

Тема: Технологічні методи здійснення полімеризації.

Мета: ознайомитися з закономірностями одержання високомолекулярних сполук різними методами.

Вступ

План.

1. Полімеризація в блоці або масі.
2. Полімеризація в розчині
3. Емульсійна полімеризація
4. Суспензійна полімеризація

Висновки

Література

Питання

Вступ

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

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

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.

2. 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 миттєво (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 T реакції розчинники: етан, пропан та ін.

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

3. 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.

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.

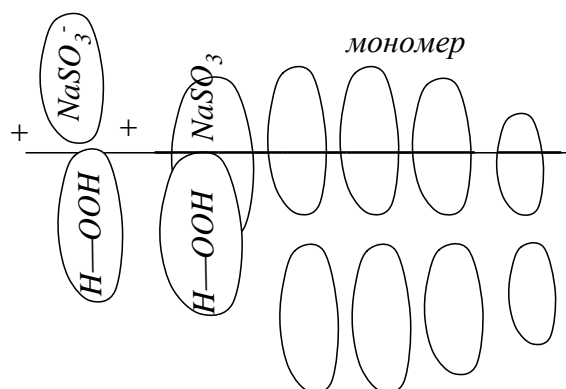


Рис. 7.1 Схема дії поверхнево-активних речовин-емульгаторів в полімері.

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-розшарування 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.

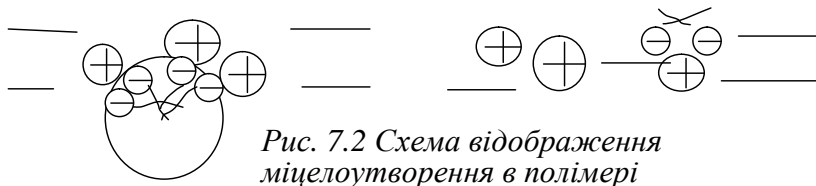


Рис. 7.2 Схема відображення міцелоутворення в полімері

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

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

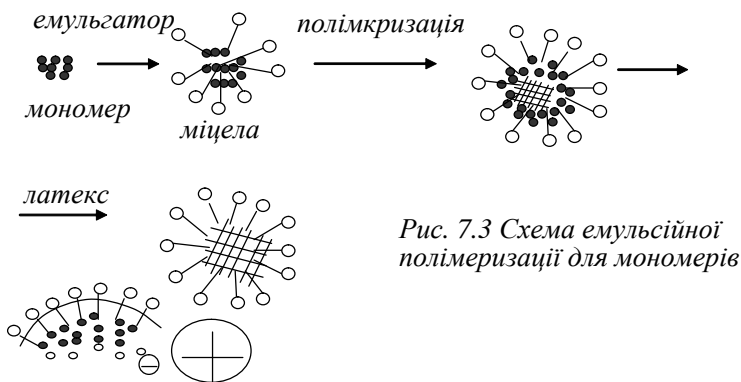


Рис. 7.3 Схема емульсійної полімеризації для мономерів

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 $2 \text{ } ^-SO_4 + 2K^+$;
- 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_n пояснюють тим, що полімеризація проходить у ростучих колоїдних частинках (концентрація їх $10^{18}/\text{мл}$), де сконцентрований мономер, а R^\bullet 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.

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 E 30–1,5% з одержанням при цьому стабільного латексу, показана можливість безперервної зміни властивостей емульсійного ПВХ. Розроблена нова технологія 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.

4. 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 (звідси назва – “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.

Висновки

1. Метод полімеризації в масі використовують у техніці обмежено, найчастіше – для одержання поліметилметакрилатів, ПСТ.
2. Розчинники у процесах полімеризації пришвидшують реакцію.
3. Кінцевий продукт емульсійної полімеризації являє собою колоїдний розчин полімеру.
4. Швидкість полімеризації в емульсії значно вища, ніж під час блочної полімеризації, а ММ більша.
5. 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.

Література

1. В.А. Кабанов (ред.) Энциклопедия полимеров т. 1-3. П–Я. М., Сов. Энци., 1977. 1152 стр.
2. Р. Хувинк, А. Ставерман Химия и технология полимеров т 1, 2. Химия, 1965. - 512 с.
3. А.М. Шур Высокомолекулярные соединения. Учебник для ун-тов. – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Высш. шк. , 1981. – 656 с.
4. Гетьманчук Ю.П., Братичак М.М. Хімія та технологія полімерів (Химия и технология полимеров) Издательство "Бескид Бит" 2006 г. 496 стр.
5. Гончарова Ю.Э., Емельянов С.В. Полимеризация. Москва, МИТХТ, 2003. - 42 с.

Питання

1. Назвіть закономірності суспензійної полімеризації.
2. Опишіть полімеризацію в блоці.
3. Опишіть полімеризацію в розчині.
4. Зобразіть схему емульсійної полімеризації.
5. Назвіть закономірності емульсійної полімеризації.