.5. Полимеризация в суспензии	63
4.5.1. Физико-химические основы полимеризации в суспензии	63
4.5.2. Влияние некоторых факторов на процесс суспензионной полимеризации	64
4.5.3. Общие принципы построения технологического процесса суспензионной полимеризации	66
4.5.4. Технологические особенности суспензионной полимеризации	68
4.5.5. Достоинства и недостатки суспензионной полимеризации	69
4.6. Полимеризация в растворе	70
4.6.1. Физико-химические основы полимеризации в растворе	70
4.6.2. Кинетические закономерности процесса	73
4.6.3. Общие принципы построения технологии полимеризации в растворе	77
4.6.4. Технологические особенности полимеризации в растворе	78
4.6.5. Достоинства и недостатки полимеризации в растворе	80
4.7. Полимеризация в эмульсии	81

4.7.1. Физико-химические основы полимеризации в эмульсии	81
4.7.2. Механизм эмульсионной полимеризации	83
4.7.3. Принципиальная технологическая схема процесса эмульсионной полимеризации	87
4.7.4. Технологические особенности эмульсионной полимеризации	88
4.7.5. Достоинства и недостатки эмульсионной полимеризации	90
4.8. Заключение	91
5. Основы технологии поликонденсационных полимеров	93
5.1. Поликонденсация в расплаве	96
5.1.1. Физико-химические основы поликонденсации в расплаве	96
5.1.2. Основные реакции обратимых поликонденсационных процессов в расплаве	98
Влияние различных факторов на характеристики полимера при поликонденсации в расплаве	102
5.1.3. Катализ поликонденсации	107
5.1.4. Технологические особенности поликонденсации в расплаве	108
5.2. Поликонденсация в растворе	114
5.2.1. Назначение растворителя при получении полимеров поликонденсацией в растворе	115
5.2.2. Влияние основных факторов на характеристики полимера при поликонденсации в растворе (гомогенная поликонденсация)	121
5.2.3. Поликонденсация в бинарных растворителях	124
5.2.4. Поликонденсация, сопровождаемая самопроизвольным выделением полимера из раствора	125
5.2.5. Технологические особенности поликонденсации в растворе	127
5.3. Поликонденсация в эмульсии	131
5.3.1. Физико-химические основы поликонденсации в эмульсии	131
5.3.2. Компоненты эмульсионной системы	135
5.3.3. Влияние основных факторов на процесс эмульсионной поликонденсации	139
5.3.4. Технологические особенности эмульсионной поликонденсации	142
5.3.5. Достоинства и недостатки эмульсионной поликонденсации	144
5.4. Межфазная поликонденсация	146
5.4.1. Физико-химические основы межфазной поликонденсации	146
5.4.2. Влияние основных факторов на характеристики полимера при поликонденсации в системах жидкость-газ	149
5.4.3. Влияние основных факторов на характеристики полимера при поликонденсации в системах жидкость-жидкость	152

5.4.4. Технологические особенности межфазной поликонденсации	156
5.5. Поликонденсация в твердой фазе	161
5.5.1. Влияние основных факторов на характеристики полимера при твердофазной поликонденсации мономеров	
5.5.2. Технологические особенности твердофазной поликонденсации	167
5.6. Особенности свойств поликонденсационных полимеров	168
5.7. Связь свойств полимеров со свойствами исходных мономеров	169
5.8. Зависимость свойств полимеров от способа и условий поликонденсации	170
6. Макрокинетические особенности процессов синтеза полимеров	174
6.1. Иерархические уровни процессов синтеза полимеров	174
6.2. Термодинамика процессов синтеза полимеров	176
6.2.1. Полимеризация	176
6.2.2. Поликонденсация	187
6.2.3. Использование термодинамических расчётов	191
6.3. Тепловые особенности синтеза полимеров	193
6.4. Термодинамика разложения полимеров	195
6.5. Кинетические расчёты	198
6.6. Физико-химические и технологические особенности теплообмена в условиях синтеза полимеров	202
6.7. Особенности разделения систем полимер-растворитель	206
6.8. Гидродинамика и реология процессов синтеза полимеров	211
6.9. Влияние кинетической схемы процесса синтеза на характер изменения вязкости	215
6.10. Метод математического моделирования	220
7. Экологические проблемы полимерных технологий	225
Список литературы	233

Учебное издание

Усачева Тамара Сергеевна
Козлов Владимир Александрович

ОБЩАЯ ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛИМЕРОВ

Учебное пособие

Редактор В.Л. Родичева

Подписано в печать 13.03.2012. Формат 60x84 1/16. Бумага писчая.
Усл. печ. л. 13,72. Уч.-изд. л. 15,22. Тираж 100 экз. Заказ

Ивановский государственный
химико-технологический университет

Отпечатано на полиграфическом оборудовании
кафедры экономики и финансов ИГХТУ

153000, г. Иваново, пр. Ф. Энгельса, 7

