

Хлобжева И.Н., Соколова Н.А.

Химия и технология полимеров

Волжский

2017

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ
ВОЛЖСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ (ФИЛИАЛ)
ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО
УЧРЕЖДЕНИЯ ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
«ВОЛГОГРАДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

И.Н.Хлобжева, Н.А.Соколова

Химия и технология полимеров

Электронное учебное пособие



2017

УДК 678.6(07)

ББК 35.71я73

X 57

Рецензенты:

Главный технолог ОАО «Волтайрпром»

Тиркашева О.А.,

К.т.н., технолог ООО «Комед»

Провоторова Д.А.

Издается по решению редакционно-издательского совета
Волгоградского государственного технического университета

Хлобжева, И.Н.

Химия и технология полимеров [Электронный ресурс]: учебное пособие / И.Н. Хлобжева, Н.А. Соколова ; ВПИ (филиал) ВолгГТУ. – Электрон. текстовые дан. (1 файл: 1,68 МБ). – Волжский, 2017. – Режим доступа: <http://lib.volpi.ru>. – Загл. с титул. экрана.

ISBN 978-5-9948-2762-8

Настоящее пособие содержит общие понятия о полимерах и способах получения полимеров. Большое место отводится типовым промышленным методам полимеризации и поликонденсации. Рассмотрены вопросы проектирования производств полимерной химии, разработки проектной документации, технологических схем и др. В пособии приведён список рекомендуемой литературы, позволяющей более детально ознакомиться с интересующим вопросом.

Пособие рассчитано на студентов всех форм обучения бакалавриата по направлению 18.03.01 «Химическая технология», профиль «Технология и переработка полимеров»

Ил. 7, табл. 1, библиограф.: 12 назв.

ISBN 978-5-9948-2762-8

© Волгоградский государственный
технический университет, 2017

© Волжский политехнический
институт, 2017

СОДЕРЖАНИЕ		Стр.
1	Введение в мир полимеров	4
1.1.	Фазовые и физические состояния полимеров	19
1.2.	Современные представления о надмолекулярной структуре полимеров	22
2	Введение в химическую технологию полимерных материалов	23
2.1.	Создатели полимерных материалов	23
2.2.	Цепная полимеризация	27
2.2.1	Радикальная полимеризация	29
2.3.	Ионная полимеризация	32
2.4.	Сополимеризация	37
2.5.	Поликонденсация	39
2.6.	Полимераналогичные превращения полимеров	42
2.7.	Модификация полимеров	42
3.	Технологические способы получения полимерных материалов	46
3.1.	Блочная полимеризация	46
3.2.	Полимеризация в растворе	47
3.3.	Эмульсионно-суспензионные способы полимеризации	47
3.4.	Поликонденсационные способы производства полимеров	48
3.5.	Оборудование для синтеза полимеров	51
3.5.1.	Разработка технологической схемы производства полимеров	51
3.6.	Экологические проблемы полимерных технологий	54
	Заключение	58
	Библиографический список	59

1. Введение в мир полимеров

Человек издавна знаком с полимерами, поскольку последние составляют основу как растительного, так и животного мира. Однако в самостоятельную группу веществ полимеры были выделены лишь в конце XIX века, когда были предприняты первые попытки синтеза полимеров.

В первой трети XX века ассортимент материалов для получения полимеров значительно расширился эфирами целлюлозы, полиамидами, синтетическими каучуками. В последнем случае решающая роль принадлежит отечественным химикам – Ипатьеву В.Н. и Лебедеву П.Н., которые не только впервые синтезировали полибутадиеновый каучук, но и предложили для «укрепления» каучука при превращении его в резину использовать в качестве наполнителя сажу.

Применение полимерных материалов стимулирует развитие не только современной техники и технологии, но и способствует созданию новых видов товаров народного потребления, расширению строительства и благоустройству быта людей.

Промышленно развитые страны ежегодно производят синтетических полимеров по объему значительно больше, чем выплавка стали, не говоря уже об алюминии, меди и всех цветных металлах, вместе взятых. При этом тенденция развития такова, что с каждым годом прирост выпуска полимерных материалов происходит с постоянной скоростью, а выпуск металлов в развитых странах мира фактически стабилизировался. В 1998 году было произведено 122800 тыс. т полимерных материалов.

Распределение ассортимента выпускаемых полимерных материалов на десять разновидностей крупнотоннажных пластиков приходится около 90 % всего их производства независимо от региона. Сюда относятся полиолефины, поливинилхлорид, полистирольные материалы, синтетические каучуки, карбамидные и фенолоформальдегидные смолы, ненасыщенные полиэфирсы, полиуретаны, полиамиды и другие. Доля полиолефинов в зависимости от страны-производителя составляет от 35 до 45 % общего объема производства, от 11 до 20 % составляет доля поливинилхлорида, 9...13 % приходится на полистирольные пластики, от 2 до 7 % занимает выпуск полиамидов. Интервалом 1...4 % характеризуется выпуск эпоксидных смол, ненасыщенных полиэфиров, полиэтилентерефталата, поликарбоната, полиацеталей.

Ассортиментная структура производства полимерных материалов в России не отличается от мировой, но в них доминирует доля терморективных пластиков – аминопластов (26 %) и фенопластов (8 %).

Высокие темпы и масштабы производства полимерных обусловлены, прежде всего, тем, что замена дорогостоящих и дефицитных материалов обеспечивает огромную экономию средств за счет повышения срока эксплуатации многих машин и снижение их веса (в 3...5 раз). Благодаря применению прогрессивных методов изготовления полимерных изделий

(литье под давлением, экструзия и др.) значительно повышается производительность труда.

В технике и в повседневной жизни приходится сталкиваться с различными названиями, так или иначе связанными с полимерами: пластмасса, смолы, эластик, эластомер, полимерное покрытие, компаунд, заменитель, искусственные и синтетические волокна, вискоза, лавсан, фенопласт и т. д. Часто это всё называется синтетикой, противопоставляя тем самым все эти материалы традиционным природным материалам.

Таким образом, решающим фактором быстрого развития производства полимерных материалов явилась их конкурентоспособность с традиционными материалами. Важно отметить, что эта конкуренция продолжается и по сей день. Она зависит, естественно, от большого числа факторов – экономических, социальных, технических, экологических и других.

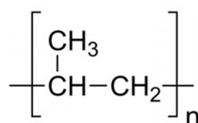
В науке о полимерах утвердилось множество слов, обозначающих полимерные материалы и полимеры.

В современном понимании полимер – это вещество с очень большой молекулярной массой, построенное из длинных молекул, содержащих многократно повторяющиеся атомные группировки; их часто называют макромолекулами. Слово полимер буквально означает «много частей (сегментов)». В отличие от простых (низкомолекулярных) веществ, состоящих из молекул, полимеры и олигомеры построены из протяженных цепочек атомов – макромолекул. Для большинства полимеров повторяющимся элементом (мономерным звеном) – (M)– является небольшая группа атомов. Мономеры – вещества с неустойчивыми кратными связями, при «раскрытии» которых образуются полимеры.

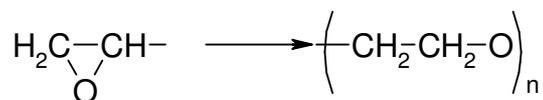
Например, синтетический полиэтилен содержит многократно повторяющиеся звенья $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, которые называют повторяющимся составным звеном. Его получают из этилена, который называется мономером. Число соединяющихся макромолекул составных повторяющихся звеньев (СПЗ) называют степенью полимеризации \bar{P}_n . Это число не является строго постоянным: в общих случаях таких звеньев соединяется больше, а в других меньше, и получаются макромолекулы различной величины \bar{P}_n и, следовательно, разной молекулярной массы. Полимеры имеют значения молекулярных масс порядка $10^4 \dots 10^6$, поэтому высокополимерные вещества являются высокомолекулярными.

Полимеры с низкой молекулярной массой называются *олигомерами*. Молекула олигомера может быть в 10...100 раз длиннее, чем молекула мономера, но при определенных условиях они способны соединяться друг с другом, образуя полимеры. Обычно олигомеры жидкие, но бывают и твердые.

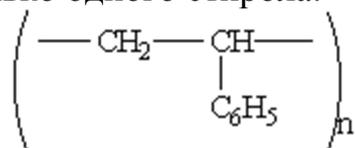
Название полимера обычно складывается из приставки «поли» и названия мономера. Так, продукт полимеризации пропилена



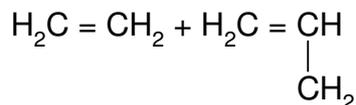
называется *полипропиленом*, а продукт полимеризации этиленоксида – *полиоксиэтиленом*.



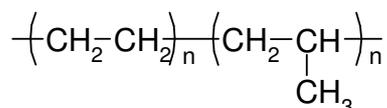
Специфическими для химии полимеров являются приставки «гомо» и «со». Например, *гомополимер* – это полистирол, построенный из молекул только одного стирола.



Совместный полимер, молекулы которого построены из звеньев двух или нескольких мономеров, называют *сополимером*. Сополимеры не следует путать со смесями или сплавами гомополимеров. Так, из смеси



образуется сополимер этилена – пропилена.



Если мономеров три, то этот продукт называют *терполимером*.

Пластическая масса (пластик) – это синтетические полимеры с различными добавками, из которых формуют изделия, способные сохранять форму при различных нагрузках. Таким образом, понятие полимера не идентично понятию пластик. В так называемых наполненных пластмассах может быть 50...80 % различных минеральных веществ, а полимер будет выполнять роль связующего.

Пенопласт – это пластмасса, содержащая газовые пузыри. Например, искусственную кожу сейчас делают главным образом из вспененного полиуретана. Стеклопластик содержит в материале стекло. Его в виде волокон, жгутов, коротких волокон используют для уплотнения пластмасс. Связующим полимером являются эпоксидные и полиэфирные смолы, полиамиды, полипропилен и многие другие.

Сейчас вместо стеклянных волокон используют углеродные, борные волокна. Их называют углепластиковыми, боропластиковыми.

Эластомер – это группа синтетических и природных полимеров, которые легко растягиваются, а затем принимают исходные размеры, то есть обладают эластичностью. К ним относят каучуки и многие другие полимеры.

В промышленности все полимеры делят на три группы:

- 1) эластомеры;
- 2) пластики;

3) волокна.

В принципе, один и тот же полимер может образовывать все три типа материалов.

Полимерные композиционные материалы – это новый собирательный термин. Сюда относятся стеклопластики, нанопласты, слоистые пластики и др. Орлон, дакрон, стирофлекс, тефлон, локтайт, перлон – все это фирменные названия полимерных материалов.

Распознать из какого полимера сделано то или иное изделие нелегко даже специалистам. Это осложняется тем, что в большинстве случаев для получения изделия используют не чистые полимеры, а композиции, включающие, кроме самого полимера, различные добавки – красители, стабилизаторы, мягчители, наполнители и т. д.

Полимеры вытяжкой превращают в нитеподобные материалы, длина которых, по крайней мере, в 100 раз превышает их диаметр. Типичными примерами являются нейлон и лавсан.

Важнейшей особенностью макромолекул является их цепное строение, т. е. значительное превышение длины молекулы над ее поперечным размером. Именно цепное строение макромолекул является причиной возникновения у полимеров ряда свойств, принципиально отличных от свойств низкомолекулярных соединений. Так, цепное строение макромолекул предопределяет повышенную прочность сцепления между ними, что придает полимерам волокно - и пленкообразующие свойства. Благодаря этому удается получать из полимеров волокна, тканые и пленочные материалы.

Цепное строение макромолекул обуславливает также наличие у полимеров эластичности, т. е. способности к большим обратимым деформациям под действием малых нагрузок.

Свойство эластичности присуще каучукам и резинам, применяемым для изготовления колес и шин для различных транспортных средств.

Цепное строение и большие размеры макромолекул являются причиной существенных отличий в процессе растворения и свойств растворов высокомолекулярных и низкомолекулярных соединений. Например, растворению полимеров предшествует набухание, т. е. увеличение объема и массы растворяемого материала в результате проникновения в него молекул растворителя. Вследствие цепного строения и большей молекулярной массы макромолекул растворы ВМС обладают очень большой вязкостью.

Полимеры можно переводить в ориентированное состояние. Например, продавливанием через фильеры получают волокна. При удалении растворителя полимеры выделяются не в виде кристаллов, как НМС, а в виде пленки.

Для полимеров характерно значительное изменение свойств при малых добавках (порядка нескольких процентов) других соединений. Так, добавка серы в макромолекулы каучука приводит к образованию резины с существенно лучшими, по сравнению с каучуком, механическими свойствами.

Перечисленные особенности макромолекул свидетельствуют о качественных различиях свойств НМС и ВМС. Они дают основание рассматривать полимерное состояние как особое состояние вещества.

Специфические свойства полимеров обусловлены особенностями их структуры, знание основных параметров которой необходимо для создания научно-обоснованных методов их регулирования.

Структурой полимера называют устойчивое взаимное расположение в пространстве всех образующих его элементов, их внутреннее строение и характер взаимодействия между ними.

В полимерных телах структурными элементами являются макромолекулы. Движение каждого атома в мономерном звене, каждого мономерного звена в макромолекуле и каждой макромолекулы зависит от совокупности сил, действующих на *электронном, атомном, молекулярном уровнях* в каждом данном мгновении.

Также как атомы и молекулы, находящиеся в непрерывном (броуновском) движении, макромолекулы стремятся занять наиболее энергетически выгодное, равновесное положение друг относительно друга, образуя так называемую надмолекулярную структуру.

Структуру полимера рассматривают на двух уровнях:

- на молекулярном (т. е. структура макромолекулы);
- надмолекулярном.

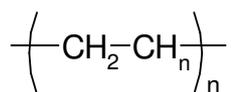
Структура макромолекулы – это сложное понятие, включающее химическое строение, длину и распределение по длинам и молекулярной массе, пространственное расположение звеньев, форму макромолекулы.

Характеристикой химического строения макромолекулы является химическое строение его повторяющегося составного звена. Так, по химическому строению СПЗ полимеры делятся:

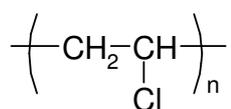
- на органические;
- неорганические;
- элементоорганические.

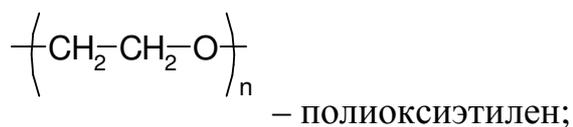
Органические полимеры содержат в главной цепи атомы углерода, а также кислорода, азота и серы. В боковые группы могут входить водород, галоген, соединенные непосредственно с углеродом, или атомы других элементов, непосредственно не соединенных с углеродом основной цепи.

Например, – полиэтилен;

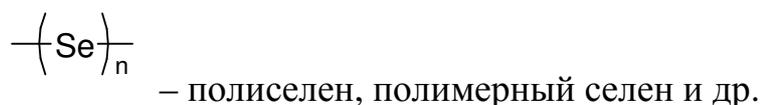
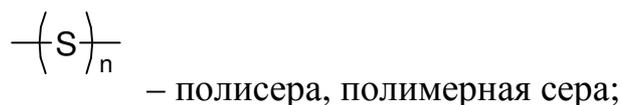


– поливинилхлорид;

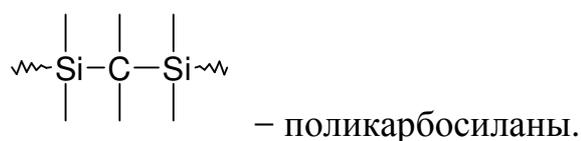




Неорганические полимеры состоят из неорганических атомов и не содержат органических боковых радикалов. Примерами таких полимеров являются:



Элементоорганические полимеры – это соединения, макромолекулы которых, наряду с атомами углерода, содержат неорганические фрагменты. Например,

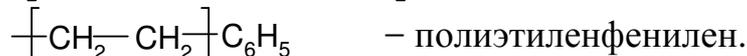
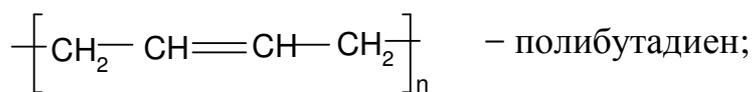
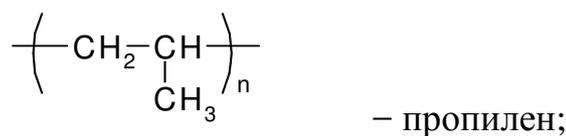


Высокомолекулярные соединения перечисленных полимеров можно разделить:

- гомоцепные;
- гетероцепные.

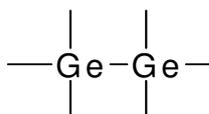
У гомоцепных соединений цепи построены из атомов одного элемента, а у гетероцепных – на разных.

Кстати, *органические гомоцепные полимеры* – это обычно карбоцепные соединений, главные цепи которых построены из атомов углерода. Они, в свою очередь, делятся на алифатические (предельные и непредельные), ароматические углеводороды, галогенпроизводные, спирты, кислоты, эфиры и т. д., например:



К гомоцепным неорганическим полимерам можно отнести:

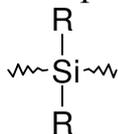
- карбин $\sim\text{C} \equiv \text{C} - \text{C} \equiv \text{C} \sim$;
- кумулен $=\text{C} = \text{C} = \text{C} = \text{C} =$;



- полигерман

Гомогенные элементоорганические полимеры:

- полиорганосиланы



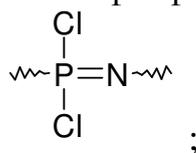
- борсодержащие полимеры,



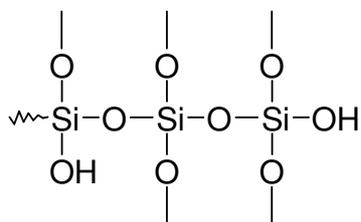
где R – алкил или арил.

Неорганические гетероцепные полимеры построены из атомов элементов групп III (B, Al), IV (Si, Ge, Te, Pb, Sn), V (P, As, Sb) и VI (S, Se, Te), а также кислорода и азота, например:

- полифосфорнитрилхлорид



- поликремневая кислота



В сополимерах макромолекулы содержат мономерные звенья нескольких типов:

- статистический
-A-A-B-A-B-B- ;
- чередующийся

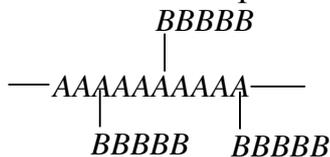
–A – B – A – B – A – B – A – ;

• блок-сополимер.

–AAAAA – BBBBB – ;

Участки, состоят из одноимённых звеньев – блоков одного мономера, чередующихся с блоками звеньев другого мономера.

• привитой



С точки зрения строения основной цепи макромолекулы подразделяются:

- на линейные (рис. 1.1,а)
- разветвленные (рис. 1.1, б, в, г)
- сетчатые (рис. 1.1, д, е, ж)

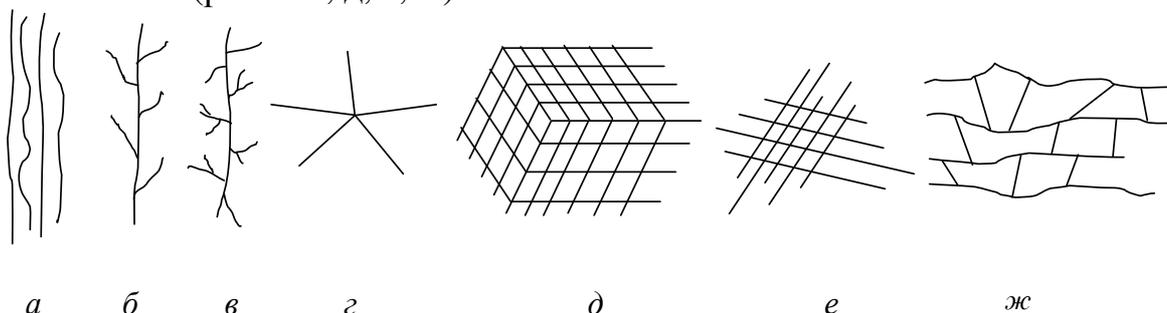


Рис. 1.1. Строение полимеров:

а – линейное; б, в, г – разветвленное; д, е, ж – сетчатое

Линейные макромолекулы представляют собой длинные цепи, поперечный размер которых соответствует поперечному размеру макромолекулы, а длина цепи – в тысячи раз выше.

Разветвленные макромолекулы бывают:

- а) статистические (рис. 1.1,б),
- б) гребнеобразные (рис. 1.1,в),
- в) звездообразные (рис. 1.1,г),
- г) сетчатые (рис. 1.1,д,е,ж)

и др.

Разветвлённые полимеры тоже представляют собой длинные цепи, но с боковыми ответвлениями. При этом число, длина и взаимное расположение ответвлений могут быть различными; но эти три фактора оказывают существенное влияние на растворимость и механические свойства полимеров.

Пространственные (сетчатые, сшитые) полимеры построены из макромолекул, связанных между собой поперечными химическими связями. При этом образуется пространственная сетка. Частота поперечных связей может быть различной, поэтому такие полимеры классифицируют на редкосетчатые и густосетчатые.

Некоторые полимеры одинакового химического состава отличаются пространственным строением и, соответственно, свойствами. Структура таких полимеров может быть регулярной или нерегулярной (хаотической). Существует два типа пространственной стереорегулярности в макромолекулах:

Изотактический полимер – это регулярный полимер, у которого все заместители в макромолекуле расположены по одну сторону основной цепи:

- *изотактическая*;

- *синдиотактическая*.

Изотактический полимер – это регулярный полимер, у которого все заместители в макромолекуле расположены по одну сторону основной цепи.

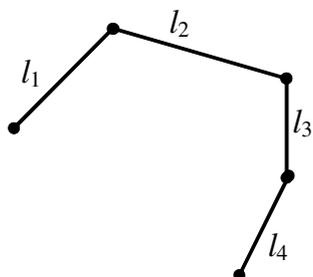
Синдиотактический полимер – это регулярный полимер, у которого все заместители в макромолекуле строго чередуются в противоположные стороны основной цепи

Полимер с хаотической структурой называется атактическим (нерегулярным):

В макромолекулах, элементарные звенья которых содержат хотя бы одну двойную связь, наблюдается так называемая «геометрическая изомерия». Изомеры таких макромолекул называются цис- и транс-изомерами.

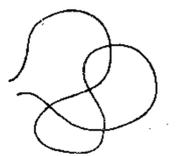
В цис-изомерах период идентичности равен двум звеньям, в транс-изомерах – одному.

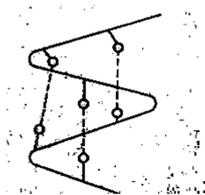
Реальная цепь достаточной длины может быть представлена эквивалентной цепью, состоящей из гипотетически свободно сочлененных отрезков цепи, называемых сегментами, где l – длина сегментов.



В результате суммарного влияния теплового движения и внешних сил макромолекула принимает различные конформации, т. е. размер и конкретные формы. В зависимости от соотношения этих сил и интенсивности теплового движения могут реализоваться различные конформации:

- а) статистический клубок
- б) спираль



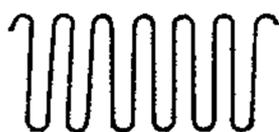


в) глобула

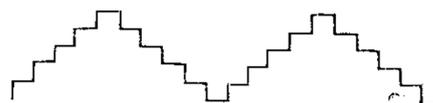


г) струна

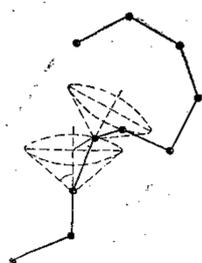
д) складчатая



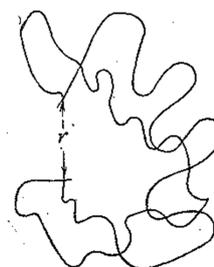
е) коленчатый вал



Важнейшими свойствами макромолекулы является гибкость, обусловленная возможностью вращения отрезков цепи вокруг связей основной цепи. Рассмотрим схему вращения соседних атомов углерода вокруг одинарных углеродных связей в карбоцепных полимерах.



а



б

Рис. 1.2: а – конформации цепи с фиксированными валентными углами;
б – свернутость цепи

Итак, гибкость – это способность макромолекулы изменять свою конформацию в результате внутримолекулярного теплового движения или вследствие действия внешних сил.

В отличие от конформации под конфигурацией понимается взаимное расположение атомов вытянутой цепи, определяемое фиксированными значениями длин связей – валентных углов. Вращение вокруг связей основной цепи может ее изменить. Конфигурация цепи может быть изменена лишь путем разрыва химических связей, т. е. путем химических реакций.

Наряду с составом, важнейшей характеристикой ВМС является их молекулярная масса. Для НМС молекулярная масса является константой, характеризующей данное соединение.

Так, газ этилен является низкомолекулярным простым химическим соединением, каждая молекула которого имеет одно и то же химическое строение $\text{CH}_2=\text{CH}_2$, а значит и постоянную молекулярную массу, равную 28. Однако полимеризация этилена в полиэтилен приводит к образованию химической структуры $[-\text{CH}_2-\text{CH}_2-]_n$, где значение n различно для разных молекул одного и того же образца полимера. Связано это с тем, что при полимеризации этилена в один и тот же момент времени начинается рост многих цепей, а обрыв их может происходить в разное время, когда они успевают вырасти до разных длин. Обрыв цепи является случайным процессом, поэтому образующиеся молекулы полимера имеют разное число мономерных звеньев, а, следовательно, и разные молекулярные массы.

Таким образом, образец полимера можно представить себе как смесь макромолекул одинакового химического строения, но имеющих разные молекулярные массы. В таком случае молекулярная масса полимера может рассматриваться только статистически и выражается как результат усреднения молекулярных масс молекул, составляющих этот образец.

Для полимеров молекулярная масса определяется как произведение молекулярной массы (m) повторяющегося составного звена на число таких звеньев (n): $m \cdot n = M$.

Поскольку полимер состоит из макромолекул, содержащих различное число звеньев, а следовательно, имеющих различные длину и молекулярную массу, поэтому можно говорить о полидисперсности полимеров.

Показателем полидисперсности (K_d) является отношение $\frac{M_w}{M_n}$, где M_w – средневесовая молекулярная масса и M_n – среднечисловая молекулярная масса.

При $K_d = 1$ полимер монодисперсен, т. е. состоит из молекул одной длины и одинаковой молекулярной массы. Для синтетических полимеров $K_d > 1$, т. е. полимер полидисперсный.

Полидисперсность оказывает значительное влияние на основные свойства полимеров: низкомолекулярные фракции ухудшают механические, но улучшают технологические свойства полимеров, а высокомолекулярные оказывают обратное влияние – обеспечивают высокий уровень прочности, твердости, но при этом затрудняют переработку.

Различают среднечисловые и среднемассовые молекулярные массы. Ниже приводится пример расчета средних величин молекулярных масс.

Пусть мы имеем: N_1 макромолекул с молекулярной массой M_1 ; N_2 макромолекул с молекулярной массой M_2 ; N_3 макромолекул с молекулярной массой M_3 и т. д.

Обычно пользуются двумя способами подсчета средних значений молекулярных масс:

- вычисляют среднечисловое (среднеарифметическое) значение \bar{M}_n ;

- вычисляют средневесовое значение \bar{M}_w .

$$\bar{M}_n = \frac{N_1 \cdot M_1 + N_2 \cdot M_2 + N_3 \cdot M_3 + N_i \cdot M_i}{\sum N_i},$$

$$\bar{M}_w = \frac{M_1 \cdot N_1 \cdot M_1}{\sum N_i \cdot M_i} + \frac{M_2 \cdot N_2 \cdot M_2}{\sum N_i \cdot M_i} + \frac{M_3 \cdot N_3 \cdot M_3}{\sum N_i \cdot M_i} + \frac{M_i \cdot N_i \cdot M_i}{\sum N_i \cdot M_i},$$

$$\bar{M}_w = \frac{N_i \cdot M_i^2}{\sum N_i \cdot M_i}.$$

Допустим, что имеется 100 молекул полимера с молекулярной массой 10^3 , 200 молекул с молекулярной массой 10^4 , 200 молекул с молекулярной массой 10^5 . Тогда

$$\bar{M}_n = \frac{100 \cdot 10^3 + 200 \cdot 10^4 + 200 \cdot 10^5}{100 + 200 + 200} = \frac{10^5 \cdot (1 + 20 + 200)}{500} = 44000,$$

$$\bar{M}_w = \frac{100 \cdot 10^6}{100 \cdot 10^3} + \frac{200 \cdot 10^8}{200 \cdot 10^4} + \frac{200 \cdot 10^{10}}{200 \cdot 10^5} = \frac{10^8 \cdot (1 + 200 + 20000)}{10^5 \cdot (1 + 20 + 200)} = 91000.$$

Как видно $\bar{M}_w > \bar{M}_n$.

Полидисперсность возникает в результате того, что в ходе процесса полимеризации разные макромолекулы к одному и тому же моменту времени успевают достичь разных степеней полимеризации $\bar{P}_n = \frac{MM}{m}$, где m –

молекулярная масса мономера.

Полидисперсность характеризуют функциями распределения по молекулярным массам. Функции распределения могут быть выражены в дифференциальной и интегральной форме. Графические формы функции распределения называются кривыми молекулярно-массового распределения (ММР). На рис.1.3 представлены дифференциальные кривые ММР в полимере.

Из рис. 1.3 видно, что кривая числовой функции распределения смещена в область меньших молекулярных масс, соответственно $\bar{M}_n < \bar{M}_w$. Это объясняется тем, что низкомолекулярные фракции в наибольшей степени влияют на величину \bar{M}_n , высокомолекулярные – на величину \bar{M}_w .

Некоторые твердые полимеры при нагревании ведут себя подобно металлам. Если такой полимер нагреть, то он начнет размягчаться, станет эластичным, тянущимся как резина. В этом состоянии им можно придать любую форму, которую он и сохранит после охлаждения, причем эта процедура может быть повторена многократно. Такие полимеры, которые размягчаются при нагревании и отвердевают при охлаждении, называются

термопластами. Примерами термопластичных материалов являются полиэтилен, поливинилхлорид, нейлон и др. Эти полимеры построены из длинных нитевидных макромолекул.

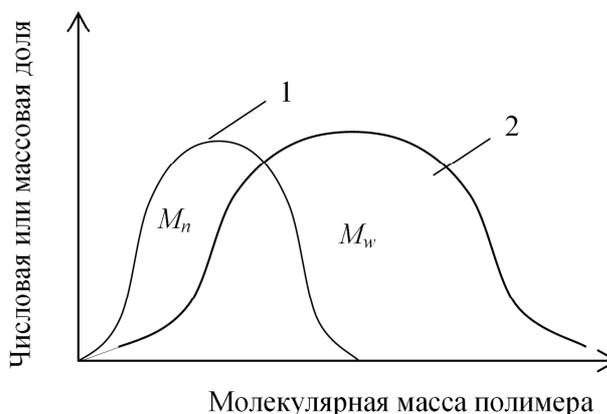


Рис. 1.3. Дифференциальные кривые ММР в полимере

Температура размягчения термопластов находится между 100 °С и 250 °С в зависимости от химического состава. Некоторые полимеры при нагревании претерпевают изменения и превращаются в неплавкую массу. Такие полимеры называются реактопластами. Полимер в этом случае образуется сетчатым или трехмерным. Такой полимер уже не расплавляется при нагревании, а может только размягчаться.

Деление синтетических полимеров на термопласты и реактопласты обусловлено особенностями формования изделий из этих полимеров. Термопласты можно расплавить при нагревании, а из жидкого расплава формовать изделия, будь то банки, бутылки, коробки или волокна, трубы, пленки, нить.

Реактопласты из-за сетчатой структуры приходится перерабатывать иным путем. В форму заливают или засыпают полуфабрикат – линейный полимер или олигомер, необходимые компоненты. Затем при нагревании и под действием повышенного давления протекает реакция сшивания макромолекул, которую часто называют отверждением. Таким образом, реактопласт образуется непосредственно в форме.

По своему происхождению полимеры бывают:

- 1) природные – белки, целлюлоза, нуклеиновые кислоты, природный каучук;
- 2) искусственные (химически модифицированные природные) – нитроцеллюлоза, триацетат целлюлозы, вулканизированный каучук, вискозное волокно;
- 3) синтетические (полученные путём промышленного синтеза из мономеров) – полиэтилен, полистирол, поливинилхлорид.

Природными называются полимеры, полученные из натуральных материалов. Различают природные волокна растительного (хлопок, лен,

джут) и животного происхождения (шерсть, шелк). Главным образом они используются для изготовления текстильных изделий. Вытяжка, кручение, а также качество или вязание нитей способствуют сцеплению волокон и созданию воздушных прослоек между ними, являющихся причиной его низкой теплопроводности тканей.

В основе природных растительных волокон лежит целлюлоза, химическое строение которой определяется формулой $(-C_6H_{10}O_5-)_n$.

В основе волокон животного происхождения лежат белки общей формулы $(-NH-CH(R)-CO-)_n$, где радикалы боковой ветви R различны в каждом звене (статистический сополимер) и соответствуют 20-ти аминокислотам. Белок шерсти называют кератином; шелк состоит из смеси двух белков: фиброина и серицина. В отличие от кератина, они не содержат серы.

Из кожи и костей животных в промышленности получают желатину, представляющую собой смесь белковых веществ.

Натуральный каучук (гуттаперча) получают из сока бразильской гевеи (латекса), который представляет вязкую жидкость, содержащую каучук в виде суспензии.

Мышцы человека и животных построены из связок белковых волокон. Наряду с основной функцией – перевод химической энергии пищи в механическую – мышцы, как биополимеры, являются амортизаторами и защищают внутренние органы от повреждений. Кожа и сухожилия построены из особого белка – коллагена. Прочность кожи как швейного материала достигается химической обработкой – дублированием – и обусловлена сеткой составляющей ее коллагеновых волокон.

Долгое время считалось, что *природные полимеры* – это продукт деятельности живых организмов, что в царстве минеральном полимеров быть не может.

Среди *искусственных полимеров* наибольшее значение для текстильной промышленности имеют искусственные волокна: вискозные и ацетатные. Их получают из природных полимеров (древесная или хлопковая целлюлоза) путем химической переработки.

Полимеры, синтезированные из НМС, называются *синтетическими полимерами*. Это полиэтилен, полипропилен, полистирол, поливинилхлорид, полиамид и др.

Класс синтетических полимеров в настоящее время является наиболее многочисленным благодаря успехам химии высокомолекулярных соединений.

Источником мономеров, используемых для получения синтетических полимеров, являются, главным образом, углеводороды, производимые из нефти, природного газа и каменного угля.

Синтетические полимеры, в отличие от натуральных, не имеют преимущественной ориентации макромолекул. Поэтому в процессе получения синтетических волокон их подвергают вытяжке.

По современным научным воззрениям, большинство минералов также представляют собой полимеры. Сам человек, как и все живое на Земле, состоит в основном из полимеров органических, таких как белки, нуклеиновые кислоты и т. д. и неорганических, из которых построен скелет человека.

В космосе (в облаках межзвездной пыли) был обнаружен полиформальдегид, а в межзвездном пространстве существует и еще один полимер – полиацетилен. Таким образом, живое и неживое в природе, да и в космосе, тоже насквозь пронизано полимерами. И без преувеличения можно считать, что полимерное состояние – одна из основных форм существования материи во Вселенной.

По химическому составу полимеры делятся на:

1) карбоцепные (их основная цепь состоит из атомов углерода). Они делятся на группы в соответствии с принятой в органической химии классификацией:

- предельные углеводороды (полиэтилен, полипропилен и т.д.);
- галогенпроизводные предельных углеводородов (поливинилхлорид, все виды фторопластов);
- спирты (поливиниловый спирт);
- эфиры простые и сложные (поливинилацетат);
- кислоты и их производные (полиметилметакрилат);

2) гетероцепные (их основная цепь кроме углерода может содержать атомы кислорода, азота и серы). Соответственно, они делятся на:

- кислородсодержащие (полиэфиры, полиацетали);
- азотсодержащие (полиамиды, полиуретаны);
- серосодержащие (полисульфиды);

3) элементарноорганические (в их основной цепи могут быть химические связи углерод-элемент, например кремний, олово, алюминий, титан и др., кроме простых и кратных связей углерод-водород, азот, сера, галогены). Например, кремнийорганические полимеры – их основная цепь состоит из неорганических атомов кремния или кремния и кислорода (серы, азота), а боковые цепи содержат органические радикалы.

По методам получения полимеры бывают:

- 1) полимеризационные – получают реакцией полимеризации;
- 2) поликонденсационные – получают реакцией поликонденсации.

По поведению при нагревании полимеры делят на:

1) термопластичные, или термопласты (могут быть многократно нагреты и охлаждены и при этом не претерпевают никаких химических превращений);

2) терморезистивные, или реактопласты (при нагревании образуют сетчатые структуры и в результате теряют способность плавиться и растворяться).

1.1. Фазовые и физические состояния полимеров

Фазой называется часть системы, отделенная от других частей той же системы поверхностью раздела. Каждую фазу отличают только ей присущие термодинамические свойства и способности существовать независимо от других фаз.

Со структурной точки зрения разные фазы в пределах одной и той же системы различаются порядком их молекулярного расположения.

Известно, что низкомолекулярные соединения существуют в трех фазовых состояниях: *кристаллическом, жидком и газообразном*, которые отличаются друг от друга порядком во взаимном расположении молекул.

Так, кристаллическое фазовое состояние качественно определяется наличием дальнего порядка во всех трех направлениях кристаллической решетки. Отдельные атомы или молекулы находятся на своих равновесных позициях и при этом сохраняется определенный повторяющийся порядок на расстоянии, в сотни раз превышающем размер индивидуальных молекул. Эти молекулы не обладают молекулярной подвижностью, а способны только к колебательным движениям около положения равновесия.

Жидкое фазовое состояние часто называют аморфным, поскольку в жидкостях отсутствует кристаллическая решетка и наблюдается лишь ближний порядок в расположении атомов и молекул. Плотность упаковки молекул или атомов аморфных веществ остается высокой, но несколько ниже, чем у кристаллических тел.

Для газообразного состояния характерно *поступательное, вращательное и колебательное движение молекул*. Плотность упаковки молекул мала.

Для полимеров характерно одновременное существование кристаллической и аморфной фаз в разных соотношениях. Однако газообразное фазовое состояние для полимеров отсутствует.

В отличие от низкомолекулярных соединений полимеры существуют только в двух агрегатных состояниях: *твердом и жидком*. Твердому агрегатному состоянию соответствует кристаллическое и аморфное фазовое состояние. Твердые аморфные тела называют стеклообразными (по аналогии с низкомолекулярными стеклами). Жидкое агрегатное состояние полимеров называется вязкотекучим. Три состояния полимеров (стеклообразное или кристаллическое, высокоэластическое и вязкотекучее) называются физическими состояниями полимеров.

Физическое состояние полимеров можно определить по изменению любого показателя, который чувствителен к изменению физического состояния. Например, суммарная деформация полимера (ϵ) в зависимости от температуры (T), дает кривую, приведенную на рис. 1.4. Эту кривую на рис. 1.4 условно разбивают на три участка. На первом участке при $T < T_c$ (T_c – температура стеклования) полимер находится в стеклообразном состоянии, для которой характерны незначительная ударная деформация и невысокий коэффициент температурного расширения. По мере повышения температуры полимер переходит в область II, которую называют плато

высокоэластичности. Для него характерна большая величина деформации, которая остается практически постоянной до температуры текучести (T_T). При дальнейшем повышении температуры полимер переходит выше T_T в область вязкого течения.

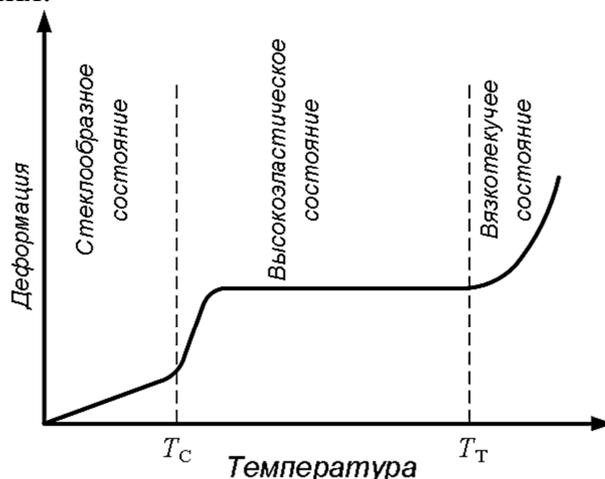


Рис. 1.4. Термомеханическая кривая аморфного полимера

Таким образом, характерным отличием полимеров от низкомолекулярных соединений является наличие трех физических состояний: стеклообразного, высокоэластического и вязкотекучего, а также довольно протяженных (около $10...20$ °С) переходных областей.

Тенденция к кристаллизации обусловлена силами, действующими между различными цепями, т. е. различными молекулами. Также межмолекулярные силы увеличивают прочность полимера, ибо повышают сопротивление материала к воздействию внешних сил. Рис 1.5 поясняет, каким образом аморфные и кристаллические области могут сосуществовать и удерживаться вместе при помощи длинных цепей, проходящих через них. Высокая степень кристалличности характерна для полимеров с простой структурой мономерного звена и сравнительно высокой степенью упорядоченности. Степень кристалличности оказывает большое влияние на такие свойства полимеров, как плотность, твердость, прочность и др.

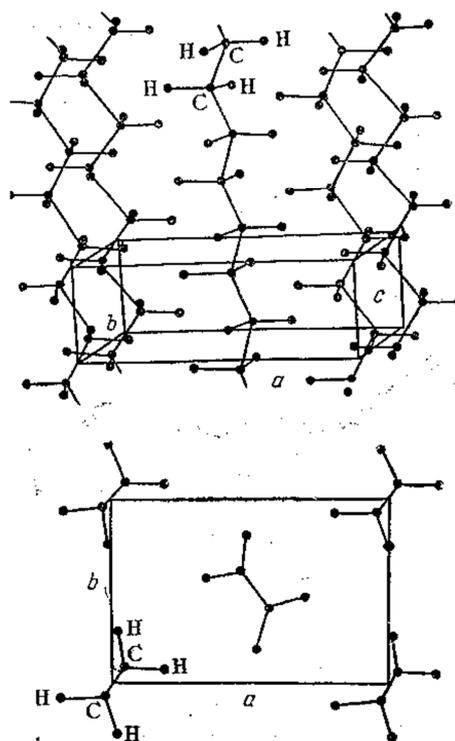


Рис. 1.5. Образование кристаллов в чистокристаллическом полимере

Механические характеристики полимеров считаются одними из важнейших эксплуатационных показателей в любой области их применения. Они зависят от условий внешнего воздействия и структуры полимера. К таким условиям относятся длительность, частота и скорость нагружения, температура, внешнее давление, характер и величина нагрузки, вид нагруженного состояния (сдвиг, растяжение, сжатие и др.), термообработка и термическая предыстория, природа окружающей среды. К структурным параметрам относятся молекулярная масса и молекулярно-массовое распределение, степень разветвленности цепей и степень сшивания их, состав и структура сополимеров, пластификация и наполнение, степень кристалличности и степень ориентации. Если к этому добавить способность полимеров претерпевать под действием механических нагрузок химические превращения, приобретать явно выраженную анизотропию свойств и сохранять ее после прекращения воздействия, а также зависимость свойств от условий получения и переработки, резко выраженный релаксационный характер реакции полимера на механическое действие, то становится очевидной необходимость для специалиста иметь четкое представление о реакции полимера на механическое воздействие.

В табл. 1.1 приведено сравнение таких свойств, как плотность, твердость, прочность для двух образцов полиэтилена *A* и *B*, причем степень кристалличности *B* выше, чем *A*. Из табл.1.1 видно, что образец *B* имеет свойства, отличные от свойств образцов *A*.

Механические свойства двух образцов полиэтилена
с различной степенью кристалличности

Свойство	Образец <i>A</i>	Образец <i>B</i>
Плотность, г/см ³	0,917...0,932	0,952...0,961
Твердость (по Шору)	44...50	66...73
Прочность (10 ⁵ ·Па)	83...314	221...310

1.2. Современные представления о надмолекулярной структуре полимеров

В результате действия водородных и межмолекулярных сил макромолекулы полимеров вступают во взаимодействие друг с другом и образуют агрегаты различной сложности и с разным временем жизни. Физическая структура полимерных тел, обусловленная различным видом упорядоченности во взаимном расположении макромолекул, называется надмолекулярной структурой. Вследствие различий в надмолекулярных структурах часто изделия из одного и того же полимера имеют разные свойства.

В полимерах с высокой степенью кристалличности различают *пластинчатые, фибриллярные и глобулярные кристаллические образования* (кристаллы и построенные из них сферолиты).

Пластинчатые кристаллические образования состоят: из монослойных пластин (ламелей) с толщиной 100...200 Å, в которых полимерные цепи имеют складчатую конформацию. Складки образуются поворотом цепи на 180° (на себя). Пристраиваясь друг к другу, складчатые цепи (ленты) образуют пластины, более крупные структурные элементы.

На рис. 1.6 показаны схематическое изображение складывания цепей в процессе образования полимерных кристаллических ламелей.

Фибриллярные (волокнистые) кристаллические образования состоят из кристаллов толщиной 100...200 Å, длиной в несколько микрометров и имеют лентообразную форму. Макромолекулярные цепи отдельных кристаллических полимеров сначала свертываются в спирали, которые далее образуют агрегаты спиралевидных цепей.

В глобулярных кристаллах узлы кристаллической решетки состоят из свернутых в клубок (глобул) макромолекул. Такие подвижные структурные элементы образуются в полимерах с гибкими макромолекулами и с сильным внутримолекулярным взаимодействием.

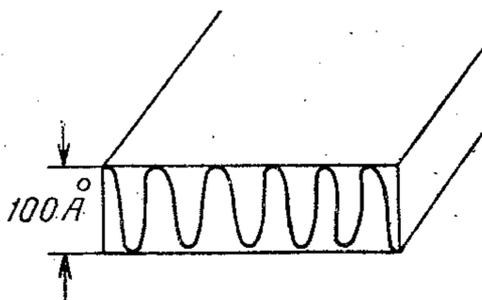


Рис. 1.6. Складывание макромолекулы в кристалле

В полимерах с сильным межмолекулярным взаимодействием цепей чаще образуются продолговатые (фибрилярные) агрегаты макромолекул – микрофибрилл. Такие структуры более предпочтительны, так как обеспечивают более высокую прочность полимерных материалов.

В аморфных полимерах упорядоченные образования домены состоят из параллельно расположенных участках цепей, принимающих складчатую конформацию. Отдельные (проходные) макромолекулы могут входить в несколько доменов (проходить через них), которые оказываются связанными между собой этими проходными цепями. Предполагается, что домены являются переходным типом структур от аморфного к кристаллическому состоянию полимеров.

2. Введение в химическую технологию полимерных материалов

2.1. Создатели полимерных материалов

Получением, исследованием свойств, переработкой полимерных материалов занято десятки тысяч ученых и инженеров академических институтов и высших учебных заведений. Инженеры и конструкторы в машиностроении, строительстве и других областях промышленности заняты вопросами применения полимерных материалов.

Закономерности синтеза полимеров, методы регулирования структуры макромолекул изучают специалисты по химии и физике. Изучением физико-химических и механических свойств полимеров заняты специалисты в области физикохимии, реологии (течение материалов), механике.

После того как свойства, структура и особенности образования полимеров изучены и получены приемлемые результаты, за дело берутся инженеры-технологи, механики, конструкторы, проектанты и др. Их совместные усилия необходимы, чтобы данные, полученные в лаборатории, воплотились в промышленные установки, способные производить тысячи тонн полимеров в год.

Новые полимеры рождаются в стенах химических лабораторий. Их синтезом занимаются специалисты, которых называют синтетиками.

Большую часть рабочего времени они проводят около стеклянного шкафа, оборудованного сильной вытяжкой.

Первые разведочные опыты химик-синтетик ставит в самой маленькой посуде – пробирке или маленькой колбочке. Если все идет нормально, можно перейти к колбе больших размеров – до 1...2 л. Обычно химик работает со стеклянной посудой: все видно и мыть ее удобно. Охлаждает свои колбы и пробирки химик обычно на водяной бане, нагревает на закрытой плитке или на песчаной бане. При промывке, очистке продукта все реагенты берутся в большом избытке.

Итак, новый полимер получен, промыт, очищен и высушен в шкафу. После этого полимер идентифицируют, устанавливают его состав, строение и т. п.

В зависимости от строения исходного мономера, он может быть превращен в полимер разными методами – полимеризацией, поликонденсацией. Некоторые мономеры могут полимеризоваться самопроизвольно под действием тепла. Чем выше температура, тем быстрее протекает полимеризация. Так, свойствами самопроизвольно полимеризоваться при нагревании обладают формальдегид, стирол, метилметакрилат и некоторые другие мономеры. Эти мономеры содержат двойные связи.

Однако эти мономеры полимеризуются с малой скоростью. Реакцию превращения мономера в полимер можно ускорить, если к нему добавить небольшое количество инициатора. Так называют вещества, которые при нагревании распадаются, образуя свободные радикалы. С точки зрения современных представлений термин «радикал» обозначают атом или группу атомов с неспаренным электроном, включая такие частицы, как атомы хлора и натрия, оксиды азота и кислорода, водорода. Свободные атомы этих элементов не могут долго существовать, и они взаимодействуют друг с другом или с другими атомами или молекулами, например, с ненасыщенными соединениями.

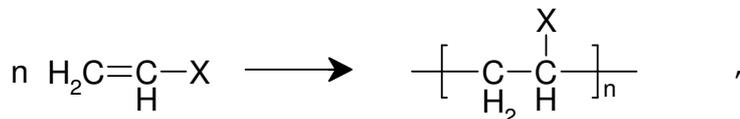
Мономеры с кратными связями полимеризуются под их действием. Среди них этилен, хлористый винил, стирол, метилметакрилат, винилацетат и др. В арсенале химика-полимерщика существует множество способов для превращения мономеров в макромолекулы.

Ниже рассмотрим три важнейших вида реакций, приводящих к полимерам: цепную полимеризацию, поликонденсацию, полимер-аналогичные превращения. Таким образом, синтез полимеров можно осуществить либо из алкенов (НМС), либо из высокомолекулярных соединений (ВМС) путем полимераналогичных превращений.

В настоящее время наиболее известными методами синтеза полимеров являются *полимеризация и поликонденсация*. Исходными соединениями для синтеза полимеров являются мономеры или олигомеры. Помимо мономеров при получении полимеров в реальных условиях применяют и другие соединения: инициаторы, катализаторы, растворители и т. п. Совокупность

этих соединений в количествах, необходимых для синтеза полимера, называется реакционной системой.

Изменения, происходящие в реакционной системе, вследствие которых происходит превращение молекул мономеров в макромолекулы, называется *процессом синтеза полимера*. В результате синтеза полимер получается с различной степенью полимеризации:



где n – степень полимеризации. Тогда молекулярная масса полимера равна $\text{MM} = n \cdot m$, где MM – молекулярная масса мономерного звена $\text{CH}_2 - \text{CH} - \text{X}$.

Обычно стараются получить полимер с достаточно большой молекулярной массой.

Множество реакций, составляющих процесс синтеза макромолекул, можно разделить на три группы называемыми стадиями:

- 1) образование (зарождение) реакционных центров;
- 2) рост цепи
- 3) обрыв цепи.

Роль каждой стадии в процессе различна. Так, стадия образования реакционных центров состоит в создании в молекуле мономера, олигомера реакционных центров (т. е. активных мест), способных взаимодействовать с молекулами того же или другого реагента.

Стадия роста цепи состоит в наращивании цепи от мономера до ВМС. Это наиболее важная стадия синтеза полимера.

И наконец, стадия обрыва цепи заключается в дезактивации реакционных центров растущих макромолекул. Эта стадия обычно определяет величину MM полимера, достигаемую в ходе синтеза.

Процессы синтеза полимеров из мономеров имеют свои закономерности и особенности. Эти процессы можно разделить на большие группы или классы с общими закономерностями для каждого класса. При этом каждый класс процессов синтеза полимеров должен объединяться особенностью, характерной для класса в целом.

Полимеризацией называется процесс образования макромолекул путем последовательного присоединения молекул мономера к растущим центрам реагентов системы.

Существуют следующие технические способы полимеризации:

1. Блочная полимеризация – полимеризация в массе мономера.
2. Суспензионная полимеризация – полимеризация мономера, диспергированного в воде в виде сравнительно крупных капель (0,2÷2,0 мм). Это вариант полимеризации в массе мономера в микрообъемах.
3. Эмульсионная полимеризация – полимеризация нерастворимых или малорастворимых в воде мономеров в присутствии эмульгаторов, диспергированных в воде.

4. Полимеризация в растворе – полимеризация мономера в среде, являющейся растворителем мономера.

5. Полимеризация в твёрдой фазе – полимеризация мономера, находящегося в твёрдом состоянии.

Первые четыре способа широко используются в промышленных процессах производства полимеров, полимеризация в твёрдой фазе – несколько реже

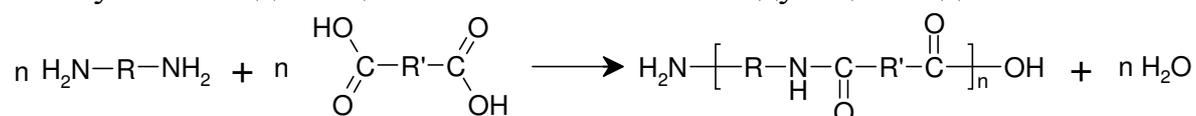
В свою очередь, *поликонденсацией* называется процесс образования макромолекул путем взаимодействия друг с другом реакционных центров всех реагентов системы. Поликонденсация происходит между молекулами, в которых содержатся функциональные группы (ОН, СООН, NH₂ ит.д.).

Поликонденсация – ступенчатый процесс: сначала взаимодействуют молекулы мономеров с образованием димеров, затем тримеров, тетрамеров и вообще полимеров, которые в любом сочетании могут взаимодействовать между собой благодаря наличию функциональных групп. Мономеры исчезают сразу.

Для прекращения процесса в реакционную среду вводят соединения, содержащие всего одну функциональную группу. При взаимодействии бифункциональных соединений образуются линейные полимеры. При взаимодействии три- и более функциональных соединений – разветвлённые и пространственные полимеры.

В отличие от полимеризации, которая идёт по механизму присоединения и представляет собой цепную реакцию, поликонденсация проходит по механизму замещения и её можно остановить на любой стадии (в том числе – путём охлаждения), а промежуточные продукты выделить. К тому же, в отличие от полимеризации, когда молекулярная масса образующегося полимера практически не зависит от продолжительности реакции, при поликонденсации молекулярная масса напрямую зависит от времени протекания реакции.

Схему поликонденсации можно записать в следующем виде:



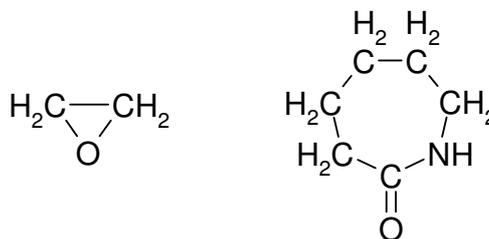
Известны следующие способы проведения процесса поликонденсации:

- 1) в расплаве;
- 2) в растворе;
- 3) в твёрдой фазе;
- 4) эмульсионная (в одной из фаз эмульсии);
- 5) межфазная (на границе раздела жидкость-жидкость);
- 6) газофазная (на границе раздела жидкость-газ).

Выбор способа определяется химическими особенностями процесса, свойствами исходных мономеров и образующегося полимера; наиболее распространены способы поликонденсации в растворе и расплаве. Ниже рассмотрим эти важнейшие виды превращения мономеров в полимеры.

2.2. Цепная полимеризация

Цепная полимеризация характерна в основном для ненасыщенных углеводородных мономеров, содержащих $-\text{CH}=\text{CH}-$, и циклических соединений, например:

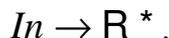


В реакции цепной полимеризации выделяют следующие стадии:

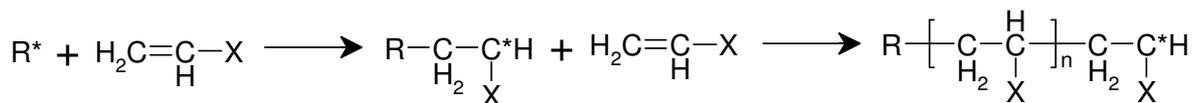
- иницирование;
- рост цепи;
- передача цепи;
- обрыв цепи.

Цепная полимеризация классифицируется по способу иницирования. Иницирование возникает в результате передачи неспаренного электрона (от радикала) или электрического заряда (от аниона или катиона) к мономерной молекуле.

Полимеризация иницируется активными частицами R^* , образующимися из некоторого соединения In и называемыми инициаторами:



Активной частицей может быть свободный радикал, катион или анион. При присоединении активной частицы к молекуле олефина с раскрытием π -связи образуется новый радикал, катион или анион. Этот процесс неоднократно повторяется по мере присоединения все новых и новых молекул мономера к непрерывно растущему активному центру:



В какой-то момент наступает обрыв растущей цепи вследствие гибели активного центра в результате тех или иных реакций, зависящих от природы активного центра и особенностей данного процесса.

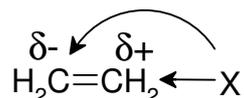
Как уже отмечалось ранее, в полимеризации применяются радикальные, катионные и анионные инициаторы, их нельзя использовать подряд, так как различные мономеры полимеризуются только в присутствии инициаторов определенного типа.

Мономеры обладают значительной селективностью по отношению к типу активных центров, которые вызывают их полимеризацию. Большинство мономеров полимеризуется под действием радикальных инициаторов, хотя скорость полимеризации сильно зависит от природы инициаторов и мономера. Вместе с тем мономеры очень чувствительны к инициаторам ионного типа. Одни мономеры могут полимеризоваться в присутствии катионных инициаторов, тогда как другие не полимеризуются с анионными

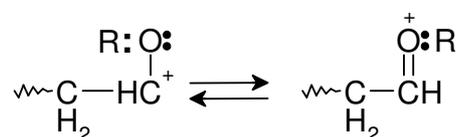
инициаторами.

Влияние заместителей в молекуле мономера на тип полимеризации. По современным воззрениям, от индуктивного и резонансного влияния заместителя зависит, по какому типу протекает полимеризация данного мономера: радикальному, катионному или анионному. Влияние заместителей X в алкенах $\text{CH}=\text{CH}-\text{X}$ проявляется в изменении электронной плотности двойной связи и его способности стабилизировать возможный свободный радикал, катион, анион, образующиеся в процессе полимеризации.

Электронодонорные заместители, например алкокси-, алкил-, алкенил- и фенильная группы, увеличивают электронную плотность двойной связи

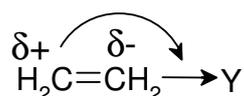


и облегчают присоединение к частицам катионного типа. Кроме того, такие заместители стабилизируют растущие катионы за счет резонанса. Примером такого типа является полимеризация простых виниловых эфиров:

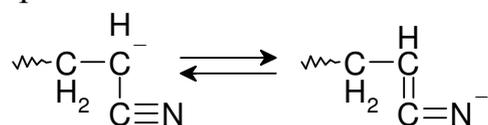


Под влиянием алкоксильного заместителя происходит делокализация положительного заряда, что приводит к стабилизации иона карбония. Этим обусловлен тот факт, что такие мономеры, как изобутилен, стирол, метилвиниловый эфир, изопрен, 1,4-бутадиен, полимеризуются в присутствии катионных инициаторов.

Электроноакцепторные заместители, к которым относятся нитрильная и карбонильная группы (альдегиды, кетоны, кислоты и их сложные эфиры), облегчают атаку двойной связи анионными частицами вследствие уменьшения электронной плотности такой связи:



Они стабилизируют растущие анионы за счет резонанса, например, при полимеризации акрилонитрила:

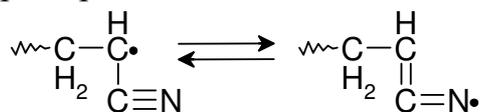


Растущий карбанион стабилизируется в результате делокализации отрицательного заряда между α -углеродом и азотом нитрильной группы.

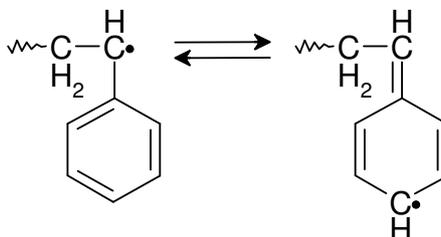
Галогены обладают электронодонорным и электроноакцепторным индуктивным эффектами, однако оба эти эффекта выражены настолько слабо, что практически никак не отражаются на способности к полимеризации галогенсодержащих мономеров, например винилхлорида по анионному и катионному типам реакции.

Радикальные частицы нейтральны, требования для атаки π -связи или

стабилизации растущего радикала в этом процессе не является такими строгими. Растущие радикалы резонансно стабилизированы практически со всеми заместителями, например:



или



Итак, почти все заместители могут стабилизировать растущие радикалы в результате делокализации электрона между двумя или несколькими атомами.

2.2.1 Радикальная полимеризация

Радикальной называется полимеризация, растущие цепи которой являются свободными макрорадикалами. В настоящее время на этот метод синтеза приходится около $\frac{3}{4}$ общего мирового выпуска полимеров.

Основными стадиями (элементарными актами) полимеризации являются: иницирование, рост цепи, обрыв цепи и передача цепи.

Иницирование – это образование радикалов или активных центров, которое осуществляется различными путями:

1) При энергетическом воздействии на мономер (нагрев, фотолиз, радиолиз). Пример, самопроизвольно полимеризуется при нагреве метилметакрилат.

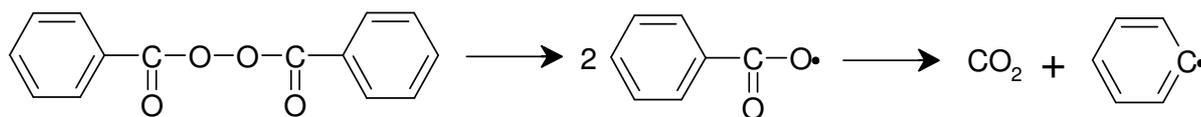
2) При введении инициаторов – источников радикалов, последний способ является основным. Количество вводимого инициатора невелико и составляет 0,1-1% от массы мономера. В качестве инициаторов используются соединения, имеющие лабильные связи:



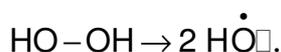
Такими соединениями являются пероксиды, диазосоединения, дисульфиды и др.

Инициатором радикальной полимеризации в этом случае является свободный радикал, который может присоединяться к «незанятой» химической связи. Свободный радикал обычно возникает при распаде соответствующей химической связи, например, в результате термического разложения по слабым связям или окислительно-восстановительной реакции. Источниками свободных радикалов выступают органические пероксиды, гидропероксиды, азосоединения и др. В результате распада инициаторов образуются свободные радикалы – незаряженные фрагменты молекул, имеющие неспаренный электрон. Свободные радикалы долго не существуют, они взаимодействуют с другими атомами и молекулами.

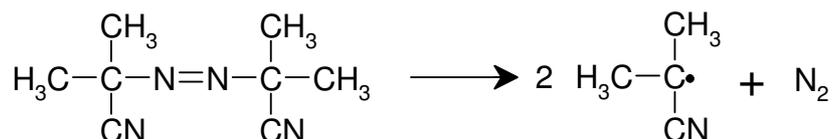
Органические пероксиды, например, пероксид бензоила, распадаются по схеме:



или



Азо-бис-изобутиронитрил (ДАК) распадается на два цианизоприпильных радикала и молекулу азота:



Примером окислительно-восстановительной реакции является следующая: $\text{RO}-\text{OH} + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{RO}\cdot + \text{Fe}^{3+} + \text{HO}^-$.

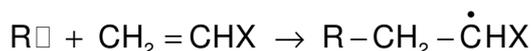
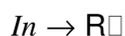
Продукты реакции, обозначенные в схемах точками, называются свободными радикалами и являются агентами, инициирующими реакцию полимеризации алкенов.

Методом радикальной полимеризации производятся в промышленности такие известные полимеры, как поливинилхлорид, полистирол, полиэтилен низкой плотности, полиметилметакрилат и др. В промышленности радикальной полимеризацией получают такие наиболее массовые полимеры, как ПЭ, ПВХ и ПС. Широкое применение этого метода в промышленности обусловлено следующими причинами:

- малой чувствительностью к примесям и среде, характерным для ионной полимеризации,
- избирательностью некоторых мономеров, т.е. их способностью полимеризоваться под действием свободных радикалов (винилхлорид, винилацетат).

Для винильного мономера реакция радикальной полимеризации протекает по следующему механизму.

Инициирование:

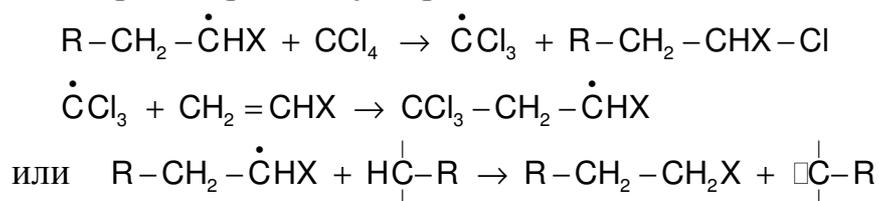


Рост цепи:



Свободные радикалы обычно очень реакционноспособны, и поэтому если количество мономера существенно уменьшается, они начинают взаимодействовать с любым другим подходящим реагентом – растворителем, примесями, полимером, т.е. с любым соединением, содержащим соответствующий атом водорода или другой атом. Это и есть реакция передачи цепи.

Приведем пример такой реакции, в которой участвует активный растворитель – четыреххлористый углерод:

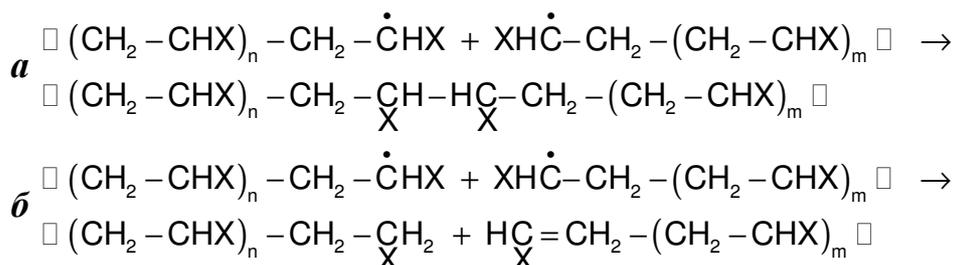


В обоих случаях первая цепь прекращает свой рост, но при этом появляется новый радикал $\dot{C}Cl_3$, способный реагировать с мономером, в результате чего возникает новая цепь. Во втором примере такой новой цепью служит боковая цепь, т. е. ветвь главной цепи.

В приведенных примерах скорость роста цепей не уменьшается и происходит лишь передача активного центра. Это оказывает влияние на ММ или степень разветвленности макромолекулы, либо на то и другое вместе.

Рост цепей можно ограничить путем добавления ингибитора, реагирующего со свободным радикалом растущей цепи таким образом, что передача цепи становится невозможной.

В ряде случаев возможен обрыв цепи рекомбинацией радикалов (а) и диспропорционированием (б):

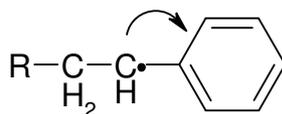


Рекомбинация радикалов приводит к повышению ММ полимера, а во втором случае образуются две макромолекулы, причем одна из них содержит двойные концевые связи.

Результирующими продуктами радикальной полимеризации обычно являются аморфные полимеры с неупорядоченными цепями. Они характеризуются высокой степенью разветвленности и широким ММР.

Влияние заместителей в $CH=CH-X$ на реакционную способность мономеров и радикалов проявляется в простом правиле: чем больше реакционность мономера, тем меньше реакционная способность образующегося радикала, тем медленнее протекает реакция роста цепи.

Реакционная способность мономеров и радикалов связана с их строением и зависит от типа заместителя при двойной связи. Установлено, что эффекты сопряжения (индукционный и пространственный) снижают реакционную способность радикалов. Так, эффект сопряжения вызывает делокализацию электронной плотности у свободнорадикального центра, тем самым снижая реакционную способность радикальной частицы, например:



Индукционные эффекты уменьшают стремление свободного радикала к образованию электронной пары, т. е. снижают степень его активности при взаимодействии с ненасыщенными соединениями:



Аналогичное заключение может быть сделано при рассмотрении влияния пространственных факторов на реакционную способность алкенов. Так, активность стирола выше, чем активность винилнафталина.

На скорость радикальной полимеризации и **ММ** полимера оказывают влияние следующие факторы:

- температура;
- концентрация инициатора мономера;
- давление;
- продолжительность.

Так, с повышением температуры скорость полимеризации возрастает и **ММ** полимера уменьшается. Чем больше концентрация инициатора, тем выше скорость реакции, но ниже **ММ**. С увеличением концентрации мономера повышается как скорость процесса, так и величина **ММ** полимера. Обычно с повышением давления повышаются скорость и молекулярная масса полимера.

Характерной особенностью радикальной полимеризации является увеличение скорости полимеризации по мере образования полимера. Явление возрастания скорости процесса при увеличении степени превращения мономера в полимер называется гель-эффектом. Величина его зависит от природы мономера, температуры и наличия растворителя.

2.3. Ионная полимеризация

В промышленности до середины 50-х годов XX века при получении полимеров основное место занимали радикальные процессы. В настоящее время наряду с радикальными используются и ионные процессы, на долю которых приходится около 20% от общей массы полимеризационных материалов. Ионной полимеризацией в промышленности получают ПЭ, ПП, ПБ, полиформальдегид.

Ионная полимеризация вызывается различными полярными соединениями, которые приводят к разрыву ненасыщенных связей ($C=C$, $C=O$, $C \equiv N$) или раскрытию карбоциклов и циклов, содержащих гетероатомы (O, N, S). Кроме того, ионная полимеризация может протекать и под действием ионизирующего излучения (радиационная полимеризация) и электрического тока. Поэтому ионной полимеризацией можно получить большее число полимеров по сравнению с радикальной.

В зависимости от знака заряда на концевом атоме растущей цепи,

ионную полимеризацию подразделяют на анионную (отрицательный заряд) и катионную (положительный заряд).

Активные центры при ионной полимеризации являются полярными образованиями, компоненты которых называются растущим ионом (R^+ и R^-) и противоионом (A^- или B^+).

Катионной полимеризацией называется процесс получения ВМС, при котором растущая цепь несет положительный заряд, являясь катионом. Возбудителями катионной полимеризации являются протоны, карбокатионы или другие электрофильные частицы – кислоты Льюиса.

Можно выделить несколько групп веществ, являющихся инициаторами катионной полимеризации:

- протонные кислоты (H_2SO_4 , H_3PO_4 , CF_3COOH и др.);
- апротонные кислоты ($BF_3 \cdot NOH$, $AlCl_3 \cdot NOH$ и др.);
- соли карбония ($Ph_3C^+A^-$: где A^- – Cl , $SbCl_6$ и др.);
- соли оксония (RO^+A^- : где A^- – $BF_3(OH)$, $SbCl_6$ и др.);
- алкилпроизводные металлов (R_3Al , R_2Zn и др.).

Действие протонных кислот обычно связывают с их диссоциацией на ионы, например:

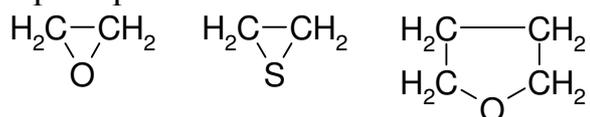


Чем выше протонодонорная способность кислоты, тем более она диссоциирует в растворе и тем менее активен ее анион. Поэтому в процессе полимеризации весьма активны такие кислоты, как хлорная, серная, фосфорная. Напротив, апротонные кислоты (реагенты Фриделя–Крафтса) вызывают полимеризацию только в том случае, если в системе присутствуют катиногены (вода, HCl , RCl):

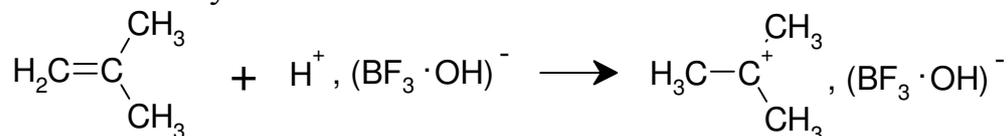


Мономеры, активно полимеризующиеся под влиянием инициаторов ионного типа, весьма различны по строению. Их можно разделить на два основных вида:

- алкены, полимеризация которых идет с раскрытием двойной связи, например этилен, изобутилен, стирол и др.
- циклические соединения, образующие полимер за счет раскрытия неустойчивого цикла, например:

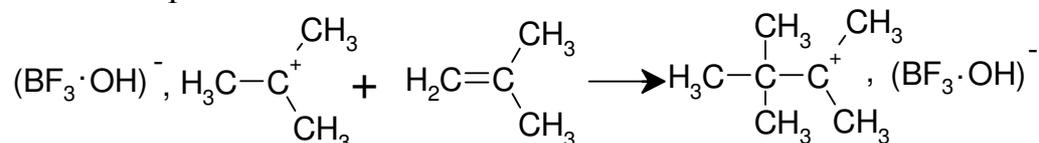


В качестве примера катионной полимеризации приведем процесс образования полиизобутилена:

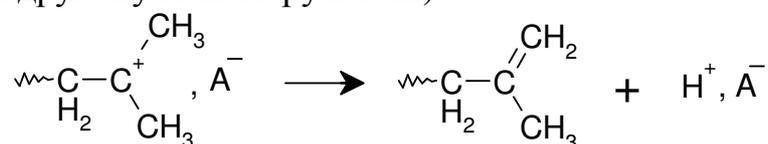


Положительный заряженный карбониевый ион стабилизируется противоположно заряженным ионом $(\text{BF}_3 \cdot \text{OH})^-$.

Рост цепи происходит в результате присоединения карбониевого иона по месту двойной связи к новой мономерной молекуле и перехода к последней положительного заряда:



В таких процессах вероятность реакции обрыва и передачи цепи велика и, если полимеризация осуществляется не при низких температурах (не ниже минус 70°C), образуется полимер с малой молекулярной массой. Возможность подобных реакций, вероятно, обусловлена тем, что протон покидает ненасыщенную концевую группу цепи, уходя в раствор (присоединяясь к другому мономеру и т. п.):



Чтобы получить полимер с высокой молекулярной массой, необходимо проводить полимеризацию при низких температурах, что значительно удорожает процесс катионной полимеризации.

В случае полимеризации циклических эфиров можно получить высокомолекулярные полимеры в присутствии протонных кислот или металлоорганических соединений с добавкой катиногенов (например, воды). Низкомолекулярные полимеры оксида этилена (олигомеры) получают в присутствии щелочей (едкое кали, третичные амины и др. с добавкой воды).

Экспериментальные результаты показывают, что одним из главных факторов, влияющих на полимеризацию, является полярность среды. Например, при полимеризации стирола под действием SnCl_4 замена бензола ($\epsilon = 2,3$) на нитробензол ($\epsilon = 36$) приводит к увеличению скорости полимеризации в 100 раз, а молекулярной массы полимера – в 5 раз.

Роль среды при катионной полимеризации сводится:

1) к стабилизации тех или иных форм активных центров (поляризованной молекулы, ионных пар или свободных ионов).

2) изменению реакционной способности активных центров. Это зависит от: полярности среды, специфической сольватации, сокаталитического действия растворителя.

Влияние полярности среды. Обычно скорость катионной полимеризации и ММ возрастают с увеличением полярности среды. Например, в системе «стирол- SnCl_4 -растворитель» при переходе от бензола ($\epsilon = 2,3$) к нитробензолу ($\epsilon = 36$) скорость полимеризации увеличивается в 100 раз, а ММ увеличивается в 5 раз.

Влияние сольватирующей способности растворителя. Если растворитель

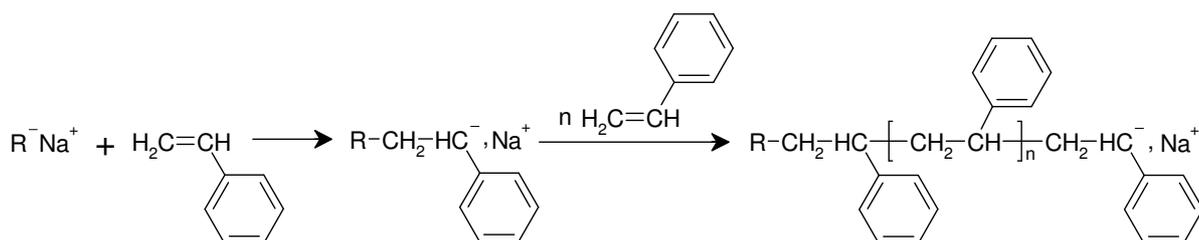
способен к комплексообразованию с катализатором, то активность катализатора может сильно изменяться или полностью подавляться. Пример, о-нитротолуол и этанол имеют близкие диэлектрические проницаемости, однако в среде спирта катионная полимеризация не протекает.

В анионной полимеризации, в отличие от катионной, растущая цепь представляет собой отрицательно заряженную частицу (анион). Веществами, инициирующими этот процесс, являются частицы, несущие отрицательные заряды определенной активности. Катализаторами анионной полимеризации служат агенты основного характера - щелочные металлы или производные металлов I и II групп периодической системы (амиды, алкоголяты, алкилы, ароматические комплексы).

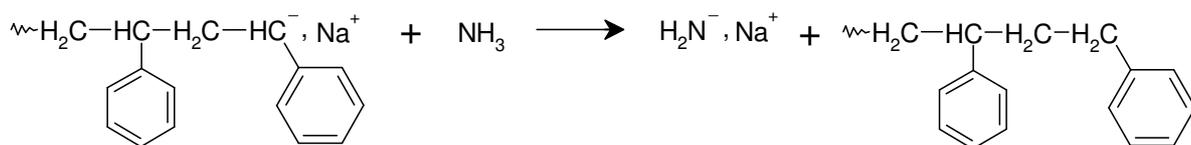
По анионному механизму полимеризуются ненасыщенные соединения винильного и диенового ряда, гетероциклические соединения – лактоны, лактамы, силоксаны и др.

В анионной полимеризации наиболее активны алкены, двойная связь которых обеднена электронной плотностью, т. е. имеет электроноакцепторные заместители. Поэтому этилен трудно, а олефины совсем не полимеризуются по анионному механизму.

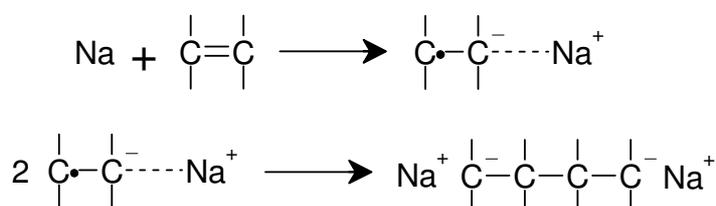
Лучшими инициаторами анионной полимеризации являются некоторые алкилы и арилы металлов, в первую очередь щелочных (натрия, калия, лития).



Полимеризация стирола проводится в жидком аммиаке и обрыв в основном протекает в результате передачи цепи на растворитель:



В случае свободного металла, например натрия, первая стадия реакции полимеризации сводится к отдаче электрона металлом. При этом образуется ион-радикал, который сразу же димеризуется и дает начало инициирующему агенту с двумя активными центрами:



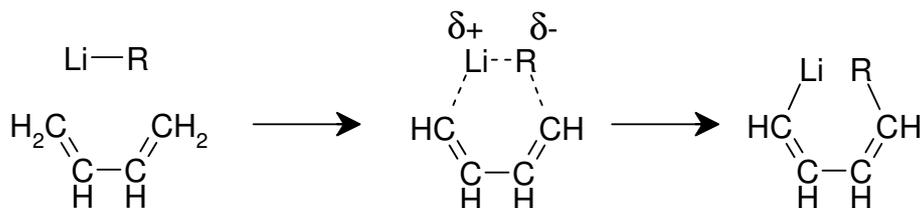
В дальнейшем мономер внедряется с обоих концов по месту $\text{Na}^+, \overset{|}{\underset{|}{\text{C}}}-\overset{|}{\underset{|}{\text{C}}}$.

В процессе анионной полимеризации нередко возникают весьма стабильные системы – так называемые живущие полимеры, удерживающие карбанион в течение длительного времени. Если добавить другой мономер в эту систему, то можно получить линейный блок-сополимер.

Вода, галогены и другие примеси часто неблагоприятно сказываются на реакции роста цепи. Чтобы помешать такому воздействию, обычно используют большее количество катализатора.

Установлено, что в присутствии некоторых металлоорганических соединений проявляется специфичность, обеспечивающая строго определенное пространственное присоединение мономера. Особенно характерен этот эффект для литийорганических соединений.

Высокий потенциал ионизации и наименьший ионный радиус из щелочных металлов обуславливает наименьшую полярность связи $\text{Li}-\text{C}$, что существенно влияет на переходный комплекс, в котором эта связь сохраняется. Чем выше устойчивость переходного комплекса, тем выше стереорегулярность образующегося полимера. Так, полимеризация бутадиена идет также через устойчивый переходный комплекс, который обеспечивает получение полимера регулярного строения:



В промышленности анионная полимеризация используется в основном для получения синтетических каучуков.

Координационной полимеризацией называется процесс присоединения мономеров к активному центру, сопровождающийся образованием координационных комплексов между активным центром и мономером. Наиболее важный результат координации – получение полимеров, имеющих регулярную пространственную структуру. Катализаторы, вызывающие стереорегулирование в процессе присоединения мономерных звеньев, называют стереоспецифическими. С их помощью получают, например, кристаллический изотактический полипропилен, цис-1,4-полиизопрен и цис-1,4-полибутадиен. Перечисленные полимеры производятся в значительных количествах.

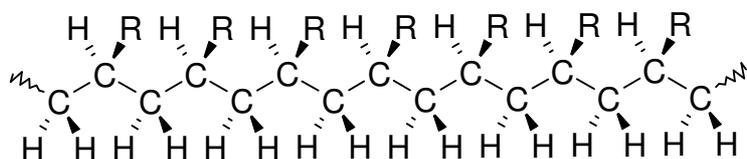
Катализаторы представляют комбинацию металлоорганических соединений и соединений переходных металлов. Их обычно называют катализаторами Циглера-Натта. Вот некоторые из них:



Эти катализаторы позволяют создавать макромолекулярные соединения с заранее заданными свойствами, предназначенные для определенных целей и областей применения.

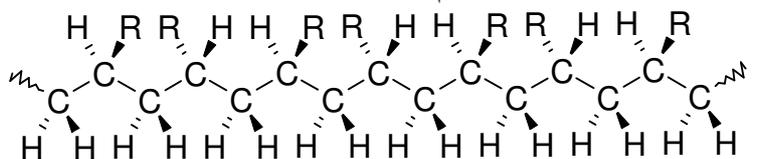
При полимеризации пропилена в присутствии системы хлорида титана и диэтилалюминий хлорида образуется полимер с изотактической и атактической структурой.

Изотактическая структура полипропилена:



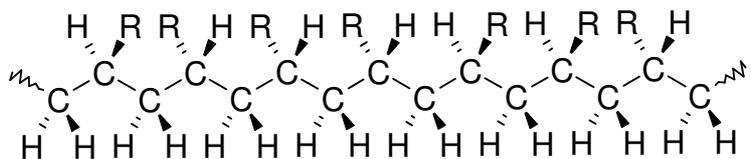
содержит боковые заместители CH_3 по одну сторону от главной полимерной цепи.

Если метильные группы расположены со строгой последовательностью по разные стороны от плоскости основной цепи:



то такой полимер называется синдиотактическим.

В случае атактической структуры расположение метильных групп абсолютно беспорядочно:

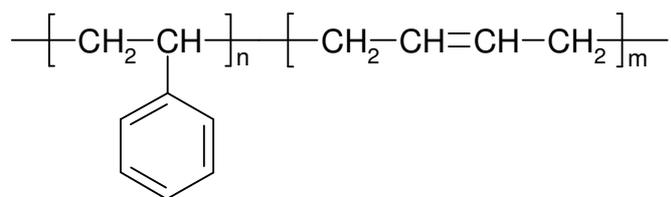


Обладая изотактической структурой, полипропилен является высокопрочным и жестким пластиком. В то же время атактический полипропилен представляет собой мягкий, каучукоподобный материал. После хлорирования такой полимер используется для получения волокон.

Механизм полимеризации олефинов весьма сложен, и нет единого мнения на этот счет. Обычно процесс ведут в растворителе при $70...100^\circ\text{C}$. При более высокой температуре полимеризация не идет стереоспецифично, причем скорость ее вследствие разложения катализатора снижается.

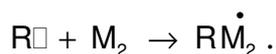
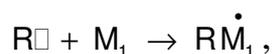
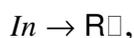
2.4. Сополимеризация

Сополимеризацией называется процесс совместной полимеризации двух или более мономеров. Получаемые при этом ВМС называются сополимерами. Макромолекула сополимера состоит из двух или более различных составных звеньев, находящихся в том или ином количественном соотношении, определяемом условиями реакции:

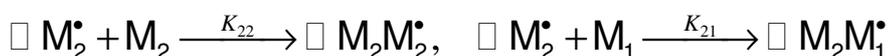


Большое практическое значение реакции сополимеризации объясняется тем, что сополимеры часто обладают более ценными техническими свойствами, чем полимеры, образованные одним мономером. Кроме того, свойства сополимеров в значительной степени зависят от их состава, что определяет возможность их широкого изменения. В зависимости от природы мономеров и типа иницирующей системы возможно проведение сополимеризации по радикальному и ионному механизмам.

При совместной полимеризации, например, двух мономеров возможны следующие элементарные акты реакции: иницирование, рост цепи, обрыв цепи, различные реакции передачи цепи.



Далее реакция роста цепи может протекать путем последовательного присоединения молекул мономеров M_1 и M_2 к тому или другому активному центру, в результате чего генерируются активные частицы, по крайней мере, 4-х различных типов, а именно:



Значения $\frac{K_{11}}{K_{12}} = r_1$ и $\frac{K_{22}}{K_{21}} = r_2$ называют константами сополимеризации, и

они представляют отношения констант скоростей реакции присоединения радикалом своего и «чужого» мономера.

Уравнение состава сополимера имеет вид:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{C_{M_1}}{C_{M_2}} \cdot \frac{r_1 \cdot C_{M_1} + C_{M_2}}{r_2 \cdot C_{M_2} + C_{M_1}},$$

где C_{M_1} и C_{M_2} – концентрации мономеров.

Реакции обрыва цепи заключаются во взаимодействии макрорадикалов одного и того же или различных типов, причем эти реакции могут протекать путем рекомбинации или диспропорционирования.

Если $r_1 = r_2 = 1$, то растущие макрорадикалы обеих типов с одинаковой скоростью присоединяют оба мономера и состав сополимера равен составу мономерной смеси. Такой процесс сополимеризации часто называется азеотропным. Например, в системе двух мономеров метилакрилат и винилиденхлорид константы сополимеризации обоих мономеров равны единице.

Если $r_1 < 1$ и $r_2 < 1$, то реакция между разнородными радикалами и мономерами протекает легче, чем между однотипными. В этом случае образуются чередующиеся сополимеры:



Пример: метилметакрилат – стирол $r_1 = 0,46$ и $r_2 = 0,52$.

Если $r_1 < 1$ а $r_2 > 1$, то в этом случае активность мономера M_2 по отношению к радикалам M_1^* и M_2^* выше, чем M_1 . Процесс, при котором одна из констант сополимеризации больше 1, а вторая меньше, приближается к «идеальной» сополимеризации.

Пример: винилацетат – стирол $r_1 = 0,01$ и $r_2 = 55$.

Если $r_1 > 1$ а $r_2 > 1$, то оба полимерных радикала с большей скоростью присоединяется к «своим» мономерным молекулам, чем к «чужим». Этот процесс в действительности практически не реализуется, так как протекает независимая гомополимеризация каждого мономера.

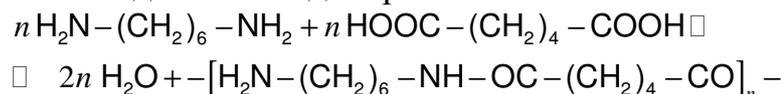
Встречаются случаи, когда при $r_1 \cdot r_2 > 1$ образуются блок-сополимеры.

2.5. Поликонденсация

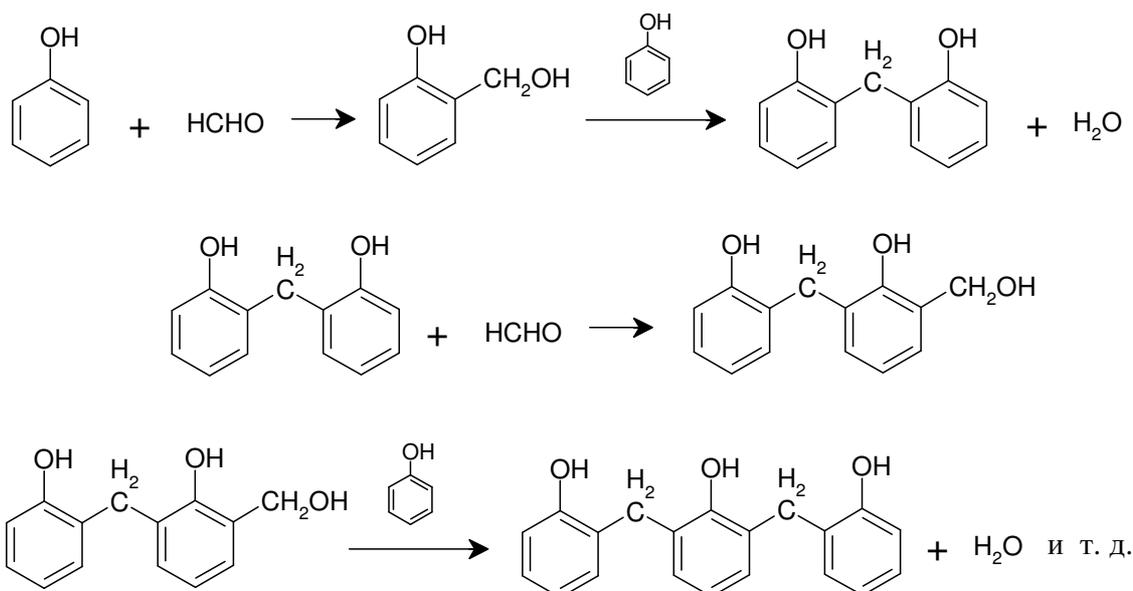
Поликонденсацией называется межмолекулярная реакция конденсации бифункциональных (или многофункциональных) молекул, сопровождающаяся отщеплением низкомолекулярного соединения (НМС).

Для образования цепи из молекул мономеров необходимо, чтобы каждая молекула мономера прореагировала с двумя реакционными центрами. Реакционным центром называют активную часть молекулы, непосредственно участвующую в химическом взаимодействии. В результате взаимодействия реакционных центров образуется межзвенная связь.

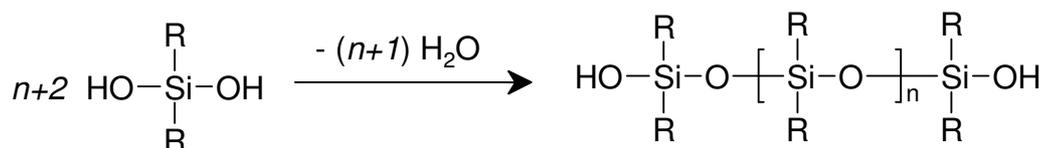
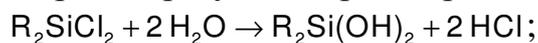
Примером реакции поликонденсации служит реакция образования нейлона из диамин и дикарбоновой кислоты:



Такого же типа реакции используют для производства смол, в частности фенолоформальдегидных и меламиноформальдегидных олигомеров. Например, реакция фенола с формальдегидом протекает по схеме:



Методом поликонденсации получают и гетероцепные каучуки и силиконовые каучуки, которые образуются при гидролизе дигалогенсиланов:



Процесс образования макромолекул состоит из следующих основных стадий, таких как образование реакционных центров (создание функциональных групп), образование макромолекул и прекращение образования макромолекул.

Стадия образования реакционных центров – создание в молекуле мономеров активных функциональных групп, способных взаимодействовать между собой. В общем случае реакционным центром называется активная часть молекулы, непосредственно участвующая в химическом взаимодействии. В большинстве молекул имеются реакционные центры (функциональные группы), а в других случаях реакционные центры создаются в результате реакции, например при реакции фенола с формальдегидом образуется группа $-CH_2OH$.

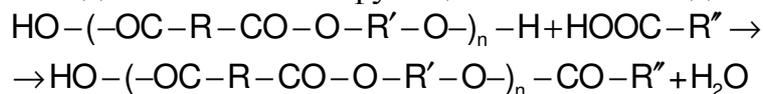
Стадия образования макромолекул – взаимодействие между собой реакционных центров (функциональных групп) мономеров, олигомеров и полимеров. Макромолекулы создаются не за счет постепенного и последовательного присоединения мономера к активному центру, как при полимеризации, а за счет взаимодействия реакционных центров различной длины друг с другом. При этом в течение процесса наблюдается резкое уменьшение количества реакционных центров. Это обстоятельство определяет зависимость ММ полимера от времени.

Стадия прекращения образования макромолекул обусловлена наличием двух основных процессов:

- реакции химической дезактивации концевых реакционных центров;

• снижение реакционной способности функциональных групп в результате действия физических факторов.

Так, химическая дезактивация реакционных центров протекает, например, при взаимодействии с монофункциональным соединением:



Высокая вязкость системы, выпадение осадков и т. п. делают функциональные группы малоподвижными и труднодоступными, что приводит к прекращению образования макромолекул.

Средняя степень полимеризации равна:

$$\bar{X}_n = \sqrt{\frac{K}{n}},$$

где K – константа равновесия; n – количество выделяющегося НМС (в молярных долях).

Чтобы получить высокомолекулярные продукты, необходимо удалять из зоны реакции НМС и соблюдать соотношение исходных компонентов. Примерами наиболее распространенных реакций поликонденсации являются:

- полиэтерификация (взаимодействие дикарбоновых кислот с гликолями);
- полиамидирование (взаимодействие дикарбоновых кислот с диаминами);
- поликонденсация фенолов с альдегидами;
- взаимодействие диизоцианатов с гликолями с образованием полиуретанов;
- взаимодействие диизоцианатов с диаминами с образованием полимочевин;
- образование эпоксидных соединений.

По своему механизму полимеризация и поликонденсация представляют собой два совершенно различных процесса. Основное отличие полимеризации заключается в том, что в ней полимер высокой молекулярной массы образуется в первые моменты реакции. Концентрация мономера непрерывно уменьшается на всем протяжении реакции по мере роста числа макромолекул. На любой стадии процесса в реакционной смеси присутствует мономер, растущая полимерная цепь и конечный «мертвый» полимер. В ходе полимеризации ММ полимера остается практически неизменной. С увеличением продолжительности реакции растет лишь степень превращения мономера в полимер.

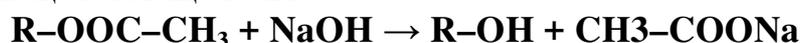
Совершенно иное положение имеет место в поликонденсации. При полимеризации могут реагировать только мономер с растущей полимерной цепью. При поликонденсации могут вступать во взаимодействие любые две частицы, находящиеся в системе. При поликонденсации мономер исчезает значительно быстрее, чем при полимеризации, так как первый процесс идет

медленно с постепенным переходом от мономера к димеру, тримеру, тетрамеру и т. д.

Молекулярная масса возрастает на всем протяжении реакции, причем высокомолекулярный полимер не удастся получить, не достигнув высокой степени завершенности реакции. Для получения полимера с высоким выходом и высокой ММ поликонденсацию необходимо проводить в течение большого промежутка времени.

2.6. Полимераналогичные превращения полимеров

При полимераналогичных превращениях происходит взаимодействие функциональных групп макромолекул с низкомолекулярными агентами, не влияющее на строение основной цепи. В результате в макромолекулах могут образовываться новые функциональные группы. Примером полимераналогичных превращений является получение полиспиртов обработкой полиацетатов щелочью:



Полимераналогичные превращения – единственная возможность получения ПВС: виниловый спирт в свободном виде неустойчив и самопроизвольно превращается в уксусный альдегид



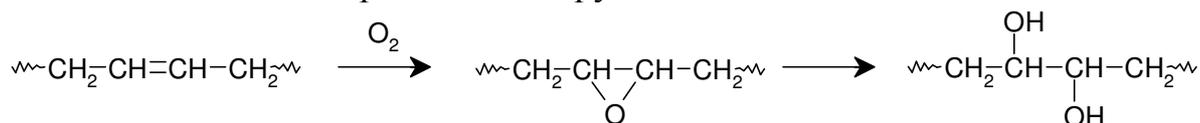
Поэтому полимеризацией винилового спирта получить ПВС нельзя.

2.7. Модификация полимеров

Под модификацией понимают направленное изменение свойств полимеров с целью придания им ценных технических качеств. Так, при гидрировании бутадиен-стирольных каучуков ненасыщенные связи разрываются, и благодаря этому увеличивается эластичность и озоностойкость.

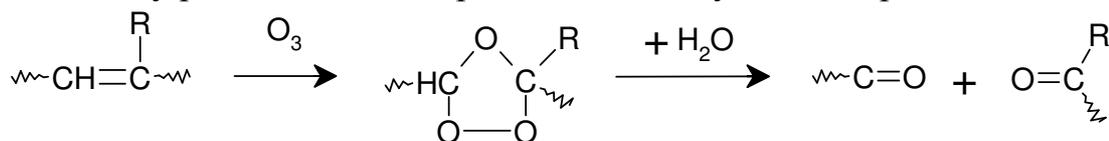
Химическая модификация полимеров может производиться в твердой фазе полимера, в растворе или в эмульсии. Наиболее часто применяются первые два способа. Ниже рассмотрим получение модифицированных полимеров, затронув несколько типов успешно проведенных реакций с ними.

Окисление. В зависимости от условий в реакции окисления используют смесь исходных веществ с воздухом или кислородом. Мягкие условия (в отсутствие катализатора) приводят к превращению внутренних двойных связей в эпоксидные и гидроксильные группы:

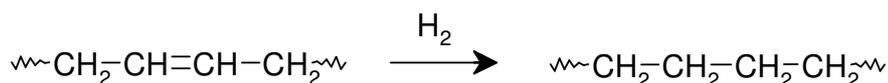


Окисление воздухом или кислородом при энергичном протекании реакции приводит к образованию гидропероксидов и расщеплению цепей или же (если содержание гидропероксидов становится значительным) поперечному сшиванию макромолекул. Разрыв цепей, в свою очередь, вызывает снижение ММ полимера.

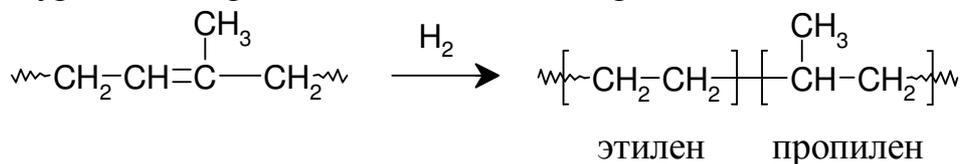
Озон самопроизвольно реагирует с полимером по двойной связи, образуя озониды, которые затем гидролизуются, превращаясь в альдегиды или кетоны. Схему реакции можно представить следующим образом:



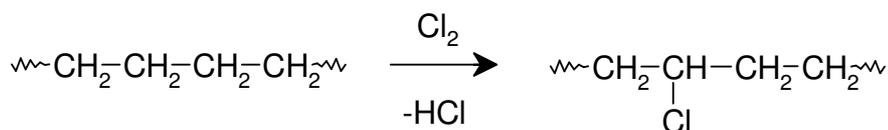
Гидрирование. Двойные связи ненасыщенных полимеров могут превращаться в одинарные, если в полимер с помощью катализатора дополнительно вводить водород:



Например, полное гидрирование 1,4-полиизопрена приводит к новой структуре этиленпропиленового сополимера:



Галогенирование. Полиэтилен довольно легко подвергается хлорированию:



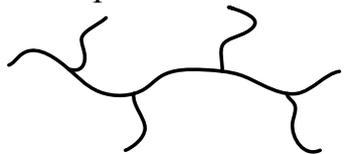
Введение хлора в полимер оказывает сильное влияние на его степень кристалличности, и следовательно, на его физико-механические свойства. Так, при содержании 25...40 % хлора получается эластичный каучукоподобный продукт, похожий по свойствам на пластифицированный поливинилхлорид. Существуют различные методы хлорирования полиэтилена:

- при взаимодействии жидкого хлора с порошкообразным полимером;
- при взаимодействии газообразного хлора с разжиженным порошкообразным полиэтиленом;
- в хлорированном углеводородном растворе;
- в водной суспензии.

Получаемый полимер может быть каучуком, мягким и гибким пластиком или твердым и прочным пластиком.

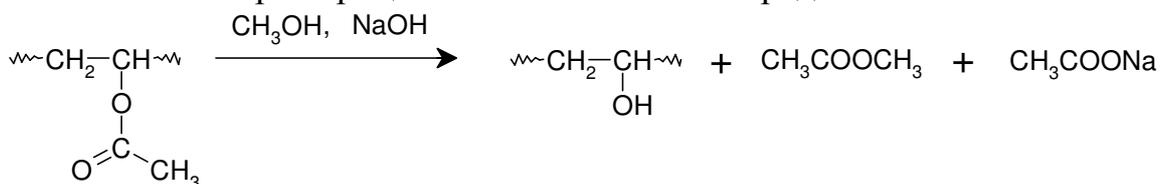
Гидрохлорирование. Гидрохлорирование макромолекул натурального каучука применяют для получения высокопрочного пластика, который можно использовать в виде очень тонкой прозрачной пленки, предназначенной, например, для упаковки мяса. Эффективность введения HCl в полибутадиен значительно повышается под воздействием УФ-лучей и катализатора катионного типа.

стирола, в результате получают привитые блок-сополимеры типа:



Прививка боковых цепей к основным макромолекулам вызывает заметное изменение физических свойств последних. Так, если к полибутадиеновым цепям прививать полистирольные боковые цепи, то по мере возрастания длины боковой цепи материал становится все более термопластичным и менее каучукоподобным.

Омыление сложных полиэфиров. Омылением сложного эфира (поливинилацетата) в присутствии щелочей в безводном спирте получают поливиниловый спирт. Процесс омыления можно представить схемой:



В этом случае щелочь участвует в реакции не только как катализатор, но и как реагент.

Поливиниловый спирт применяется для производства поливинилацеталей, волокна «винол» и т. п.

Пластифицированный поливиниловый спирт (ПВС) используется для изготовления коже- и каучукоподобных изделий, бензостойких шлангов, прокладок, пленок, волокон, клеев и др. материалов, а также в качестве эмульгатора в процессах суспензионной полимеризации. ПВС используется главным образом для получения синтетического волокна винол, который отличается прочностью и высокой эластичностью.

3 Технологические способы получения полимерных материалов

Технология, в современном понимании, – это совокупность знаний и способов ведения процессов превращения мономеров в полимеры, а также сами процессы. Способ проведения полимеризации существенно влияет на экономику процесса и характеристику получаемого продукта. Поэтому кратко проанализируем особенности существующих традиционных способов ведения технологических процессов получения полимеров.

3.1. Блочная полимеризация

Она осуществляется в специальных формах или в непрерывно действующей аппаратуре.

Жидкий мономер с инициатором заливают в формы и подвергают полимеризации при строго регулируемой температуре. Готовый полимер после охлаждения получают в виде блоков, пластин и заготовок изделий.

Наиболее распространен непрерывный способ блочной полимеризации. В качестве примера на рис. 3.1 приведена схема процесса в производстве блочного полистирола в каскаде реакторов с перемешиванием.

Из емкости (1) стирол дозированным насосом (7) подается через теплообменник (2), в котором осуществляется подогрев мономера до 40 °С, в полимеризатор (3). Полимеризация стирола происходит последовательно в трех реакторах. В первом из них процесс идет при температуре около 110...120 °С и реакционная смесь выходит с содержанием примерно 30 % полистирола, во втором реакторе (4) процесс ведут при 125...135 °С до конверсии мономера 60 %, а заканчивается процесс в третьем реакторе при 140...150 °С до конверсии 80...85 %. Снятие тепла реакции полимеризации происходит через рубашку реактора и с испарением мономера. Передача реакционной массы из одного реактора в другой и далее в вакуум-камеру (8) осуществляется насосами (7). В вакуум-камере (8) удаляется мономер (остаточное давление 2,0...5,3 кПа). Пары стирола поступают на регенерацию и затем вновь возвращаются в емкость (1).

Расплав полистирола из вакуум-камеры (8) поступает в экструдер (9) и на грануляцию

Классическая химическая кинетика рассматривает реакции в идеальных условиях, не осложненных процессами тепло- и массопередачи, диффузии. При радикальной полимеризации в массе указанными процессами можно пренебречь лишь на начальной стадии реакции, когда вязкость реакционной массы увеличивается незначительно, так как глубина превращения мономера в полимер невелика и концентрацию мономера можно принять постоянной.

Скорость роста полимерной цепи представляет собой число молекул мономера, присоединившихся к растущим полимерным радикалам в единицу времени. Скорость обрыва определяется числом макрорадикалов, прекращающих рост в результате обрыва в единицу времени. Увеличение температуры приводит к росту всех элементарных стадий полимеризации.

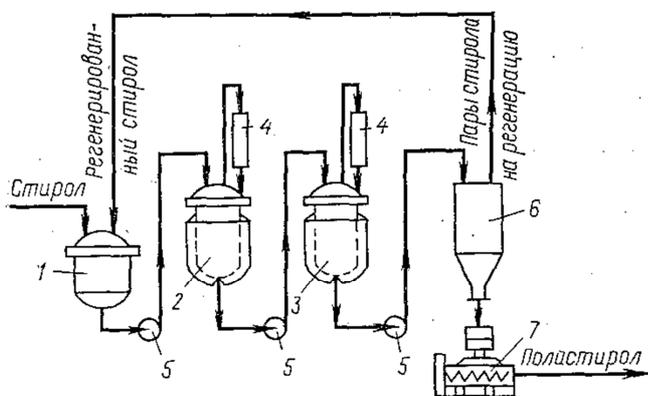


Рис. 3.1. Схема процесса производства блочного полистирола в каскаде аппаратов с перемешиванием непрерывным способом:

1 – емкость для стирола; 2,3 – каскад полимеризаторов (реакторов); 4 – холодильники; 5 – насосы; 6 – вакуум-камера; 7 – экструдер с гранулятором

Все эти положения необходимо учитывать при выборе способа полимеризации мономеров, реакционноспособных в массе и растворе.

3.2. Полимеризация в растворе

При этом способе проведения реакции в реактор загружают мономер, инициатор и растворитель. Присутствие растворителя облегчает контроль за ростом вязкости и обеспечивает лучший теплоотвод. Возможны два варианта получения полимеров. По первому варианту применяется растворитель, который растворяет мономер и полимер. Получаемый раствор полимера (лак) используют как таковой или выделяют полимер осаждением. По второму варианту используют растворитель, который растворяет мономер, но не растворяет полимер: образующийся полимер выпадает в осадок, его отделяют фильтрованием, промывают и сушат, а затем перерабатывают в изделия.

Основной недостаток метода заключается в том, что получается полимер низкой молекулярной массы (из-за передачи цепи на растворитель). Кроме того, необходимо отделять растворитель от полимера и регенерировать его.

В промышленности этот способ используется при радикальной полимеризации акрилонитрила и катионной полимеризации изобутилена, а также для получения некоторых блок-сополимеров.

3.3. Эмульсионно-суспензионные способы полимеризации

Эти способы наиболее распространены при получении полимеров. Их осуществляют в водной среде с предварительным эмульгированием жидкого мономера, для чего добавляют специальные эмульгаторы (обычно водорастворимые мыла). С применением водорастворимого инициатора в результате полимеризации образуется высокодисперсная устойчивая дисперсия (латекс), из которой полимер выделяют в виде тонкого порошка. Порошки латексного полимера можно легко перерабатывать в пасты, лаки и краски. Такой способ полимеризации называется латексным (эмульсионным).

Полимеризацией эмульсии мономера в присутствии водорастворимых инициаторов полимер выделяют в виде гранул (зерен), размер которых соответствует размерам капелек мономера в эмульсии. Этот способ полимеризации называется суспензионным или бисерным.

Образующиеся частицы полимера в виде порошка или гранул подвергаются промывке водой для удаления эмульгатора. Трудность полного отмывания эмульгатора является недостатком эмульсионного способа полимеризации. Остатки эмульгатора снижают диэлектрические свойства полимера.

В промышленности суспензионную полимеризацию в присутствии радикальных инициаторов используют для получения полистирольных гранул (из которых получают пенополистирол), полистирол-

дивинилбензольных гранул (для изготовления ионнообменных смол) и гранул поливинилацетата (для получения поливинилового спирта).

По эмульсионному способу проводят полимеризацию винилхлорида, бутадиена, хлоропрена, винилацетата, акрилатов. В этом процессе легко регулировать тепловыделение. Кроме того, метод широко используется для получения синтетических каучуков (стирол-акрилонитрильные, стирол-дивинилбензольные и др.).

Как правило, в ходе полимеризации образуются полимеры с очень высокой молекулярной массой.

3.4. Поликонденсационные способы производства полимеров

В настоящее время разработаны следующие способы проведения поликонденсации: в расплаве, в растворе, в растворе с выпадением образующегося полимера, в эмульсии, на границе раздела фаз, в твердой фазе. В каждом из этих способов конденсации реализуются особые, отличные от другого способа условия протекания стадий поликонденсационного процесса. Это позволяет выбирать оптимальный способ реакции с учетом реакционной способности исходных мономеров и других свойств, а также свойств образующегося полимера и других факторов.

Поликонденсация в расплаве является наиболее широко применяемым в настоящее время промышленным способом получения полимеров. Осуществление поликонденсации в лабораторных условиях достаточно просто. Исходные мономеры в строго эквимольных количествах загружают в реакционный сосуд и нагревают, обычно в течение нескольких часов при температурах на 15...20 °С выше температуры плавления образующегося полимера. Как правило, поликонденсацию проводят сначала в токе инертного газа, а затем в вакууме.

Поликонденсацией в расплаве в промышленности получают многие используемые полимеры: алифатические полиамиды (полигексаметиленадипинад), полиэфиры (полиэтилентерефталат, алкидные смолы), полиуретаны и др.

Весьма существенным преимуществом способа поликонденсации в расплаве является отсутствие «лишних» компонентов, например растворителя. Поэтому производство полимеров этим методом становится бессточковым производством, в котором отсутствуют сточные воды.

Поликонденсация в растворе. Широко применяется как в лабораторной, так и в промышленной практике для получения полимеров различных классов. Особенно она пригодна для получения термостойких полимеров, которые невозможно получить реакцией, в расплаве из-за их высоких температур плавления.

Мономеры, как правило, должны дозироваться в реакционную систему в виде растворов. При дозировании в твердом виде их следует растворять в применяемом растворителе. Для успешного протекания поликонденсации

желательно, чтобы применяемый растворитель полностью растворял образующийся полимер.

Поликонденсация в растворе протекает значительно быстрее, чем поликонденсация в расплаве. В некоторых случаях получаемый по этому методу раствор полимера можно использовать для непосредственной переработки так: реакционные растворы полиамидокислот, получающиеся при реакции диаминов с диангидридами, используются без какой-либо дополнительной обработки для получения пленок, покрытий, лаков.

В ряде случаев реакцию в растворе проводят в присутствии катализаторов. Это дает возможность понизить температуру реакции и предотвратить многочисленные побочные процессы.

Этот метод приемлем для получения термостойких полимеров, которые невозможно синтезировать конденсацией в расплаве из-за их высоких температур плавления. Названный метод создает хорошие условия для отвода тепла реакции вследствие разбавления мономеров, что, в свою очередь, позволяет избежать протекания некоторых побочных процессов, развиваемых при повышенных температурах. В некоторых случаях получаемый по этому методу раствор полимера можно использовать для получения пленок, покрытий, лаков.

В большинстве случаев для проведения поликонденсации в растворе можно применять типовое химическое оборудование, вследствие этого реакция мономеров в растворе может конкурировать с поликонденсацией в расплаве как по стоимости всего процесса, так и по затратам на оборудование.

Выделение полимера из реакционного сиропа требует проведения ряда операций, что делает процесс более громоздким. Это фильтрация порошка полимера, его промывка, сушка и т. д., а также операция регенерации растворителя и подготовка его к повторному использованию.

Именно от успешного проведения этой операции зависит рентабельность промышленного процесса поликонденсации в растворе.

К недостаткам процесса относится также малая производительность оборудования, обусловленная использованием мономеров в сравнительно малых концентрациях, что приводит к уменьшению молекулярной массы полимеров.

Эмульсионная поликонденсация. Технологические особенности эмульсионной поликонденсации обусловлены ее двойственной природой: с одной стороны это процесс в гетерогенных системах, с другой протекание процесса как бы в растворе, т. е. каплю эмульсии можно рассматривать как аналог реактора в случае поликонденсации в растворе. В каждой из фаз эмульсионной системы создаются благоприятные условия для оптимального протекания каждой реакции, составляющей процесс поликонденсации. Благодаря этому, процесс поликонденсации в такой двухфазной системе протекает особенно успешно. Для успешного протекания процесса необходимо интенсивное перемешивание.

Специфическими для рассматриваемого процесса являются разделение или разрушение двухфазной системы (эмульсии). Разделение эмульсии после синтеза можно осуществить обычными приемами:

- отстаиванием или центрифугированием;
- вводом одного из компонентов (вода) в количествах, необходимых для создания гомогенной смеси;
- уменьшение концентрации высадителя в системе, которое приводит к гомогенизации системы.

Наиболее трудоемкими операциями при эмульсионной поликонденсации являются регенерация и возврат растворителя.

Для успешного проведения реакции в эмульсии необходимо интенсивное перемешивание. Наиболее сложной задачей при эмульсионной поликонденсации является обеспечение дозирования мономеров с необходимой точностью (не менее 0,5 %), что требует использования особых дозирующих устройств.

Наиболее трудоемкими операциями в этом методе синтеза полимеров является регенерация и возврат растворителя. Оптимальная организация именно этой стадии определяет экономическую эффективность всего технологического процесса получения полимеров в эмульсии.

Межфазная поликонденсация. Технология получения полимеров поликонденсацией на границе раздела фаз в принципе проста: мономеры предварительно растворяют в соответствующих растворителях, а затем смешивают полученные растворы. Образовавшийся полимер выделяют из реакционной смеси, промывают, регенерируют водную и органическую фазы и возвращают в процесс. Основным достоинством межфазной поликонденсации является возможность проведения процесса при комнатных температурах.

Этот способ является энергетически выгодным. При проведении межфазной поликонденсации возникают следующие дополнительные трудности:

- обеспечение интенсивного смешения растворов реагентов в условиях, исключающих налипание выделяющегося полимера на внутренние части;
- организация максимального возврата реакционных фаз после регенерации в процессе.

Важной стадией технологического процесса получения полимеров является регенерация растворителя и возврат его в процесс.

Таким образом, рентабельность и целесообразность создания межфазного процесса определяется, прежде всего, оптимальной технологией вспомогательных операций.

Поликонденсация в твердой фазе. Эта поликонденсация используется в лабораторной практике, однако в промышленности этот способ получения полимеров не получил широкого распространения, что объясняется его некоторыми технологическими недостатками. Собственно поликонденсация

в твердой фазе - это поликонденсация при температурах ниже температуры плавления как мономеров, так и полимеров.

3.5. Оборудование для синтеза полимеров

Наука, технология и оборудование – это три нити, на которых держится любой химико-технологический процесс. По конструктивным признакам все реакторы (основной аппарат, в котором проводится полимеризация) объединяет в следующие группы: котлы, трубчатые аппараты, коленные реакторы и т. д. Более распространенными аппаратами являются реакторы ёмкостного типа идеального смешения.

Выбор реактора полимеризации зависит от многих факторов:

- температуры полимеризации,
- реакционной активности мономеров,
- коррозионной стойкости среды,
- наличия инициатора,
- эмульгатора,
- стабилизатора.

Аппараты для полимеризации выполняются в основном из легированной стали. Реакторы должны быть снабжены перемешивающими устройствами и рубашками для теплоносителя. В качестве теплоносителя используется деминерализованная вода, рассол, пар. Для устранения побочных реакций зачастую полимеризацию проводят в среде азота.

Производство полимеров складывается из целого ряда химических и физических процессов, которые обеспечивают получение полимеров нужного качества. Последовательное описание или изображение процессов и соответствующих им аппаратов называется *технологической схемой*. Технологические схемы (ТС) производства полимеров делятся на два типа:

- с открытой цепью;
- циклические (циркуляционные, замкнутые).

Схема с открытой цепью состоит из аппаратов, через которые все реагирующие компоненты (мономер, инициатор, растворитель, ограничитель цепи и т. д.) или одна из взаимодействующих фаз проходит лишь один раз (проточная система).

Циклическая схема предусматривает многократное возвращение в один и тот же аппарат всех реагирующих масс до достижения заданной степени превращения исходных веществ. Типичными примерами циклической схемы могут служить современный синтез полиэтилена при высоком давлении в трубчатке, полистирол в массе в батарее реакторов с неполной конверсией.

3.5.1. Разработка технологической схемы производства полимеров

Выбрав метод производства, технолог приступает к разработке технологической схемы производства полимерных материалов. При работе над системой технолог должен обеспечить возможность выработки необходимого ассортимента полимеров нужного качества при минимальных

капитальных затратах и эксплуатационных расходах, гарантировать бесперебойную работу запроектированного производства, безопасность и надежную эксплуатацию.

Исходные материалы для проектирования технологической схемы

В состав исходных материалов, необходимых для проектирования процесса получения полимеров, входят:

- исходные данные по технологическому процессу;
- утвержденное задание на проектирование;
- технические условия проектирования.

Основным документом для разработки проекта нового производства полимерных материалов является технологический регламент, который составляет ведущий научно-исследовательский институт по данному процессу. Этот регламент проходит согласование и утверждение в установленном порядке, после чего поступает в головной проектный институт. Регламент обычно содержит следующие сведения:

- литературные данные о процессе и сведения об аналогичных производствах за рубежом; описание технологических схем опытных и полужаводских установок, на которых отработывался процесс, а также изложение результатов, полученных на этих установках;
- техническую характеристику исходного сырья, основных продуктов и вспомогательных материалов (включая воду, сжатый воздух и азот и др.) для технологических целей; области применения основных продуктов;
- физико-химические константы и свойства исходных, промежуточных и конечных продуктов;
- химизм процесса по стадиям, физико-химические основы процесса, принципиальная технологическая схема производства, приводимая в графическом виде с кратким описанием;
- рабочие технологические параметры (давление, температура, конверсия и др.) по каждому узлу, условия приготовления и регенерация реагентов и катализаторов;
- материальный баланс производства, который представляется в виде таблиц по стадиям процесса;
- техническая характеристика побочных продуктов и отходов, направление их утилизации;
- математическое описание технологических процессов и аппаратов;
- рекомендации по конструированию основного технологического оборудования и защите строительных конструкций от разрушающего воздействия основных продуктов;
- рекомендации для проектирования системы автоматизации процесса;
- рекомендации по осуществлению аналитического контроля;
- методы и технологические параметры очистки химически и механически загрязненных сточных вод, обезвреживания газовых выбросов и ликвидации вредных отходов;

- мероприятия по технике безопасности, промышленной санитарии и противопожарной профилактике;
- патентный формуляр, определяющий патентную чистоту процесса в России и в промышленно развитых странах Европы, Америки и Азии;
- экономическое обоснование процесса, включающее прогнозы потребности в товарном продукте и обеспеченности производства сырьем на перспективу.

Однако при проектировании традиционных, хорошо изученных и освоенных процессов от разработки технологического регламента можно отказаться. В этом случае исследовательская организация представляет проектировщикам режим процесса, материальный баланс, дополнительные данные, в которых отражаются, как правило, сведения об усовершенствованиях, внесенных в процесс на основании научно-исследовательских работ и обобщения опыта эксплуатации.

Получив исходные научно-исследовательские данные, проектировщик обязан детально проанализировать их и, прежде всего, выяснить, обладают ли требуемой полнотой и обеспечивают ли они наиболее экономичный способ производства полимерных материалов.

Необходимо убедиться, достаточен ли объем экспериментальных исследований для того, чтобы приступить к проектированию, проверен ли процесс на опытно-промышленной или хотя бы на опытной установке.

Изучая научно-исследовательские данные, следует установить, позволят ли они произвести необходимые технологические расчеты и выбор оборудования. Если в процессе участвуют малоисследованные промежуточные или конечные продукты, то в регламенте должны содержаться исчерпывающие сведения об их физических и химических свойствах.

Особое внимание следует уделить выбору сырья, реагентов, инициаторов и растворителей. Требования к их качеству должны соответствовать действующим стандартам, межотраслевым или отраслевым техническим условиям.

При рассмотрении регламента следует детально проанализировать, насколько реально выделение сырья вновь проектируемого производства, не является ли предложенное исследовательской организацией сырье дефицитным. При выборе того или иного способа производства полимера доступность сырья должна быть одним из определяющих факторов, в противном случае это производство ждут большие затруднения в получении больших объемов продукции.

Технические условия проектирования. Технические условия состоят из нескольких частей, каждая из которых освещает соответствующий раздел проекта. Так, в технологической части технических условий отражаются следующие сведения:

- качество сырья и возможные пределы его колебаний, способ подачи сырья (по трубопроводам, по железной дороге и т. п.), параметры сырья

(давление, температура и др.);

- характеристика реагентов, способ их подачи на установку, в цех, их параметры;
 - наличие на предприятии систем сброса газа от предохранительных клапанов и давление в них;
 - параметры, с которыми должны выводиться из цеха целевые продукты;
 - пути использования и параметры на выходе из цеха некондиционных полимерных продуктов и отходов производства;
 - фоновые концентрации вредных веществ в атмосферном воздухе.
- Технические условия на проектирование составляются генеральной проектной организацией с привлечением при необходимости субпроектировщика, выполняющего часть проекта конкретного производства. Они должны быть неотъемлемой частью задания на проектирование и должны представляться исполнителю проекта цеха одновременно с заданием.

Этапы разработки технологической схемы. Разработка технологической схемы производства полимерных материалов включает в себя ряд этапов, важнейшими из которых являются следующие:

- анализ и обоснование выбранного метода производства;
- определение перечня технологических операций, намечаемых к реализации в схеме, и составление вариантов принципиальных технологических схем;
- расчет материальных балансов схемы по стадиям;
- расчет и выбор технологического оборудования;
- проектирование обвязки оборудования трубопроводами и вычерчивание рабочей технологической схемы;
- разработка схем автоматизации технологического процесса.

Задачи анализа и обоснования выбранного метода производства полимерных материалов в настоящее время облегчается тем, что метод производства рекомендуется в технологическом регламенте или научно-исследовательских данных, заменяющих регламент. Для традиционных процессов синтеза полимеров при выборе метода производства руководствуются накопленным опытом проектирования, учитывают результаты промышленной эксплуатации аналогичных производств.

3.6. Экологические проблемы полимерных технологий

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.

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 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.

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 пылевыделениях, возможно формирование пневмокониоза.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Создание синтетических полимеров и материалов на их основе – одно из важнейших направлений научно-технической революции XX и XXI вв. От покорения космических высот до бурения сверхглубинных скважин, от микроскопических деталей сложнейших ЭВМ до гидроизоляции в целях накалов и водохранилищ – всюду вынужден современный работник пользоваться разнообразными полимерными материалами. Что стало бы с нашей цивилизацией, если бы полимеров не было?

Без полимеров у нас не было бы одежды – ведь все волокна состоят из них. Автомобили не могли бы двигаться, потому что шины имеют в основе макромолекулы. Жизнь не воспроизводилась без макромолекул ДНК и РНК.

Основы будущего закладываются уже сегодня. Что же предстоит сделать?

Россия отстает по выпуску и потреблению полимерных материалов. Для того чтобы преодолеть отставание по полимерным материалам (ПМ), нам предстоит усиленно наращивать их производство. Для синтеза ПМ нужны мономеры и другие существующие вещества. Ученые всерьез задумываются над проблемой нехватки нефти. У нас она есть. Но насколько ее хватит человечеству?

Последние годы большое значение приобретают полимерные композиционные материалы – композиты. Сейчас уже разработали и применяются в космической и авиационной технике новые армированные материалы, в которых вместо стеклянного используется более прочное углеродное или полиамидное волокно и кристаллические металлические волокна из бора и других материалов. Именно этим материалам принадлежат рекорды прочности и жесткости. К тому же, для производства и изготовления изделий из композитов требуется значительно меньше энергии, чем для изготовления тех же конструкций из стали или алюминия.

Библиографический список

1. Савельянов В.П. Общая химическая технология полимеров. – СПб.: Профессия, 2000. – 273 с.
2. Шварц О., Эбелинг Ф. Переработка пластмасс/ под общей редакцией А.Д. Паниматченко. – СПб.: Профессия, 2005. – 320 с.
3. Вольфсон С.А. От колбы до реактора. – М.: Хим. 1982. – 224 с.
4. Копылов В.В. В мире полимеров. – М.: Знание, 1983. – 176 с.
5. Коршак В.В. и др. Технология пластических масс. Изд. 2-е, перераб. и доп. – М.: Химия, 1976. – 608 с.
6. Сутягин В.М., Бондалетова Л.И. Химия-физика полимеров: учеб. пособие. – Томск: Изд-во ТПУ, 2003. – 208 с.
7. Семчиков Ю.Д. Высокомолекулярные соединения: Учеб. Для вузов. – М.: Академия, 2005 – 368 с.
8. Вольфсон С.А. Основы создания технологического процесса получения полимеров. – М.: Химия, 1987. – 264 с.
9. Ротарь О.В. Введение в специальность «Химическая технология высокомолекулярных соединений». Томск: изд-во Томского политехнического университета, 2009. – 83 с.
10. Сутягин, В. М. Общая химическая технология полимеров: учебное пособие / В. М. Сутягин, А. А. Ляпков – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2007. – 195 с.
11. Зуев В.В., Успенская М.В., Олехнович А.О. Физика и химия полимеров. Учеб. пособие. – СПб.: СПбГУ ИТМО, 2010. – 45 с.
12. 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.

Электронное учебное издание

Инна Николаевна **Хлобжева**
Наталья Александровна **Соколова**

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛИМЕРОВ

Учебное пособие

Электронное издание сетевого распространения

Редактор Матвеева Н.И.

Темлан 2017. Поз. № 23.

Подписано к использованию 26.12.2017. Формат 60x84 1/16.

Гарнитура Times. Усл. печ. л. 3,75.

Волгоградский государственный технический университет.
400005, г. Волгоград, пр. им. В. И. Ленина, 28. корп. 1.

ВПИ (филиал) ВолгГТУ.
404121, г. Волжский ул. Энгельса, 42а.