

Способи проведення полімеризації. Термодинаміка та кінетика полімеризації

1. Способи проведення полімеризації
2. Термодинаміка полімеризації
3. Кінетика полімеризації

Способи проведення полімеризації

- Полімеризація у блоці (масі);
- Полімеризація у розчині;
- Полімеризація у суспензії;
- Полімеризація в емульсії;
- Полімеризація в газовій фазі;
- Твердофазна полімеризація.

Полімеризація в масі (блочна полімеризація)

Полімеризація у блоці проводиться за умов відсутності **розчинника**. У даному способі синтезу полімерів мономер є рідиною, в якій розчиняється ініціатор і агент передачі ланцюга (для регулювання ММ полімеру). Ініціація може здійснюватися шляхом добавок ініціатора, а також УФ- і радіаційним опроміненням. Отриману реакційну масу перемішують для здійснення масо- і теплопереносу.

Переваги:

- простота реалізації процесу;
- чистота отриманого продукту, що не вимагає подальшої переробки, відділення і очищення;
- відсутність стадії сушки полімеру;
- полімер виходить у вигляді готового виробу і не вимагає механічної обробки (листоє органічне скло, більярдні кулі, шахові фігурки).

Недоліки:

- в'язкість реакційної системи збільшується, що поступово утрудняє її перемішування і зрештою призводить до продукту з дуже широким молекулярно-масовим розподілом;
- внаслідок високої екзотермічності процесу і гелі-ефекту сильно ускладнюється відведення тепла.

Гель – ефект це збільшення в'язкості полімера, що зменшує дифузіїю зростаючих ланцюгів. При цьому обрив ланцюгу утруднюється (при зіткненні макрорадикалів), число активних центрів збільшується і різко зростає швидкість процесу.

Застосування.

Використовують при радикальній полімеризації метилметакрилату і стиролу, також полімеризують вінілхлорид для отримання полівінілхлоридних смол.

Полімеризація в розчині

Для проведення полімеризації в розчині мономер і агент передачі ланцюга (якщо є в цьому необхідність) розчиняють в інертному розчиннику. Радикальні ініціатори розчиняють в розчиннику, а іонні ініціатори розчиняють або суспендують.

Переваги:

- полегшує контроль за ростом в'язкості;
- забезпечує краще перенесення тепла за рахунок розчинника.

Недоліки:

- існує вірогідність передачі ланцюга на розчинник, що утрудняє отримання дуже високомолекулярних продуктів;
- полімер, що утворюється, необхідно відділяти від розчинника.

Застосування:

- використовують при радикальній полімеризації акрилонітрилу і катіонній полімеризації ізобутилену.

Суспензійна полімеризація

Цей спосіб використовується в промисловості для полімеризації водонерозчинних мономерів. При цьому мономер диспергують у воді у вигляді дрібних крапельок, які стабілізують захисними колоїдами, добавками ПАР і перемішуванням. Розмір крапельок мономера, що утворюються залежить від швидкості перемішування, співвідношення взятого мономера до води, від типу і концентрації стабілізатора.

Переваги:

- контроль за довжиною кінетичних ланцюгів (неширокий молекулярно-масовий розподіл);
- ефективне перенесення тепла (охолодження);
- легкість відділення від води;
- простота переробки готового продукту (отриманий полімер у вигляді гранул і крихти легко переробляється литвом під тиском, або розчиненням для отримання адгезивів.

Недоліки:

- обмеженість використання;
- необхідність видалення залишків стабілізаторів, які сильно забруднюють стічні води.

Застосування.

Використовують для отримання полістиролових гранул (з яких отримують пінополістирол), полістирол-дивініл бензолових гранул (для виготовлення іонообмінних смол) і гранул полівінілацетату (використовуваних для подальшого перетворення на полівініловий спирт).

Емульсійна полімеризація

Для проведення полімеризації диспергують мономер у водній фазі у вигляді емульсії у присутності емульгаторів або ПАР, захисних колоїдів і буферних розчинів. Як ПАР використовують аніонні, катіонні і неіонні сполуки. Емульгатори застосовують для зниження поверхневого натягу на межі поділу мономер - вода і полегшення емульгування мономера у воді.

Переваги:

- невелика зміна в'язкості;
- легкість регулювання теплопереносу ;
- досить високі швидкості реакції. ;
- простота переробки готового продукту.

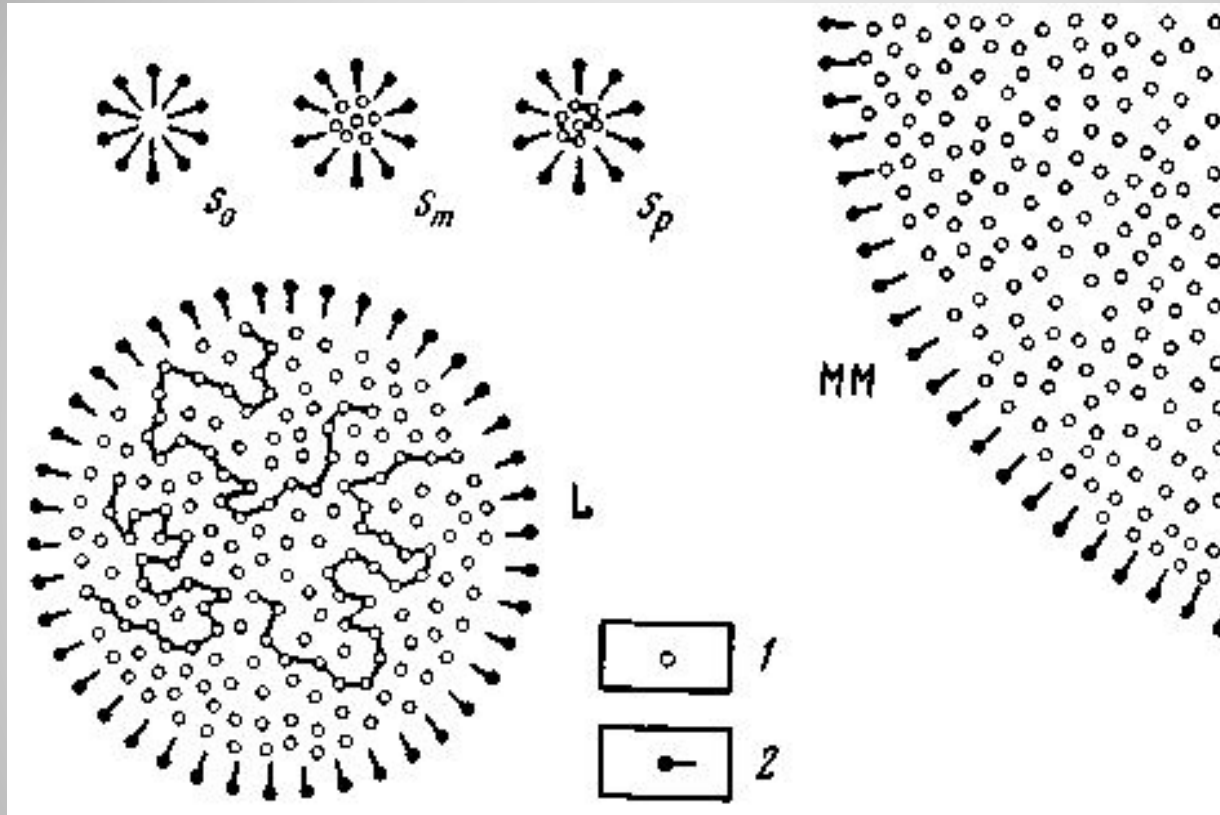
Недоліки:

- необхідність використання додаткових речовин (ПАВ, емульгатори і так далі);

Застосування.

Полімеризація вінілхлориду, бутадієну, хлоропрена, вінілацетату, акрилатів і метакрилатів.

Схема процесу емульсійної полімеризації



S_0 – міцела ПАР; S_m - міцела з мономером; S_p - міцела, що містить зростаючий ланцюг; L - латексна частка з мономером і полімерними ланцюгами; MM -капля мономера.

1 - молекула мономера або мономірна ланка в ланцюзі макромолекули;
2 - молекула ПАР.

Залежно від розчинності і співвідношення мономер/емульгатор-вода полімеризація може протікати переважно в одному або паралельно в декількох з наступних місць:

- а) в розчиненому у воді мономері;
- б) на межі розділу вода - мономерна крапля;
- в) усередині мономерних крапель;
- г) в поверхневому шарі міцел;
- д) у вуглеводневій фазі міцел;
- е) на поверхні полімерних часток;
- ж) усередині набряклих часток

Твердофазна полімеризація

Це полімеризація мономерів, що знаходяться в кристалічному або склоподібному стані.

Твердофазну полімеризацію проводять при температурах нижче за температуру плавлення мономера. Полімеризацію при таких низьких температурах ініціюють фото- і радіаційним опроміненням. При низьких температурах молекулярна рухливість в твердій фазі повністю обмежена, що призводить до низьких швидкостей реакції.

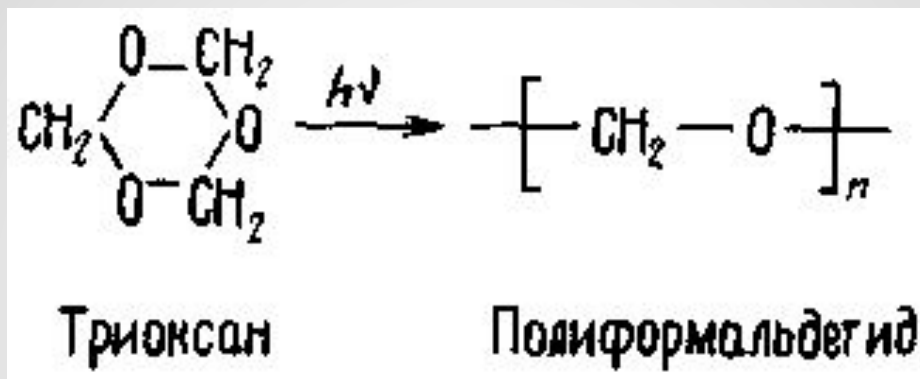
Перевагами твердофазної полімеризації є:

- можливість отримання полімерів з вищою ММ і регулярнішою структурою, ніж при полімеризації у воді і у розплаві.

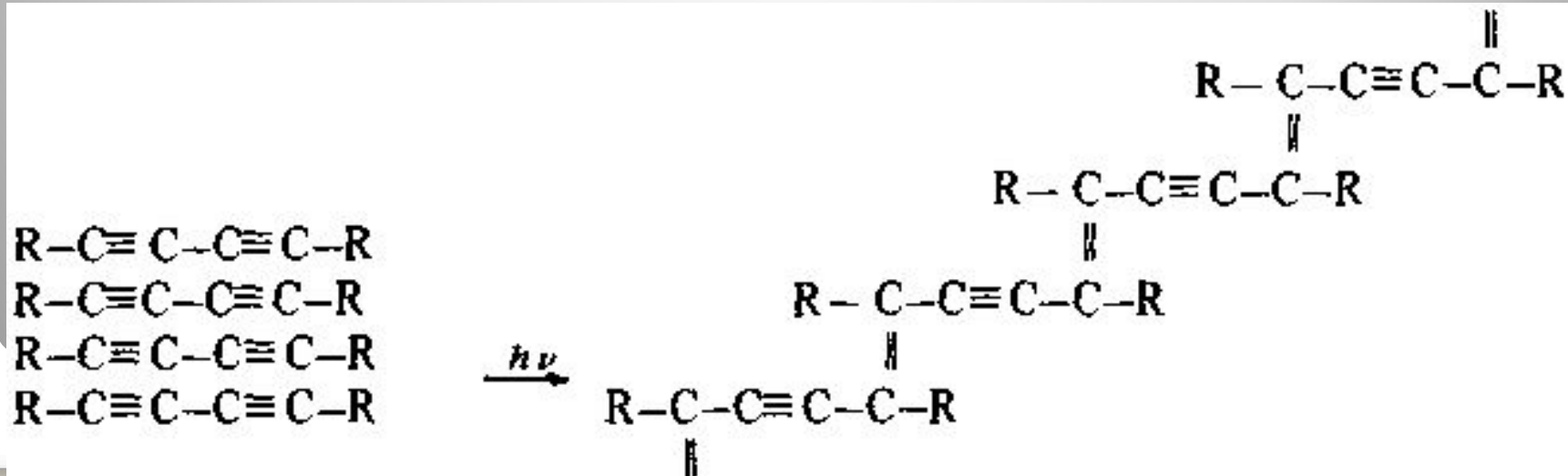
Недоліками твердофазної полімеризації є:

- необхідність захисту обслуговуючого персоналу від опромінення;
- мала швидкість полімеризації.

Наприклад, синтез поліформальдегіду при радіаційному опроміненні твердого триоксану :



Фотополімеризація похідних діацетилену



Газофазна полімеризація

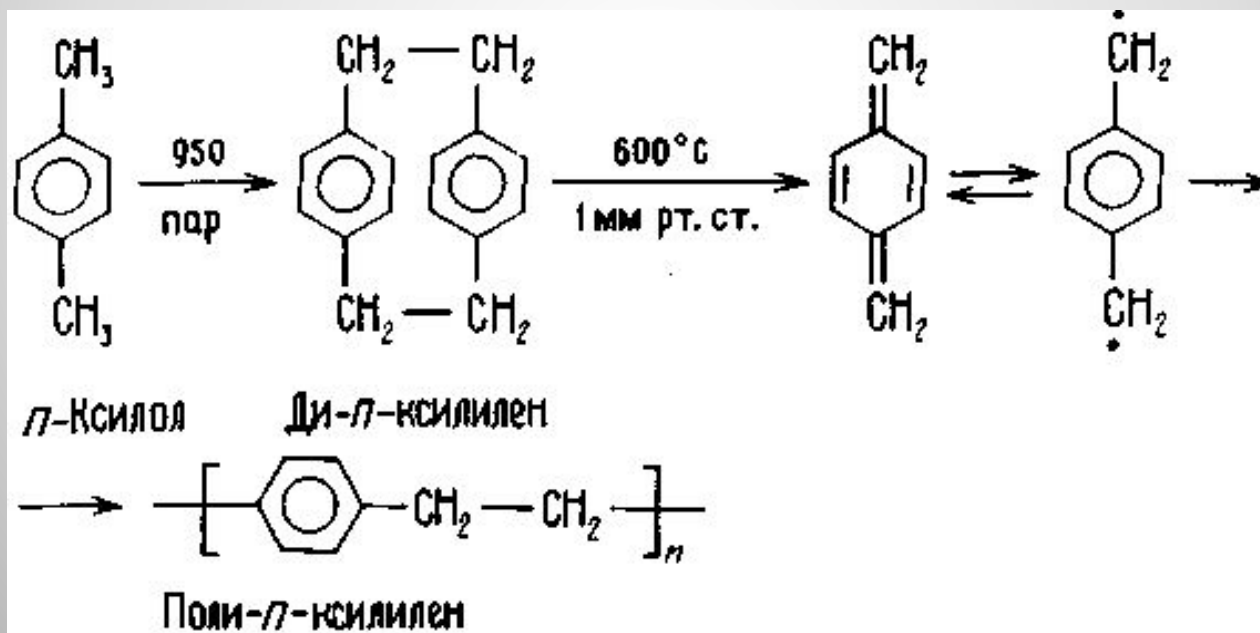
Реакцію здійснюють в газоподібному стані мономеру. Процес ініціюють гама-опроміненням, пароподібним ініціатором (у газовій фазі) чи на поверхні твердого каталізатора.

Газофазну полімеризацію можна проводити двома способами:

- 1) упорскувати каталізатор (зазвичай типу Циглера-Ната) у газоподібний мономер;
- 2) упорскувати газоподібний мономер у псевдозріджений шар каталізатора.

Газофазна полімеризація олефінових мономерів використовується дуже рідко. Основний недолік цього способу - дуже погане відведення тепла.

Наприклад, полімеризація *p*-ксилолу:



Термодинаміка полімеризації

Що дає термодинамічний аналіз:

- 1) Відповідає на питання про можливість отримання полімеру;
- 2) Підбір оптимальних умов для проведення реакції утворення полімеру (розчинник, температура, концентрація мономера, видалення побічного продукту, введення комплексоутворювача для зрушення рівноваги і так далі);
- 3) Оцінка термодинамічної стабільності полімеру;
- 4) Можливість впливати на морфологію полімеру.

Полімеризація мономера термодинамічно можлива за умови:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$$

де - ΔG , ΔH , ΔS зміна вільної енергії Гіббса, ентальпії і ентропії системи при перетворенні мономера на полімер.

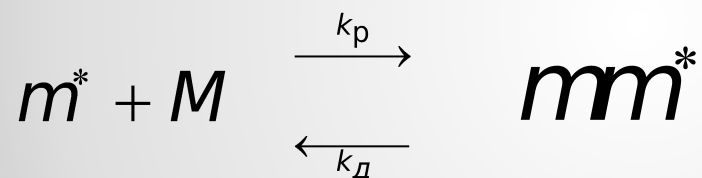
При полімеризації мономерів з кратними зв'язками зазвичай $\Delta H < 0$ і $\Delta S < 0$. Тобто процес полімеризації термодинамічно можливий (дозволений) , коли $\Delta G < 0$, звідки

$$\Delta H > T\Delta S, \text{ або } T < T_p = \Delta H / \Delta S,$$

де - **T_p** верхня гранична температура полімеризації.

При $T > T_n$ і $\Delta G > 0$ - полімеризація термодинамічно заборонена і можлива лише **деполімеризація** макромолекул.

При $T = T_n$ і $\Delta G = 0$ в системі встановлюється **полімеризаційно-деполімеризаційна рівновага**.



З розгляду наведеної вище полімеризаційно-деполімеризаційної рівноваги виходить:

$$k_p [m^*] [M] = k_d [mm^*] , \text{ а } K_{\text{равн.}} = \frac{k_p}{k_d} = \frac{1}{[M]}$$

Застосовуючи до цієї рівноваги рівняння ізотерми реакції :

$$\Delta G = \Delta G^{\square} + RT \ln K_{\text{равн}}$$

При рівновазі $\Delta G = 0$

$$\Delta G^{\square} = \Delta H^{\square} - T \Delta S^{\square} = -RT \ln K_{\text{равн}}$$

Підставивши значення $K_{\text{равн.}} = \frac{k_p}{k_d} = \frac{1}{[M]}$

Отримаємо рівняння, що зв'язує **граничну рівноважну температуру полімеризації і рівноважну концентрацію мономера** :

$$T_p = \frac{\Delta H^{\square}}{\Delta S^{\square} + R \ln [M]}$$

Граничні температури вказуються в довідниках і зазвичай відносяться до рівноважної концентрації мономера [M]=1:

Мономер	$-\Delta H$, кДж/моль	T_p , °C
Етилен	94.3	351
Стирол	75.8	397
Метилметакрилат	55.3	197
Формальдегід	21.0	120
Ацетальдегід	~0	-31
Ацетон	~0	-173

Теплота полімеризації може бути розрахована через енергії зв'язків :

$$-\Delta H = 2E_{C-C} - E_{C=C}$$

Кінетика радикальної полімеризації

На кінетику реакції полімеризації і властивості полімеру, що утворюється впливають:

- в'язкість середовища ;
- температура;
- тиск;
- активність мономера;
- спосіб ініціації;
- спосіб проведення полімеризації;
- наявність домішок;

Швидкість полімеризації (чи швидкість витрачання мономера) можна описати рівнянням:

$$-\frac{dM}{dt} = v_i + v_p$$

Де v_i, v_p - швидкості ініціації і росту

Витрата мономера на стадії ініціації незначна, тому можна нехтувати першим членом рівняння.

$$-\frac{dM}{dt} = v = v_p = k_p[R] \cdot [M]$$

Так як $[R] = \text{const}$, коли $v_i = v_o = k_i[I] = k_o[R]^2$

Тому
$$\frac{d[R]}{dt} = 0$$

Тоді можна записати рівняння швидкості для стаціонарної ділянки процесу полімеризації :

$$v = k_p \left(\frac{k_{и}}{k_o} \right)^{0.5} [I]^{0.5} [M]$$

або

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_p \sqrt{\frac{V_{иH}}{k_o}} [M]$$