

КУРТА С.А. ХІМІЯ ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНИХ СПОЛУК .

Лекція №2

Тема 2. Методи синтезу та способи отримання ВМС.

2.1. Технологічні методи синтезу полімерів.

План:

2.2. Методи здійснення процесу полімеризації:

- полімеризація в блоці або масі,
- емульсійна полімеризація,
- суспензійна полімеризація,
- полімеризація в розчині,
- полімеризація на каталізаторах Циглера-Натта,
- метод полімеризаційного наповнення ВМС.

Зміст лекції

РОЗДІЛ 2. ТЕХНОЛОГІЧНІ МЕТОДИ ЗДІЙСНЕННЯ ПРОЦЕСУ ПОЛІМЕРИЗАЦІЇ

Залежно від вимог до полімеру і умов подальшої переробки й використання застосовують 4 основні промислові способи полімеризації [9]:

- полімеризація в блоці або в масі;
- полімеризація в розчині;
- емульсійна полімеризація;
- суспензійна полімеризація.

7.1. Полімеризація в блоці або масі

Для проведення полімеризації мономерів у масі за точно витриманої Т розчиняють ініціатор у мономері. За необхідності в реакційну масу вводять регулятори й пластифікатори. Готовий полімер може мати форму блока, трубки, стержня і т.д. Таким шляхом отримують найбільш прозорі матеріали – органічні скла. Можуть бути два способи блочної полімеризації:

1. Полімер розчинний у мономері (акрилати).

Через велику в'язкість і погану теплопровідність реакційної маси теплота реакції відводиться недостатньо швидко, унаслідок чого виникають місцеві перегріву, що призводять до зменшення ММ і полідисперсності. Значна усадка під час полімеризації в блоці, що зв'язана з різницею в d мономера і полімеру, зменшує точність “відливки”.

Метод полімеризації в масі використовують у техніці обмежено, найчастіше – для одержання поліметилметакрилатів, ПСТ.

2. Полімер нерозчинний у мономері (ВХ, НАК). Трохи знімаються попередні обмеження.

Полімер висаджується, реакцію зупиняють за відносно низьких S і відділяють нерозчинний полімер від мономера.

7.1.1. Полімеризація в розчині

Розрізняють 2 випадки: а) полімер і мономер розчинні в розчиннику; б) полімер висаджується в міру утворення.

У першому випадку продуктом є розчин полімеру, який можна безпосередньо застосовувати як лак, клей або для просочування (тканин, пластиків). Цей метод зручний, якщо в подальшому після синтезу полімер підлягає обробці в розчиненому вигляді. У зв'язку з реакцією передачі ланцюга радикальна полімеризація в розчині дає відносно низькомолекулярні продукти. Другий випадок дає більш високомолекулярні продукти. Так, у суміші води й метанолу 1:1 ММ поліметилметакрилату досягає 166000. З цієї причини, а також завдяки легкості відокремлення полімеру від мономера, цей метод знайшов значне застосування, особливо для іонної полімеризації, коли передача ланцюга на розчинник слабо виражена.

Роль розчинників дуже важлива для процесів полімеризації, під час яких реакція протікає практично моментально (іонна полімеризація). При цьому кількість тепла, що виділяється за одиницю часу, дуже велика, надлишок його відводиться на розчинник. Так, під час низькотемпературної іонної полімеризації застосовують рідкі, але леткі за Т реакції розчинники: етан, пропан та ін.

У разі додавання розчинника зменшується в'язкість (η) системи, що полегшує перемішування й відвід надлишкової теплоти.

7.2. Емульсійна полімеризація

Для проведення емульсійної (латексної) полімеризації (ЕП) мономер попередньо диспергують у воді і у вигляді емульсії полімеризують. Кінцевий продукт реакції являє собою колоїдний розчин полімеру. Такі колоїдні розчини синтетичних полімерів за аналогією з латексом натурального каучуку одержали назву синтетичних латексів.[16]

Для полегшення емульгування мономера й зростання агрегативної стійкості латексів у систему вводять спеціальні поверхнево-активні речовини-емульгатори (СЖК, солі органічних сульфокислот, синтетичні миючі засоби, мила). Їх дія полягає в зменшенні поверхневого натягу (δ) на межі розділу фаз мономер–вода.

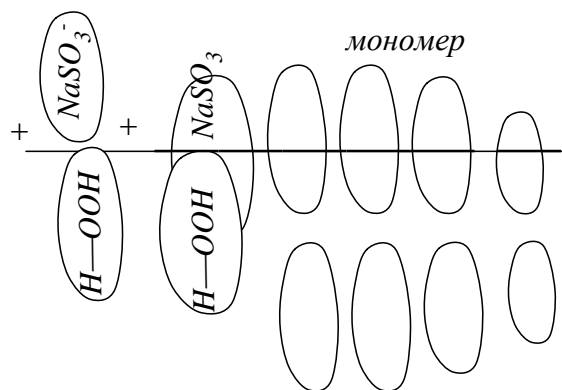


Рис. 7.1 Схема дії поверхнево-активних речовин-емульгаторів в полімері.

За відсутності емульгатора, після зупинення мішалки дисперсія крапель мономера у воді відразу розділяється на два шари: органічний – мономер і ВМС та неорганічний – водний.

Якщо додати емульгатор, він сорбується на поверхні крапель мономера й створює захисний шар, утворюючи міцели, що не призводить до коалесценції-розшаровування фаз. При цьому вуглеводнева частина мила (емульгатор), яка має гідрофобні властивості, орієнтована в мономерну фазу, а гідрофільна солеподібна група – до води.

Швидкість полімеризації в емульсії значно вища, ніж під час блочної полімеризації, а ММ більша. Не існує загального опису кінетики ЕП. Очевидно, накладаються додаткові фактори; рН, природа емульгатора (аніонний чи неіоногенний), його концентрація, розчинність мономерів у дисперсійному середовищі. Приблизні закономірності для мономерів різної розчинності виведені, але їх можна застосовувати тільки для конкретного процесу (тип емульгатора, мономера, ініціатора, рН та їх концентрація). (Вклад школи А.І.Юрженка, Н.С.Цветкова – укр.).

Молекулярна розчинність емульгатора дуже мала, основна маса частинок перебуває у вигляді міцел, яка визначається критичною концентрацією міцелоутворення (ККМ). Графічне зображення міцелоутворення зображене нижче на схемі.

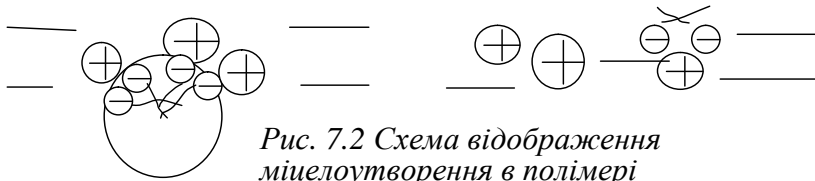


Рис. 7.2 Схема відображення міцелоутворення в полімері

Розчинність емульгатора натрієвих солей алкілмоносульфатів у воді – 1–5% – ККМ цього емульгатора складає 0,037%.

Нерозчинні у воді мономери мають досить високу розчинність у міцелах: 6,8% – стиролу, 9% – ізопрену.

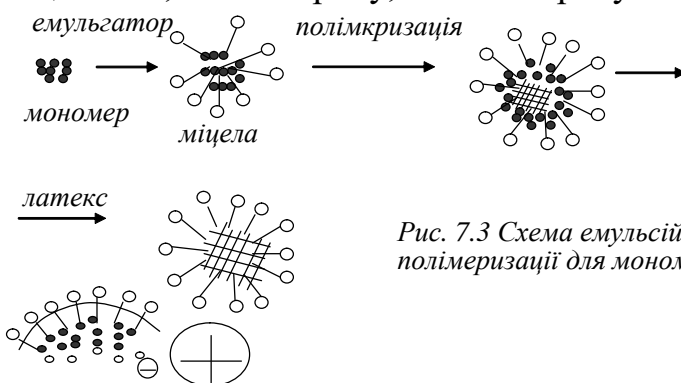


Рис. 7.3 Схема емульсійної полімеризації для мономерів

міцели 0,01÷0,1 мкм краплі \approx 1 мкм,
латексні частини полімеру \approx 0,1÷0,5 мкм.

Закономірності емульсійної полімеризації для мономерів:

- водорозчинні ініціатори ($K_2S_2O_8$) \rightarrow 2 $SO_4^{\bullet-} + 2K^+$;
- кількість і поверхня міцел більша, ніж крапель;

- реакція йде в міцелах;
- більша Мм; більша швидкість;
- немає проблем з відводом тепла, висока продуктивність;
- можливість безперервного процесу;
- глибока конверсія;
- забруднення полімеру емульгатором, буфером;
- енергозатратна сушка 40–60% розчину у воді.

Біля 20÷50% конверсії краплі зникають, а за 10÷20% конверсії – емульгатор витрачається. Зростання V і M_m пояснюють тим, що полімеризація проходить у ростучих колоїдних частинках (концентрація їх $10^{18}/\text{мл}$), де сконцентрований мономер, а R^* перебуває у водній фазі й проникає в кожен частинку в середньому 1 раз у 10–100 сек.

Часто латекси є товарним продуктом, тому не потрібно виділяти полімер (водоемульсійні фарби, латексні клеї, просочувальні латекси).

У зв'язку з широким використанням персональних комп'ютерів методи математичного моделювання процесів емульсійної полімеризації на затравках одержали широке поширення. Використання математичної моделі реактора, включаючи детальні хімічні й фізичні явища полімеризації, дає поглиблене розуміння процесів одержання полімеру й дозволяє проектувати вдосконалені технологічні схеми.

Авторами [13] розглянута й перевірена комп'ютерна модель, яка передбачає конверсію мономера, розмір частинок і деякі інші характеристики латексу ПВХ достатньо добре, вона застосовується для виробництва ПВХ і в подальшому може бути використана для передбачень і розрахунку показників якості одержаного полімеру.

У праці розглянутий підхід до математичного моделювання процесів емульсійної полімеризації вінілхлориду різних авторів і модель, запропонована Теплідісом, Хамалеком і Мак-Грегором. Розроблено програмне забезпечення для цієї моделі. Проведений цифровий експеримент, який підтверджує адекватність відбивання під час модельного розрахунку коливального характеру процесу, концентрації латексу, захищеності латексних частинок емульгатором, який показує необхідність доробки моделі з урахуванням колаісценції латексних частинок для визначення реального розміру частинок одержаного латексу і його полідисперсності.

Показані шляхи модифікації процесу безперервної емульсійної полімеризації шляхом дозування затравочного латексу для одержання полівінілхлориду з широким діапазоном властивостей, включаючи бімодальний розподіл частинок за розміром. Визначені оптимальні параметри процесу для проведення безперервної полімеризації ВХ за концентрації Е 30–1,5% з одержанням при цьому стабільного латексу, показана можливість безперервної зміни властивостей емульсійного ПВХ. Розроблена нова технологія [15] одержання емульсійного пастоподібного полівінілхлориду на нетрадиційних “затравках” високодисперсних кремнезему-аеросилах марок А-175, А-300, А-380 у реакторі безперервного типу з одержанням

монодисперсного полівінілхлориду. Це дозволило цілеспрямовано розглянути розмір латексних частинок залежно від кількості й дисперсності затравки. Технологія була випробувана в промислових умовах на реакторах (18 м³), причому концентрація (0,02–0,03%) і розмір частинок “затравки” кремнезему – (90–150 А°) були значно менші, ніж під час використання затравочного латексу. Показана можливість проведення безперервної емульсійної полімеризації ВХ зі зменшенням до 1,4% кількості емульгатора Е-30 за повної відсутності коливань процесу. Використані прийоми дозування затравки дозволяють одержати латекси з широким діапазоном властивостей, включаючи бімодальний розподіл частинок за розміром.

На промисловому обладнанні цеху ПВХ синтезовані затравочні латекси, використані для дозування в безперервних процесах одержання емульсійного ПВХ. Одержані дослідно-промислові зразки емульсійного ПВХ наближені за властивостями до мікросуспензійних марок ПВХ та імпортованих марок на зразок Hostalit і Scovinit.

З використанням “затравочної” технології на основі кремнеземів розроблені нові марки полівінілхлориду ПВХ-ЕП-7002А і ПВХ-ЕП-6602А з більш однорідним гранулометричним складом первинних і вторинних частинок, які наближаються до монодисперсного розподілу, порівняно із серійними марками ПВХ- ЕП-7002С, ПВХ-ЕП-6602С, що володіють значною полідисперсністю. Стандартні пасти на основі нової марки полівінілхлориду ПВХ-ЕП-7002А і ПВХ-ЕП-6602А за співвідношення (ПВХ: ДОФ=60:40) мають високу життєздатність, низьку початкову в'язкість і характер протікання, близький до ньютонівського. Нові марки дозволили замінити мікросуспензійний полівінілхлорид у рецептурі товарного пластизолу “Пастовіл-Д” зі збереженням життєздатності паст і пластизолів ПВХ більше ніж півроку.

7.3. Суспензійна полімеризація

Під час суспензійної полімеризації процес проходить так, як і під час емульсійної: в умовах змішування мономера з водою, але замість хороших емульгаторів застосовують погані – гідрофільні (водорозчинні) полімери – стабілізатори (полівініловий спирт, поліакрилова кислота, крохмаль, стиромалеїнат Na) у кількостях, що не перевищують 0,01–0,1%.

Закономірності суспензійної полімеризації для мономерів:

- утворюються не дрібні міцели й латексні частинки менше 1 мкм, а крупні краплі-суспензія (“гранульована”) розміром 0,1÷5 мм;
- ініціатори обов'язково повинні бути розчинні в мономері. Тому полімеризація всередині крапель іде як полімеризація в масі, її ще називають “мікроблочною”;
- стабілізатор-емульгатор за необхідності легко відмивають від полімеру, так як його небагато, то можна одержати відносно чистий полімер;
- простіша технологія, легше виділяти й сушити полімер, ніж під час емульсійної полімеризації.

Виробництво полівінілхлориду в суспензії

Велику частину ПВХ виготовляють суспензійним методом, який забезпечує високу якість полімеру (з порівняно вузьким молекулярно-масовим розподілом) і добре регулювання процесу (відхилення температури не перевищує 0,5 °С). Відвід теплоти реакції (91,6 кДж/моль) відбувається через дисперсне середовище (водяну фазу), в якому диспергують рідкий ВХ у присутності гідрофільних захисних колоїдів (стабілізаторів суспензії).

Вінілхлорид у водяній фазі перебуває у вигляді крапель, у яких і відбувається його полімеризація. Спочатку в кожній краплі виникають первинні частинки, які набухли в мономері і в разі збільшення їх кількості злипаються. Це спостерігається, коли конверсія ВХ досягає 20–30%. Далі в процесі завершення полімеризації рідкого ВХ частинки починають збільшуватися. Цей процес проходить через стадію утворення з частинок пористих твердих мікроблоків, які в кінцевому результаті перетворюються в монолітні тверді мікроблоки.

Суспензійний ПВХ отримують за напівбезперервною схемою. Полімеризація ВХ – періодичний процес. Подальші операції проводять безперервно. Як ініціатори використовують розчинні в мономері динітрил азобісизомасляної кислоти, пероксид лаурилу, пероксидикарбонати та ін. Деякі пероксидикарбонати прискорюють процес полімеризації ВХ у 2–3 рази. Найбільш ефективні суміші ініціаторів. Стабілізаторами служать метилцелюлоза, співполімери вінільного спирту з вінілацетатом та ін. Водорозчинна метилцелюлоза зі складом 26–32% метоксильних груп добре захищає краплі мономера від агрегування за значно менших концентрацій за відношенням до інших стабілізаторів. Для забезпечення постійного значення рН під час полімеризації ВХ вводять буферні добавки (водорозчинні карбонати чи фосфати).

Таблиця. 7.1.

Типові рецептури реакційних мас під час суспензійної та емульсійної полімеризації ВХ

Назва компонентів	Суспензійна полімеризація ВХ, вміст компонентів у %	Емульсійна полімеризація ВХ, вміст компонентів у %
Вінілхлорид	100	100
Вода	150 – 200	150 – 200
Ініціатор	0,2 – 0,8	1 – 3
Стабілізатор	0,3 – 1	–
Емульгатор	–	1 – 3
Регулятор рН	0,1 – 1	0,25 – 2,0

Дуже важливим параметром процесу, що визначає молекулярну масу ПВХ, ступінь розгалуження макромолекул і термостабільність полімеру, є температура реакції. На властивості полімеру впливають також масові відношення води й мономера, ступінь конверсії та інші фактори. Розміри

частинок полімеру (до 600 мкм, як правило, 75–150 мкм) залежать від типу використаного стабілізатора, його кількості й інтенсивності перемішування.

7.4. Полімеризація на каталізаторах Циглера–Натта

Відомі каталізатори Циглера–Натта гетерогенного й гомогенного типів. Як указувалося вище, тільки в присутності гетерогенних каталізаторів Циглера–Натта виходять ізотактичні полімери на основі α -олефінів, хоча відомо кілька прикладів утворення й синдіотактичних структур [6].

Взаємодія ліганду з мономером під час ізотактичної полімеризації. Вважають, що ріст ланцюга на гетерогенних каталізаторах відбувається на активних ділянках кристалічної поверхні нерозчинної сполуки перехідного металу (наприклад, $TiCl_4$). Такі активні центри виникають у результаті реакції розчинної сполуки металу груп I–III (наприклад, $Al(C_2H_5)_3$ або $Al(C_2H_5)_3Cl$) з поверхнею $TiCl_4$. За хімічною структурою активні ділянки ідентичні біметалічним або монометалічним сполукам. Орієнтація молекули мономера в разі приєднання її до зростаючого ланцюга залежить не тільки від хімічної будови каталізатора, але й від типу кристалічної структури останнього. Рушійна сила для ізотактичного росту визначається сумою стеричних і електростатичних взаємодій між замісником вхідного мономера й лігандами перехідного металу на активних ділянках кристалічної поверхні. Мономер може наблизитися до зв'язку перехідний метал – вуглець тільки в одній-єдиній конфігурації. Унаслідок обертання зв'язку перехідний метал – вуглець взаємодії між вхідним мономером і мономерною ланкою на кінці полімерного ланцюга зводяться до мінімуму, у результаті чого замісник кінцевої мономерної ланки відсувається від вакантної орбіталі металу. Ізотактичне приєднання такого типу було запропоновано називати моделлю взаємодії ліганд – мономер.

Відомий ряд інших моделей ізотактичного приєднання, але, мабуть, жодна з них не має загального застосування. Так, думають, що під час спірального росту ланцюга на кристалічній поверхні утвориться ізотактичний полімер, що зумовлено взаємодією мономера з такою спіраллю. Таким чином, спіраль не є обов'язковою умовою для ізотактичного приєднання. Багато дослідників підкреслювали роль сполуки металу в каталітичній системі. Натта припустив, що біметалічні каталізатори асиметричні й координуються з мономерами тільки в одній конфігурації. Родрігес і Ван Лой зв'язують ізотактичне приєднання зі взаємодіями між мономером і частиною біметалічного каталізатора. Спираючись на те, що присутність сполуки металу необов'язкова в ізотактичній полімеризації, Бур заперечує такі моделі. Однак ця модель не суперечить моделі взаємодії ліганд – мономер, якщо в полімеризації Циглера – Натта справедливий як моно-, так і біметалічний механізм.

Кристалічна структура каталізатора. Ізотактична полімеризація дуже чутлива до типу кристалічної структури поверхні каталізатора. Для того, щоб кристал був електронейтральним, у будь-яких координатах повинен бути ряд вільних лігандних місць. Кристали α - $TiCl_4$ побудовані з елементарних

кристалічних пластин (7.4), кожна з яких містить шар титану, ув'язнений між двома шарами хлору.

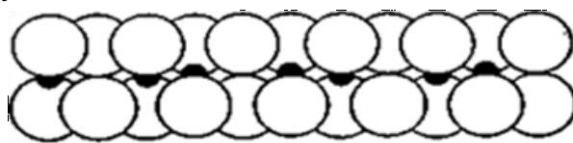


Рис. 7.4 Кристали $\alpha\text{-TiCl}_4$

Атоми титану й хлору в рис 7.4 зображені у вигляді маленьких чорних і великих білих куль відповідно. Два шари атомів хлору чергуються із шаром титану вздовж головної кристалічної осі. Атоми титану розташовуються в проміжках між атомами хлору, утворюючи октаедричні ґрати, тоді як самі атоми хлору щільно упаковані в гексагональних ґратах. Кожен третій атом титану в ґратах відсутній. Такі титанові ділянки, кожна з яких містить вакантне місце, і є активними центрами TiRCl_3 під час полімеризації Циглера–Натта. Вони утворюються на титанових ділянках у результаті алкілування, що йде із заміною атома хлору на групу R. Звичайно вважають, що активні центри (вакантні місця титану) розташовані на краях елементарних пластин, а не в головній площині кристала. Це підтверджується мікроскопічними дослідженнями росту полімеру на ребрах кристала.

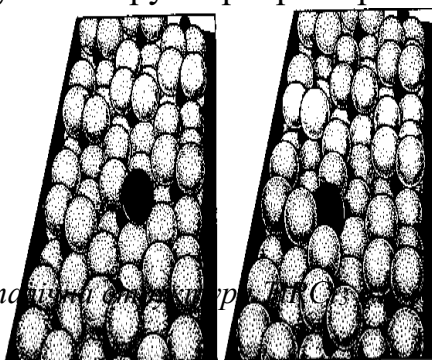


Рис. 7.5 Кристалічна структура $\alpha\text{-TiCl}_4$ в процесі ізотактичного приєднання

На рис. 7.5 показано, як міняється кристалічна структура в процесі ізотактичної полімеризації (у рамках моделі взаємодії ліганд – мономер). Один зростаючий полімерний ланцюг, зображений у вигляді великої чорної кулі, наведений на рис. 7.5 (маленькими чорними кулями позначені атоми титану, а великими білими – хлорні ліганди). Структури, подані на рис. 7.5, відрізняються геометрією активної титанової ділянки. При цьому все розходження полягає в тому, що зростаючий полімерний ланцюг і орбітальне вакантне місце в них помінялися місцями. Це відповідає різним геометричним структурам для активного центра до і після приєднання молекули мономера до зростаючого ланцюга. Обидва положення нееквівалентні, причому для полімерного ланцюга краща орієнтація наведена на рис. 7.5. Вона відрізняється від полярної поверхні TiCl_4 більше ніж за іншої орієнтації. Сумарний ступінь ізотактичної полімеризації залежить від відношення швидкості міграції полімерного ланцюга до швидкості впровадження мономера в ланцюг. Ізотактичний процес іде, якщо міграція протікає швидше ніж упровадження. Для кожного конкретного випадку це відношення визначається природою мономера й каталітичної системи, а також

температурою полімеризації. Так, полімеризація пропілену за температури 50–100 °С у присутності $(C_2H_5)_3Al-\alpha-TiCl_4$ іде як ізотактичний процес. Зі зниженням температури можна чекати збільшення ролі синдіотактичного приєднання, тому що при цьому створюються більш сприятливі умови для впровадження мономера, що зумовлено більш сильною координацією мономера й каталізатора. Тенденція до утворення синдіотактичного полімеру спостерігалася під час полімеризації пропілену тільки за дуже низьких температур ($\sim -70^\circ C$). За підвищених температур (вище 50–100°C), мабуть, процес повинен бути зміщений у бік нестереоспецифічної (атактичної) полімеризації через ослаблення координації між мономером і каталізатором.

Сильна залежність ізотактичного приєднання від кристалічної структури каталізатора стає очевидною під час розгляду різних кристалічних форм того самого каталізатора. Відомо, що $TiCl_4$ існує в чотирьох різних формах: звичайно використовується α -форма, що була описана вище, β -, γ - і δ -форма (кристали- $\alpha-TiCl_4$ коричневого кольору, тоді як інші форми пофарбовані у фіолетовий колір). Тетрахлориди титану в α -, γ - і δ -форми практично не відрізняються за поведінкою; у присутності каталізаторів на основі таких сполук виходять ізотактичні полімери. Це зумовлено близькістю кристалічних структур зазначених форм $TiCl_4$. $\gamma-TiCl_4$ має шарувату структуру, аналогічну $\alpha-TiCl_4$, але в першій атомі хлору щільно впаковані в кубічних ґратах, а в другій – у гексагональній структурі. Для $\delta-TiCl_4$ характерна змішана гексагональна й кубічна щільно впакована шарувата структура.

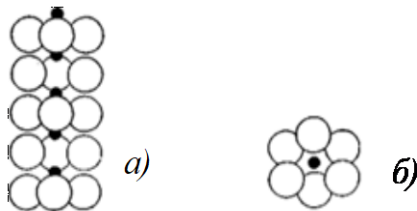


Рис. 7.6 Схема кристалічної структури $\beta-TiCl_4$

*а) вид зверху;
б) вид спереду.*

Відмінності в поведінці $\beta-TiCl_4$ зумовлені особливостями кристалічної структури цієї форми, що являє собою вузли лінійних ланцюгів $TiCl_4$. Схематично його структура подана у вигляді рис. 7.6(а) і рис. 7.6(б). За такої структури створюється поверхня, в якій одна половина атомів титану має два вакантні місця, а інша – тільки одне. Титанові ділянки з двома вакантними місцями відповідальні за нестереоспецифічні властивості $\beta-TiCl_4$. Вони утворюють центр з вільною конфігурацією, тому що напрямок одного з атомів хлору і/або зростаючого полімерного ланцюга не буде строго фіксовано. Ця ситуація прямо протилежна тій, що спостерігається для інших тетрахлоридів титану (одне вакантне місце на активне положення), в яких усі атоми хлору й полімерний ланцюг строго фіксовані на твердій поверхні титанового центра. Утворенню невеликої кількості ізотактичного полімеру в присутності $(C_2H_5)_3Al-\alpha-TiCl_4$, мабуть, сприяють титанові центри тільки з одним вакантним місцем.

Взаємодія мономер – мономер у синдіотактичній полімеризації.

Високосиндіотактичний полімер у присутності каталізаторів Циглера–Натта вдалося одержати тільки в результаті полімеризації пропілену. Синдіотактичні фракції виявлені також під час полімеризації бутадієну у визначених умовах. Для одержання синдіотактичного поліпропілену були використані й гетерогенні й гомогенні каталізатори, але тільки в присутності розчинних каталізаторів удалося синтезувати високосиндіотактичний поліпропілен, що не містить ізотактичної структури. Ступінь синдіотактичності в полімеризації на гетерогенних каталізаторах виявився низьким. У розчинних каталізаторах Циглера–Натта, необхідних для утворення синдіотактичного поліпропілену, як компонент перехідного металу можуть використовувати практично тільки сполуки ванадію.

Каталізатор, що утвориться на основі VCl_3 і $(C_2H_5)_2AlCl$ у присутності третього компонента (анізолу), – один із найбільш ефективних каталізаторів для одержання синдіотактичного поліпропілену. Замість них можуть застосовуватися також ацетилацетонат ванадію і різні ванадати $[VO(OR)_xCl_{3-x}]$, де $x = 1-3$, але вони характеризуються меншою стереоспецифічністю. Приєднання анізолу або інших електронодонорних речовин, наприклад, фурану й діетилового ефіру до каталітичних систем, підвищує їх синдіотактичну стереоспецифічність, але механізм цього явища залишається незрозумілим. Синдіотактичність збільшується зі зниженням температури, тому для одержання полімерів з високим ступенем синдіотактичності полімеризацію проводять звичайно за температур, нижче $-40^\circ C$ і найчастіше $-78^\circ C$. Як правило, такі каталізатори також потрібно готувати за низьких температур, оскільки під час одержання їх за подальшого нагрівання вище температури $-40^\circ C$ багато стає гетерогенними й не дає більше синдіотактичного полімеру.

Рушійна сила для синдіотактичного приєднання на каталізаторах Циглера–Натта має ту ж природу, що й під час низькотемпературної радикальної та іонної некоординаційної полімеризації: відштовхування однаково заряджених замісників у мономерній ланці на кінці ланцюга і у вхідного мономера. Звичайно, це називають моделлю взаємодії мономер – мономер для синдіотактичного приєднання.

У випадку гомогенного каталізатора можлива координація мономера (і впровадження його в полімерний ланцюг) у кожній з двох можливих конфігурацій. Стереоспецифічність каталізатора синдіотактичної полімеризації Циглера–Натта викликається тими ж факторами, що виявляються в разі зниження температури реакції в некоординаційній полімеризації.

Кінетика полімеризації на каталізаторах Циглера-Натта

Кінетика полімеризації Циглера–Натта досить складна, як і інші аспекти цього процесу. При цьому кінетика гомогенної полімеризації обраховується, як правило, легше ніж кінетика гетерогенної реакції. Для гомогенних процесів застосовні ті ж закономірності, що й для некоординаційної іонної

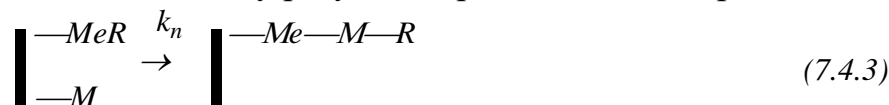
полімеризації. Необхідно тільки враховувати реакції обриву. Хоча закони кінетики гомогенних реакцій у ряді випадків були досить успішно перенесені на гетерогенну полімеризацію Циглера–Натта, це варто визнати скоріше винятком, ніж правилом. Для коректної обробки гетерогенних процесів необхідно користуватися рівняннями для гетерогенної кінетики. Загальні закономірності такого підходу будуть коротко розглянуті нижче.

Схема реакцій полімеризації на катализаторах Циглера–Натта

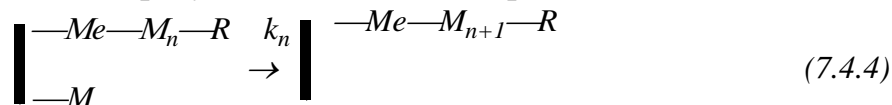
Можливий розгляд полімеризації як адсорбції мономера й металоорганічної сполуки MeR . металу груп I–III з розчину поверхнею з'єднання перехідного металу (позначено жирною вертикальною лінією)



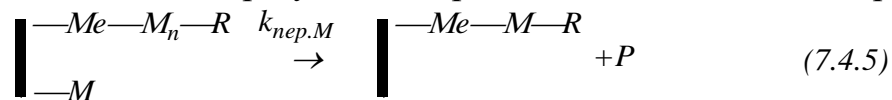
з наступним ініціюванням у результаті реакції між адсорбованими частками



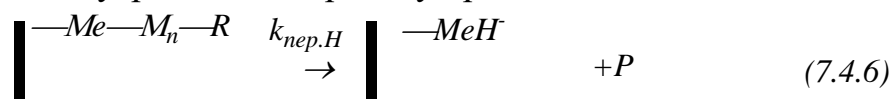
і ростом ланцюга в результаті аналогічної реакції



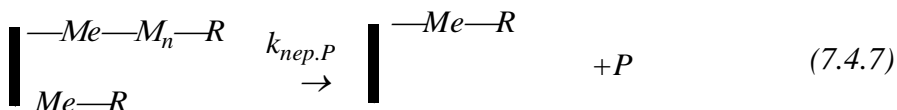
Обрив може мати місце в результаті передачі ланцюга на мономер



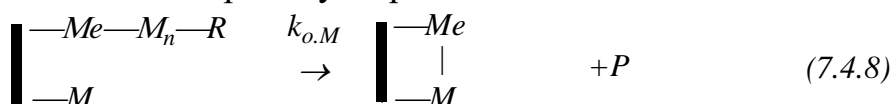
мимовільного внутрішнього переносу протона



або передачі ланцюга $Me - R$



а також реакції з мономером з утворенням неактивної частки



Можливі також інші реакції обриву, наприклад передача ланцюга на перехідний метал катализатора або сполуки, що містять активний атом водню (H_2 , H_2O , ROH і т.д.).

7.5. Одержання ВМС методом полімеризаційного наповнення

Метод полімеризаційного наповнення виник як альтернатива механічному способу наповнення полімерів, але тепер його часто використовують як один із найновіших способів полімеризації мономерів на поверхні високодисперсних наповнювачів з рідкої та газової фаз. У якості наповнювачів можуть використовуватися високодисперсні пірогенні кремнеземи: аеросили з питомою поверхнею 100–500 м²/г.

Кремнеземи добре відомі як активні посилюючі наповнювачі еластомерів [12]. Уперше детально вивчав вплив осажденного й пірогенного кремнезему, як наповнювача полівінілхлориду, Гузеєв В.В. У результаті проведених дослідів [13] розподіл аеросилу в пластифікованому полівінілхлориді електронно-мікроскопічним методом було показано, що вихідна надмолекулярна глобулярна структура наповненого суспензійного ПВХ зберігається в процесі переробки через розплав. Як виявилось, це має велике принципове значення для цілеспрямованої модифікації властивостей полівінілхлориду [14].

Застосування високодисперсного кремнезему, як тиксотропного агента в пластифікованому ПВХ, у кількості від 0,2% до 7%, значно згущує пластизол, причому збільшення кількості аеросилу більше 7,7% призводить до різкого зростання в'язкості розплаву. Під час вивчення характеру розподілу аеросилу А-175 в полімерній матриці ПВХ [29] виявилось, що малі частинки (0,015 мкм) аеросилів розподіляються в міжглобулярних ділянках, будучи своєрідною міткою надмолекулярної структури ПВХ-глобул з розміром приблизно 1 мкм.

Механічне змішування наповнювача з полімером призводить до утворення просторової структури, яка формується залежно від надмолекулярних утворень ПВХ і взаємодії з ним частинок наповнювача, причому природа поверхні наповнювача значно впливає на це. У результаті розрахунку термодинамічних характеристик ПВХ, наповненого різними за природою наповнювачами, було показано, що тільки біла сажа (БС-30) значною мірою зменшує міжмолекулярну взаємодію у ПВХ, зумовлену співвимірністю розмірів її частинок і міжглобулярних ділянок ПВХ.

Визначені також закономірності впливу наповнювачів на механічні властивості композицій ПВХ. Вияснено, що дія наповнювачів по-різному виявляється для малих (до 5-7%) і більших (7-20%) концентрацій, що зумовлено виявленням різних рівнів структурування в композиціях. Цими ж авторами були вивчені фізичні аспекти отримання й переробки пластифікованих наповнених композицій ПВХ. Виявилось, що наповнювач сильно не впливає на температуру склування неластифікованого полівінілхлориду. Очевидно, це зв'язано з утворенням у рухомому пластифікованому ПВХ додаткової кількості ефективних зв'язків, що призводить до зниження кількості конформацій ланцюгів ПВХ.

Вивчення інших композицій, отриманих змішуванням ПВХ і наповнювачів на стадії переробки, показали, що морозостійкість під час

введення високодисперсного кремнезему практично не погіршується доти, доки він не утворить просторової сітки. Граничний об'ємний опір композицій з аеросилами значно зростає в разі введення модифікаційних кремнеземів. Розхід і екстракція пластифікаторів у ПВХ з аеросилами збільшується пропорційно до кількості наповнювача, а термостабільність при цьому падає.

ПВХ, наповнений дисперсними кремнеземами, знаходить застосування як реологічна добавка, як регулятор теплостійкості, морозостійкості, міцності й стійкості до зношування полівінілхлоридних композицій. У теперішній час він застосовується для зміни структури поверхневого покриття штучної шкіри, зміни його світлорозсіюючих характеристик.

7.5.1. Полімеризаційне наповнення ПВХ

Дослідження ряду властивостей ПВХ композицій, наповнених високодисперсними кремнеземами, простим механічним змішуванням компонентів показало, що цим способом не можна добитись високих показників. [10] Досліджений авторами [11] метод полімеризаційного наповнення полягає в тому, що полімерний композиційний матеріал отримують безпосередньо в процесі синтезу полімеру, шляхом введення наповнювача на стадію полімеризації мономера. До переваг методу полімеризаційних наповнювачів можна зарахувати наступне:

- можливість отримувати високонаповнені полімерні композиційні матеріали, які містять 85–95% наповнення, з рівномірним розміщенням його в полімерній матриці;
- економію дефіцитних полімерів, які отримують на основі збільшення використання мінеральних наповнювачів у композитах, зі зниженням ціни;
- збільшення продуктивності виробництва й зниження абразивного зношування установок у результаті переробки високонаповнених композицій, що зв'язано з покриттям поверхні частинок наповнювачів полімерною оболонкою;
- розширення асортиментів за використання полімеризаційно-модифікованих наповнювачів і утворення на їх основі принципово нових полімерних композиційних матеріалів зі значним покращенням фізико-механічних і хімічних властивостей;
- використання цього методу для модифікації-покриття частинок дисперсних наповнювачів необхідними плівками полімерів під час полімеризації їх мономерів.

Реалізація процесу раціонального перемішування ПВХ і аеросилів відповідає методам полімеризаційного наповнення. Властивості полівінілхлориду визначаються багатьма факторами, серед яких слід відзначити чотири основні: форма, розмір частинок наповнювача, характер і сила взаємодії між полімерною матрицею і поверхнею наповнювача. Дисперсні кремнеземи мають ідеальну сферичну форму частинок дуже малих розмірів (0,007 – 0,016 мкм). Проблема використання їх для наповнювання

ПВХ полягає у взаємодії з поверхнею кремнезему, оскільки механічне змішування не дає бажаних результатів.

Існує ряд методів досягнення хорошої взаємодії між ПВХ і наповнювачем. До них можна зарахувати полімеризацію вінілхлориду в колоїдному розчині свіжоутвореного гелю кремнієвої кислоти, при цьому полімеризацію ВХ ініціюють водорозчинні ініціатори. Деколи як наповнювач використовують частинки кварцового скла, що взаємодіють з мономером у присутності бісульфатних іонів. Фірмою Баєр запатентований спосіб отримання й застосування неорганічних пігментів і наповнювачів з привитими полімерами. Для цього емульсійну полімеризацію ВХ здійснювали в інертній атмосфері в присутності диспергованих наповнювачів і відновників. Модифіковані, таким чином, наповнювачі й пігменти застосовували в лакофарбних матеріалах із ПВХ, що значно покращило їх властивості. У деяких випадках наповнювачі попередньо прожарювали за температури 100–150°C, що призводило до покращення диспергування їх у мономері й отримання стабільних, рівномірно наповнених полівінілхлоридних матеріалів.

Однак у полівінілхлорид можна ввести не більше 20% високодисперсних наповнювачів, причому розміри його частинок не повинні перевищувати 100 мкм, а конверсія вінілхлориду досягає 80% від кількості мономера, який міститься в суспензії або емульсії. Тому для збільшення ефективності введених наповнювачів полімеризацію ВХ проводять в умовах барботування газофазного ініціатора, а отримані композиційні матеріали використовують в електротехнічній промисловості.

У більшості описаних способів кількість ПВХ, хімічно зв'язаного з поверхнею наповнювача, дуже мала або зовсім відсутня, оскільки мономер хімічно не взаємодіє з наповнювачем. Щоб збільшити кількість привитого ПВХ і покращити його властивості, для полімеризаційного наповнювання використовують наповнювачі, модифіковані біфункціональними реакційноздатними речовинами, такими як вінілсилани, ненасичені кислоти. Інколи поверхню наповнювача обробляють перекисними або іншими ініціаторами полімеризації мономерів, які виступають у ролі зв'язуючих між полімерною матрицею й наповнювачем. При цьому кількість привитого полімеру зростає до 5–10 %, а вихід його рівний 0,1 г/г наповнювача [11].

З метою покращення властивостей полівінільних композицій полімеризацію ВХ проводять також у присутності ПАР [12], пластифікаторів, барвника або інших твердих інгредієнтів ПВХ-композицій, які зазвичай вводять у полімер на стадії переробки у виріб. Такий спосіб дозволяє рівномірно розподілити їх у полімерній матриці й підвищити ефективність їх дії в ПВХ.

Найбільш цікавим, з технологічного погляду, є спосіб газофазної полімеризації ВХ на поверхні неорганічних твердих речовин. Він дозволяє регулювати в широких параметрах кількість привитого на поверхню наповнювача ПВХ, при цьому є можливість використовувати як субстрат навіть порошкоподібний ПВХ, змішаний з необхідними добавками ПВХ-

композицій. Полімеризацію проводять у присутності невеликої кількості води, спирту й парофазного ініціатора полімеризації сірчистого газу. Отримані в результаті цього процесу наповнювачі з полімерним покриттям використовують для виготовлення конструкційних матеріалів. Для отримання значної кількості привитого полімеру (до 25%) полімеризацію ВХ ведуть за тиску насиченої ним пари. Є декілька праць, де досліджені рідинна і газофазна полімеризація ВХ на закріплених металокомплексних катализаторах. Для цього катализатори типу Циглера–Натта прививали до поверхні мінерального наповнювача-перліту, а потім за температур $-20\text{ }^{\circ}\text{C} - +80\text{ }^{\circ}\text{C}$ проводили полімеризацію ВХ, до конверсії 60%, причому привитого ПВХ утворилося лише 4–5%. Виявилося, що швидкість процесу на закріплених металокомплексних катализаторах значно вища, ніж на аналогічних системах у масі мономера, а механізм процесу складається з початкового радикального процесу, який потім переходить в іонно-координаційний. Про це свідчать також бімодальний молекулярно-масовий розподіл в утвореному ПВХ.

Таким чином, дослідження взаємодії ВХ з кремнеземом у процесі рідкофазної полімеризації ВХ у присутності кремнезему, а також полімеризаційна модифікація високодисперсних оксидів, шляхом газофазної привитої полімеризації ВХ на їх поверхні, поки що мало вивчені, тому представляють значний інтерес для вирішення ряду теоретичних і практичних завдань, ціленаправленого синтезу композиційних матеріалів на основі ПВХ і кремнезему та отримання підсилюючих наповнювачів і спеціальних добавок на основі аеросилу, модифікованого полівінілхлоридом.

Висновки

1. Залежно від вимог до полімеру і умов подальшої переробки й використання застосовують 4 основні промислові способи полімеризації [9]: полімеризація в блоці або в масі; полімеризація в розчині; емульсійна полімеризація; суспензійна полімеризація, полімеризаційне наповнення.
2. Для проведення полімеризації мономерів у масі розчиняють ініціатор у мономері. Готовий полімер може мати форму блока, трубки, стержня і т.д. Таким шляхом отримують найбільш прозорі матеріали – органічні скла. Можуть бути два способи блочної полімеризації: в блоці і в розчині.
3. Для проведення емульсійної (латексної) полімеризації (ЕП) мономер попередньо диспергують у воді і у вигляді емульсії полімеризують. Кінцевий продукт реакції являє собою колоїдний розчин полімеру.
4. Під час суспензійної полімеризації процес проходить так, як і під час емульсійної: в умовах змішування мономера з водою, але замість хороших емульгаторів застосовують погані – гідрофільні (водорозчинні) полімери – стабілізатори
5. Відомі катализатори Циглера–Натта гетерогенного й гомогенного типів. Як указувалося вище, тільки в присутності гетерогенних катализаторів Циглера–Натта виходять ізотактичні полімери на основі α -олефінів, хоча відомо кілька прикладів утворення й синдіотактичних структур.

6. Кінетика полімеризації Циглера–Натта досить складна, як і інші аспекти цього процесу. При цьому кінетика гомогенної полімеризації обраховується, як правило, легше ніж кінетика гетерогенної реакції.

7. Метод полімеризаційного наповнення виник як альтернатива механічному способу наповнення полімерів, але тепер його часто використовують як один із найновіших способів полімеризації мономерів на поверхні високодисперсних наповнювачів з рідкої та газової фаз. У якості наповнювачів можуть використовуватися різні типи наповнювачів.

8. Найбільш цікавим, з технологічного погляду, є спосіб газофазної полімеризації ВХ на поверхні неорганічних твердих речовин. Він дозволяє регулювати в широких параметрах кількість привитого на поверхню наповнювача ПВХ

Рекомендована література

Базова

1. Курта С.А., Курганський В.С. Хімія і технологія ВМС, навчальний посібник, рекомендовано МОН України, Івано-Франківськ: Видав. «Плай» ЦІТ Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника, 2010. –291 с., ISBN 966-640-164-9. II доповнене видання. Свідоцтво про реєстрацію авторського права на твір в Україні, № 25394 від 20.08.2008р.
2. Ластухін Ю.О., Воронов С.А. Органічна хімія. Підручник для вищих навчальних закладів.– Л: Центр Європи, 2001.– 864 с.
3. Курта С.А., Лучкевич Є.Р., Матківський М.П. Хімія органічних сполук. Підручник для вищих навчальних закладів. – Івано-Франківськ:, 2013.– 599 с. вид-во. Прикарпат.нац.ун-т ім. В.Стефаника.400 екз.
4. Стельмах Г.І., Микитин І.М., Курта С.А., Лясковська М.Р., Методичні вказівки до лабораторних та практичних робіт з курсу «Хімія ВМС». МОН ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника, Івано-Франківськ 2019, 92 с.
5. Ю.П.Гетьманчук, М.М.Братичак. Хімія та технологія полімерів, підручник. — Львів.: Бескид Біт, 2006 – 496 с.
6. Ю.П. Гетьманчук, М.М.Братичак. Хімія високомолекулярних сполук, підручник. — Львів, Видав. у-ту «Львівівська політехніка», 2008 – 460 с.
7. Курта С.А. Хімія і технологія хлорорганічних сполук. Монографія. Видавництво «Плай» ЦІТ Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника Підп. до друку 30.12.2008., опуб. 12.03.2009 р.,-262 с. тираж 300 шт., 76000, м. Івано-Франківськ, вул. С. Бандери 1, свідоцтво про реєстрацію авторського права на твір в Україні № 30576 від 08.10.2009 р.

Допоміжна

8. Курта С.А. Взаимодействие хлористого винила с поверхностью дисперсных окислов. Автореф. дис. на соиск. уч. ст. канд. тех. наук. Львов, 1988. -22 с.
9. Курганський В.С. Кинетика синтеза и физико-химическое изучение пероксидных полимерных ПАВ на основе малеинового ангидрида. Автореф. дис. на соиск. уч. ст. канд. хим. наук. — Львов, 1984. -16с.
10. Курта С. А. Будова речовини : навчально-методичний посібник / Курта С. А. – Івано-Франківськ ; Калуш : ВДВ ЦІТ Прикарпат. нац. ун-ту ім. В. Стефаника, 2007. – 162 с. – (Свідоцтво про реєстрацію авторського права на твір. № 25385 від 20.08.2008
11. Лучкевич Є.Р. Хімія ароматичних азосполук : монографія / Є.Р.Лучкевич. – Івано-Франківськ : ВДВ ЦІТ Прикарпат. нац. ун-ту ім. В. Стефаника, 2013 р. – 285 с.

12. Курта С.А. Природні вуглеводи і полісахариди. Навчальний посібник. ISBN 878-866-8868-84-3. Видав: Супрун В.П.76025, Івано-Франківськ, вул. В.Великого,12,аХТел.: (0342) 71-04-40,e-mail:printsv@ukr.net, Свід. про внесення до Держреєстру від 17.10.2005р. Серія ІФ №25. – 100с.
13. Курта С.А. Основи нафтохімії. Навчальний посібник. Друк: Голіней О.М..76008, Івано-Франківськ, вул. Галицька 128 Тел.: (0342) 58-04-32(+380505403064 – 183 с.(друк. арк. 11,62) Рішення Вченої Ради Факультету природничих наук ПНУ, протокол №3 від «12» грудня 2018 року. Свідоцтво про реєстрацію авторського права на твір.№85804 від 10.02.2020р. ст.1.Рішення Мінекономіки торг. Та сільс. Госп.. України.м. Київ. 01008 вул. Грушевського 12\2.
14. Курта С.А. , Хацевич О.М. Основи квантової хімії. (навчально посібник) . Рішення Вченої Ради Факультету природничих наук ПНУ, протокол № 2 від «22» лютого 2018 року р.-235с. Свідоцтво про реєстрацію авторського права на твір.№85470 від 21.01.2020р. ст.1.Рішення Мінекономіки. України м. Київ, 01008 вул. Грушевського

Завдання для самоконтролю

Питання 1. Практичні методи здійснення полімеризації. Полімеризація в масі й розчині.

Питання 2. Особливості полімеризація мономерів в емульсії і суспензії.

Питання 3. Полімеризація на каталізаторах Циглера- Натта. Кінетика і термодинаміка процесу.

Питання 4. Полімеризаційний спосіб полімеризації, як альтернатива механічному змішуванню ВМС.