

# ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛИМЕРОВ

---

ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИМЕРОВ  
МЕТОДАМИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ.  
ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ

Н. М. Ровкина, А. А. Ляпков



[www.e.lanbook.com](http://www.e.lanbook.com)



ЛАНЬ®

ЭБС  
ЛАНЬ

Н. М. РОВКИНА, А. А. ЛЯПКОВ

**ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ  
ПОЛИМЕРОВ  
ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИМЕРОВ  
МЕТОДАМИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ  
ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ**

*Учебное пособие*



• САНКТ-ПЕТЕРБУРГ •  
• МОСКВА •  
• КРАСНОДАР •  
2019

УДК 678:66  
ББК 24.7я73

**Р 58**     **Ровкина Н. М.** Химия и технология полимеров. Получение полимеров методами полимеризации. Лабораторный практикум : учебное пособие / Н. М. Ровкина, А. А. Ляпков. — Санкт-Петербург : Лань, 2019. — 252 с. — (Учебники для вузов. Специальная литература). — Текст : непосредственный.

**ISBN 978-5-8114-3732-0**

Учебное пособие представляет собой руководство для выполнения лабораторных работ по курсам «Общая химическая технология полимеров» и «Технология и переработка полимеров». В первой части пособия содержится информация, необходимая для выбора методов получения полимеров и способа их практической реализации, а также приведены основные методики получения полимеров методом полимеризации.

Практикум предназначен для бакалавров направления «Химическая технология» профиля подготовки «Технология и переработка полимеров» и магистров направления «Химическая технология» профиля подготовки «Химическая технология высокомолекулярных соединений», а также может быть полезен для аспирантов вузов, студентов техникумов и инженерных работников, специализирующихся в области получения полимеров и полимерных материалов, переработки полимеров.

УДК 678:66  
ББК 24.7я73

**Рецензенты:**

*А. В. БОРИЛО* — кандидат химических наук, главный технолог ИХН СО РАН;  
*Н. А. БАУМАН* — кандидат технических наук, директор дирекции химии и переработки полимеров ООО НИОСТ (г. Томск).

**Обложка**  
*П. И. ПОЛЯКОВА*

© Издательство «Лань», 2019  
© Н. М. Ровкина, А. А. Ляпков, 2019  
© Издательство «Лань»,  
художественное оформление, 2019

## Оглавление

Предисловие .....	3
1. Основные сведения о получении полимеров методом полимеризации .....	4
Глава 1. Обзор рынка крупнотоннажных полимеров .....	4
Глава 2. Основные закономерности процессов полимеризации .....	17
Глава 3. Радикальная полимеризация .....	25
Глава 4. Ионная полимеризация .....	42
Глава 5. Полимеризация циклических соединений .....	77
Глава 6. Сополимеризация .....	87
Глава 7. Технические способы проведения процессов полимеризации .....	105
2. Получение полимеров радикальной полимеризацией .....	126
Глава 1. Полимеризация в массе мономера .....	126
Глава 2. Получение полимеров растворным способом при химическом инициировании .....	145
Глава 3. Получение полимеров эмульсионным способом .....	159
Глава 4. Получение полимеров суспензионным способом .....	184
3. Получение полимеров методом ионной полимеризации .....	200
Глава 1. Катионная полимеризация N-винилкарбазола .....	200
Глава 2. Полимеризация циклических соединений .....	207
Глава 3. Получение полиметилоксида .....	214
Глава 4. Получение полиалкиленоксидов .....	217
Глава 5. Получение сополимера триоксана с 1,3-диоксоланом .....	231
Глава 6. Ионная полимеризация стирола .....	234
Глава 7. Получение изотактического полиметилметакрилата .....	243
Заключение .....	245
Библиографический список .....	247

## Предисловие

Лабораторный практикум предназначен для углубления и закрепления знаний студентов по курсам «Общая химическая технология полимеров», «Химия и физика высокомолекулярных соединений» и «Технология и переработка полимеров».

Лабораторные работы – важнейшее звено учебного процесса. Приступая к выполнению лабораторных работ, связанных с получением полимеров, студент неизбежно должен обратиться к теоретическим положениям и основам технологии химических или физико-химических процессов, лежащих в основе работы. А дальше возникает проблема выбора. Какой метод получения полимера является наиболее эффективным? Какой путь для осуществления этого процесса на практике целесообразно использовать? Эти проблемы возникают не только в рамках учебного процесса при выполнении лабораторных работ по полимерным дисциплинам. Выбор метода получения полимера и технического способа для осуществления этого метода необходимо сделать при синтезе новых полимеров, модификации свойств известных полимеров, при проектировании процессов получения полимеров и полимерных материалов, при выборе полимеров и полимерных материалов для переработки и практического использования.

В лабораторном практикуме приведены методики получения широкого спектра полимеров и сополимеров разных классов, получаемых разными техническими способами, характерными для процессов полимеризации, и при использовании разных способов активации этих процессов.

Данное пособие, не претендуя на полноту охвата проблем получения полимеров, поможет студентам, магистрантам и аспирантам сориентироваться в выборе метода получения полимера, способа для практической реализации выбранного метода при выполнении лабораторных работ, курсовых и дипломных научно-исследовательских работ, грамотно обосновать выбор метода получения полимера при выполнении курсовых и дипломных проектов.

Пособие может быть полезно производственникам, связанным с получением полимеров и полимерных материалов, а также с их применением и переработкой.

# 1. Основные сведения о получении полимеров методом полимеризации

## Глава 1. Обзор рынка крупнотоннажных полимеров

Традиционно считается, что нефтехимия выделилась в отдельную отрасль в 1950–1960-х гг., а самым первым нефтехимическим продуктом можно назвать изопропиловый спирт, синтезированный из отходящих газов термического крекинга нефти в 1920 г. в США.

На сегодняшний день наиболее важными продуктами переработки являются полимеры, цепочка образования которых представлена на рисунке 1.

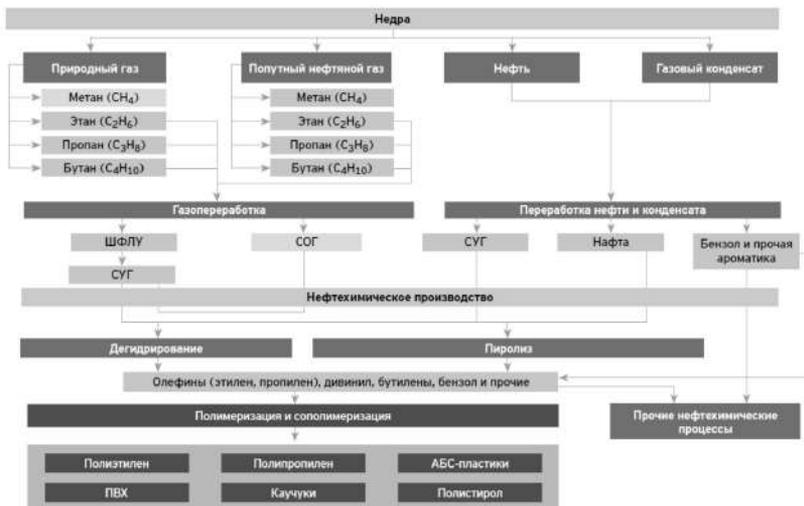


Рис. 1 – Основные полимеры и источники их получения (источник: Эрнст энд Янг (СНГ) Б. В.)

После определенных превращений, как правило уникальных для каждого вида полимера, образуются:

- полиэтилен (ПЭ);
- полипропилен (ПП);

- поливинилхлорид (ПВХ);
- полистирол (ПС);
- синтетические каучуки (СК) и многие другие полимеры.

К настоящему времени объем потребления полимеров в мире превысил 235 млн т. Наибольшая доля потребления приходится на полиэтилен (порядка 38%), на втором месте – полипропилен (около 26%), на третьем – поливинилхлорид (примерно 18%). На полистирол и АБС-пластики приходится около 8% мирового спроса.

## **Производство полиолефинов**

По данным ASMarketing, мировые мощности по производству полипропилена (ПП) превысили к 2015 г. 73 млн т в год, увеличившись по сравнению с 2007 г. более чем в 1,5 раза. Средняя загрузка превысила 85%. Рост мощностей был обеспечен вводом новых производств на Ближнем и Среднем Востоке (+15% по сравнению с 2007 г.), в странах СНГ (+9,6%), Африки (+9,2%) и в азиатских странах (7,9%). Согласно прогнозам, к 2020 году мощности увеличатся до 86 млн т/год. Запуск основных проектов придется на 2017 и 2019 г. Важной мировой тенденцией является рост доли альтернативных технологий производства пропилена, приходящих на смену традиционному крекингу. Среди них – дегидрирование пропана, синтез из метанола. Особенно активны в этом направлении компании из США и КНР.

Ключевыми игроками на рынке полипропилена являются компании, большая часть из которых транснациональные. Лидеры: Solvay (Бельгия), LyondellBasell (Нидерланды), Sinopec (КНР), SABIC (КСА), ExxonMobil (США), PetroChina (КНР), BASF (Германия), Braskem (Бразилия), Total S.A. (Франция), Formosa (Тайвань). Суммарные мощности по полипропилену компании Solvay (включая доленое участие) превышают 11 млн т в год. Мощности LyondellBasell – 5,5 млн т в год, Sinopec – 4 млн т в год. Мощности остальных лидеров находятся в диапазоне 2–4 млн т в год. Среди других крупных производителей – Borealis AG (Австрия), Chevron Phillips Chemical Company (США), DuPont (США), Reliance Industries Limited (Индия), Bayer (Германия), Fulton Pacific (США), INEOS (Швейцария), Washington Penn Plastic Company Inc. (США), Qatar Petrochemical Company (Катар), Japan Polypropylene Corporation (Япония). Особенностью рынка является то, что все крупнейшие производители располагают мощностями как по полипропилену, так и по полиэтилену

(ПЭ), что связано с технологическими особенностями переработки сырья.

В структуре мирового спроса на полимеры пропилена большая часть приходится на текстильное волокно (в первую очередь для ковровых покрытий, а также для мешков и т. п.) и БОПП-пленки (рис. 2).

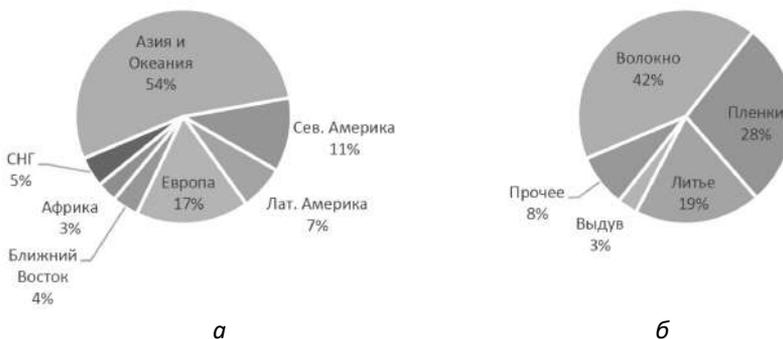


Рис. 2 – Региональная структура спроса на ПП в 2015 г. (а, источник: AS Marketing/METI) и структура переработки ПП в 2014 г. (б, источник: Gulf Petrochemicals & Chemicals Association – GPCA)

В период до 2020 г., согласно прогнозам METI (Министерства экономики, торговли и промышленности Японии), спрос на полимеры пропилена будет расти в среднем на 3,2% и достигнет через 5 лет 73 млн т. По менее оптимистичному прогнозу PlasteMart, емкость мирового рынка к 2020 г. увеличится до 71 млн т. Драйверами роста спроса станут производство автомобилей и автомобильных компонентов, производство строительных материалов, а также упаковочная индустрия. Наиболее высокие темпы роста (в среднем 5,7% ежегодно) будут, как ожидается, в сегменте пленок (в первую очередь биаксиально-ориентированная полипропиленовая пленка – БОПП). В то же время сдерживающими факторами являются изменение цен и ужесточение экологического законодательства в области производства и утилизации ПП.

На сегодняшний день главной характеристикой мирового рынка технологий производства полиолефинов становится консолидация и глобализация производителей. Этот процесс длится уже много лет, а в последние годы он значительно ускорился. Количество участников рынка

сокращается, и, как результат, только крупнейшие игроки имеют возможность разработать собственную технологию. Этот фактор резко снизил количество лицензированных технологий сторонних компаний. Вместе с тем количество технологий для лицензирования растет.

Сегодня на мировом рынке присутствует несколько самых популярных лицензированных технологий и десятки незапатентованных разработок (табл. 1).

Таблица 1

Наиболее распространенные технологии производства полиэтилена

Название	Владелец	Тип полимеризации	Продукция*
UNIPOL PE	Carbide Union	Газовая фаза	ЛПЭНП, ПЭВП
UNIPOL PP	Carbide Union	Газовая фаза	ПП
INNOVENE	BP Chemicals	Газовая фаза	ЛПЭНП, ПЭВП
EXXPOL	Exxon-Mobil	Газовая фаза	ЛПЭНП, ПЭВП
COMPACT (Stamylex)	DSM	Раствор	ЛПЭНП, ПЭВП
SPHERILENE	Basell	Газовая фаза	ЛПЭНП, ПЭВП
SPHERIPOL	Basell	В массе	ПП
SPHERIZONE	Basell	Газовая фаза	ПП
HOSTALEN	Basell	Газовая фаза	ПЭВП
LUPOTECH T	Basell	В массе	ПЭНП
ENERGX	Eastman Chemical	Газовая фаза	ЛПЭНП, ПЭВП
SCLAIRTECH	NOVA Chemicals	Газовая фаза	ЛПЭНП, ПЭВП
BORSTAR PP	Borealis	Газовая фаза	ПП
BORSTAR PE	Borealis	Газовая фаза	ЛПЭНП, ПЭВП
PHILLIPS	Phillips	Суспензия	ЛПЭНП, ПЭВП

\* ЛПЭНП – линейный полиэтилен низкой плотности; ПЭВП – полиэтилен высокой плотности; ПЭНП – полиэтилен низкой плотности; ПП – полипропилен.

Лидирующими игроками на мировом рынке технологий производства полиолефинов (реакции полимеризации) являются Dow и Carbide. Технология компании Carbide, именуемая Unipol, является самой популярной технологией в мире. Другой не менее известной и широко применяемой технологией является Innovene, принадлежащая компании BP. Согласно обоим технологическим процессам, мономер полимеризуется в газовой форме (газовая фаза).

Бимодальные технологии развиваются по большей части для производства ПЭВП. За последние десятилетия бимодальный ПЭВП завоевал популярность благодаря своей улучшенной способности к переработке и другим характеристикам. Основным недостатком бимодальных смол,

что представляют большинство рынка ПЭВП, является необходимость использовать несколько реакторов для производства. Существующие каскадные реакторы имеют более низкую продуктивность по сравнению с жидкофазным процессом. Эволюция таких ключевых рынков, как напорные трубы, высокомолекулярные пленки и др., привела к развитию бимодальных смол.

Использование бимодальных смол увеличилось и представляет примерно 30% всего мирового рынка ПЭВП.

Значимость бимодальных смол привела к развитию новых технологий и катализаторов. Компания Univation разработала новую систему катализаторов Prodigy в 2003, которая позволяет получать бимодальные смолы в одном газофазном реакторе. Другие компании также начали разрабатывать бимодальные технологии с использованием одного реактора и системы катализаторов. Преимущества производства бимодальных смол в одном реакторе:

- низкие капиталовложения;
- более низкие расходы на обслуживание производства;
- система с одним реактором более проста в использовании по сравнению с каскадными реакторами;
- меньшее использование сомономеров;
- другие преимущества, связанные с меньшим расходом других компонентов.

Учитывая тот факт, что смолы, полученные с помощью системы с одним реактором, имеют такое же или лучшее качество, чем смолы, полученные с помощью традиционной многореакторной системы, можно заявить, что это является важным прорывом в развитии технологий.

Акцент на бимодальные технологии, возможно, воскресит процесс Unipol II компании Univation, который не оправдал возлагавшиеся на него ранее ожидания. Этот процесс включает в себя два газофазных реактора, расположенных последовательно.

Процесс Advanced Sclairtech компании Nova, представленный на канадском рынке, представляет собой другой бимодальный процесс производства. При данной технологии смолы имеют свойства, схожие с металлоценовыми, но при этом металлоценовые катализаторы не используются. Полимеризация проходит в двух жидкофазных реакторах, расположенных последовательно.

Некоторые компании рассматривают систему каскадных реакторов как источник увеличения продуктивности и расширения ассортимента продукции.

Компания Eastman Chemicals разработала катализатор, с помощью которого производятся пленкообразующие смолы, которые могут конкурировать с гексеновыми типами и даже с металлоценовыми ЛПЭВД пленками.

Компания Equistar также заявила об усовершенствовании процесса производства смол ПЭВП. Другие компании, включая DuPont и Japaneses R&D, занимаются разработкой новых систем катализаторов.

Последние инновации в области катализа связаны с появлением металлоценов в 1990-х гг. Такие катализаторы включают традиционные металлы: цирконий, титан, ванадий или палладий, однако они входят в так называемые координационные соединения, которые «запускают» рост полимеров. Типичным примером металлоцена является хлорид бис(циклопентадиенил)ванадия. В настоящее время эти катализаторы используются во всех четырех вариантах проведения полимеризации. Они позволили создавать новые сочетания сомономеров, в частности вводить в процесс стирол, акрилаты, монооксид углерода, винилхлорид и норборнен (циклический олефин, который способствует поперечному сшиванию полимерных молекул).

При производстве полиэтилена металлоцены обеспечивают целый ряд преимуществ. С их помощью уже получены сополимеры этилена, которые успешно внедряются в области, раньше полностью принадлежавшие более дорогостоящим пластикам. Кроме того, металлоценовые катализаторы усиливают действие катализаторов на основе оксида хрома и каталитических систем Циглера – Натта при получении ПЭВП и линейного ПЭНП. Это обеспечивает более совершенное регулирование свойств полимеров при нулевых дополнительных капиталовложениях, не считая стоимости катализатора.

Внедрение металлоценовых катализаторов (single-site) началось в середине 1990-х гг. Для продвижения на мировом рынке своего новшества Dow с BP, а Exxon-Mobil в свою очередь с Carbide подписали соглашения о внедрении металлоценов при производстве полиолефинов в газовых реакторах. В 1997 г. Union Carbide и Exxon Mobil Corp после успешной адаптации металлоценовых катализаторов учредили предприятие Univation Technologies LLC (технология Univation) для реализации лицензий на технологии производства полиэтилена.

Другие более мелкие альянсы формировались на протяжении последних нескольких лет для распределения затрат по развитию новых технологий, особенно связанных с металлоценовыми катализаторами. Альянс, основанный на технологии газофазного процесса, был сформирован между компаниями Nova Chemicals и BP Chemicals для усовершенствования Ziegler Natta катализатора компании Nova NOVACAT-T. Это может в какой-то степени повлиять на исследования металлоценовых катализаторов.

«Предсказуемость технологии» – данная фраза описывает реальную выгоду металлоценовых катализаторов не только для технологических процессов производства смол, но и для характеристик смол.

Металлоценовые катализаторы или катализаторы с единым центром полимеризации характеризуются тем, что они способны контролировать равномерность длины полимерной цепочки и степень разветвления цепочки. Результатом этого является различная однородность полимеров в твердом состоянии, так как они меньше кристаллизуются, чем обычные гетерофазные полиэтилены.

Контроль над молекулярной массой, добавление сомономера и кристаллическая структура позволяют производить смолы, удовлетворяющие различным потребностям.

Преимущества металлоценовых катализаторов:

- очень высокая активность катализатора, увеличивающая продуктивность;
- однородная структура; улучшенные физические и оптические свойства;
- низкий уровень экстрагируемости, что очень важно для таких областей применения, как медицина и пищевая промышленность;
- эффективное использование сомономера (равномерное распределение);
- комплексное использование сомономеров;
- более дешевые сырьевые материалы, чем термоэластопласты, сополимеры этилена и винилацетата или мягкие ПВХ.

Перечисленные преимущества объясняют успех катализаторов с единым центром полимеризации на множествах рынков, например, пищевая промышленность и медицина, а также то, что они успешно замещают дорогостоящие термоэластопласты и винилопласты.

Преградами для большего захвата рынка являются низкая способность к переработке и низкая прозрачность, по сравнению с обычным

ПЭНП. Так как при использовании катализаторов с единым центром полимеризации структура полимера остается такой же, получаются полимеры с узким распределением молекулярной массы. Проводятся различные исследования для того, чтобы решить проблему со способностью к переработке.

Также производители металлоценовых катализаторов столкнулись с двумя другими проблемами: относительно высокая цена за единицу катализатора и сильная экзотермическая реакция, сказывающаяся негативно на обычном газофазном реакторе. Но эти проблемы были частично решены с появлением нового поколения катализаторов.

Полиэтилен, полученный с помощью катализаторов с единым центром полимеризации, будет представлять собой значительную часть мирового спроса на ЛПЭНП.

Компания Basell объявила о новой технологии, которая называется Spherizone. Эта технология использует многозональный циркуляционный реактор (MZCR). При технологии MZCR используются два отдельных, но связанных между собой реактора. То есть имеется несколько реакционных зон с различным временем выдерживания. Компания Basell утверждает, что данный процесс позволит улучшить жесткость, ударопрочность и другие свойства ПП. Помимо этого, при данном процессе могут производиться гомополимеры, мономодальные, бимодальные, статистические сополимеры. Процесс MZCR улучшает такие свойства, как жесткость, термоустойчивость, прочность расплава и мягкость. Компания Dow также занялась разработкой производства ПП в жидкофазном процессе.

Также развивается использование металлоценовых катализаторов при производстве полипропилена. Как и в случае с полиэтиленом, ожидается, что металлоценовые катализаторы станут следующим поколением катализаторов. Основные преимущества технологии:

- более низкая температура плавления;
- добавление новых сомономеров, таких как гексен-1;
- более высокая прозрачность продукции на выходе из реактора;
- возможность добиваться необходимых свойств уже в реакторе (например, более высокий уровень текучести расплава) без использования контроля над реологическими свойствами.

Для развития металлоценовых технологий для ПП был создан альянс между компаниями ExxonMobil и Basell. ExxonMobil преуспела в раз-

витии металлоценов для волокон, в то время как Basell (благодаря своему прорыву Targor) укрепила позиции в сфере литьевого формования. Компания ATOFINA также является сильным игроком на рынке металлоценов для ПП.

Благодаря возможностям газофазных и жидкофазных технологий (возможность производить ЛПЭНП или ПЭВП в одном реакторе) количество производимого ЛПЭНП будет отличаться от ПЭВП, так как процент времени, когда реактор производит либо ЛПЭНП, либо ПЭВП, определяется непосредственно производителем.

Новые производственные мощности, совмещающие в себе газофазный и жидкофазный процесс, позволяют получать продукцию со сравнительно низкими затратами, чем обычный ПЭНП. Сополимеры на основе бутена составляют самый большой объем ЛПЭНП, в то время как сополимеры на основе гексена – самый быстроразвивающийся сектор.

ЛПЭНП продолжает проникать на рынок ПЭНП благодаря более низкой стоимости производства и улучшенным характеристикам. ЛПЭНП дает возможность производителям пленок получать продукцию более высокого качества, сокращая при этом затраты и использование сырьевых материалов.

ЛПЭНП продолжит захватывать рынки ПЭНП благодаря замещению старого экструзионного оборудования новым и усовершенствованиям в области технологии катализаторов.

Западная Европа представляет собой самый большой рынок для ПЭНП во всем мире. Данный вид полиэтилена используется в первую очередь в секторе пленок и покрытий и при обработке на необновленном экструзионном оборудовании. В последние годы ЛПЭНП на основе металлоценов завоевывают рынок ПЭНП, особенно сополимеры этилена с винилацетатом.

Мировая торговля полипропиленом будет протекать по той же модели, что и торговля полиэтилена, где в экспорте главную роль будет играть Ближний Восток, а в импорте – Китай. Важное отличие заключается в том, что Северная Америка также станет ведущим экспортером полипропилена. Данный факт объясняется наличием большого количества мономера пропилена, полученного с нефтеперерабатывающих заводов в США.

## Производство поливинилхлорида

Мировые мощности по производству ПВХ по данным на 2015 г. составили 47 млн т в год, увеличившись по сравнению с 2007 г. на 18%. Около 90% выпускаемого в мире ПВХ – суспензионный. Большая часть (57%) мощностей расположена в Азии, в США и Канаде – 17%, в Европе – 14%. При этом ввод новых мощностей в этих регионах был достаточно скромным в относительных величинах. В странах Азии за 8 лет прирост мощностей составил 31%, в Северной Америке – 4%, а в Европе произошло их выбытие (–16%). В то же время на Ближнем Востоке и странах СНГ мощности за этот период выросли почти вдвое. Прирост в Азии был обеспечен самыми крупными странами-потребителями – Китаем и Индией, где рост составил 52 и 70% соответственно. Итоговые показатели по азиатскому региону были снижены за счет выбытия мощностей в Японии. Пик ввода новых мощностей в большинстве регионов, за исключением СНГ, пришелся на 2007–2010 гг. В ближайшие годы развитие затормозится. Как ожидается, к 2020 г. мощности по ПВХ вырастут на 8% – до 51 млн т в год.

Крупнейшими игроками на рынке ПВХ являются компании Shin-Etsu Chemical (Япония), Ineos/Solvay (Бельгия), Formosa Plastics (Тайвань), ChemChina (КНР), Westlake (США), OxyVinyls (США), Mexichem Vestolit (Мексика), LGChemical (Ю. Корея), CNSG (КНР), Axiall (США). Суммарные мощности первых трех компаний превышают 3 млн т в год, остальных – 1 млн т в год.

Мировой спрос на ПВХ по итогам 2015 г. оценивается в 40,5 млн т. За последние 5 лет он увеличился на 16%. Основной фактор роста был связан с Китаем, рынок которого вырос в период 2010–2015 гг. на 27% (более чем на 3 млн т). Значительно увеличил емкость мирового рынка ПВХ и взрывной рост спроса в Индии: +47% (0,9 млн т) за пять лет. Рынок Латинской Америки (включая Мексику) увеличился за этот период на 26% (0,6 млн т). В то же время спрос в Европе планомерно снижается (рис. 3).

Крупнейшим сегментом потребления ПВХ остается строительство (трубы и окна), где используются марки с константой Фикенчера ( $K$ ) от 65 до 68. Также высоким спросом со стороны строительной индустрии пользуются ПВХ-пленки и листы, которые используются для облицовки мебели, тентов и пр. (для их производства востребованы марки, у которых

значение  $K$  равно 57–60). В качестве примера относительно новых областей применения можно привести полы из ПВХ, а именно виниловую плитку (так называемый «дизайн-винил»). Марки с очень высоким значением  $K$  (около 100) используются в качестве высококачественных прокладок в автомобильной промышленности, оконных уплотнителей и т. п. Пасты из эластичного ПВХ, на которые приходится около 6% мирового рынка, используются как материал для производства подложек обоев (виниловые обои), искусственной кожи, игрушек и пр.

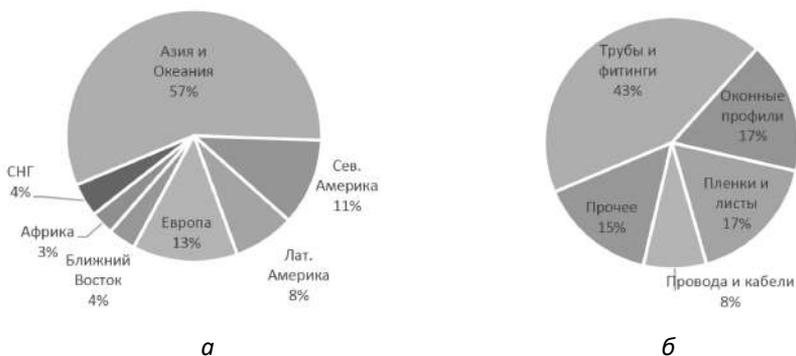


Рис. 3 – Региональная структура спроса на ПВХ в 2015 г.  
 (а, источник: AS Marketing/METI) и структура переработки ПВХ в 2014 г.  
 (б, источник: Australian Vinyls)

## Производство полистирольных пластиков

В период 2012–2014 гг. мировые мощности по выпуску полистирольных пластиков были «в балансе»: в Европе произошло закрытие мощностей (335 тыс. т), в то же время были введено 320 тыс. т новых мощностей в Африке и РФ. Емкость мирового рынка полимеров стирола (ПСОН/УПС/ПВС) по данным Zion Research находится на уровне 17,5 млн т в год. При этом в последние 5 лет рынок находится в застое, а по сравнению с уровнем 2005 г. емкость рынка снизилась на 6%.

Для мирового рынка полистирола характерны те же ключевые тенденции, что и для большинства нефтепродуктов. В насыщенных рынках развитых стран (Северной Америки, Европы и Японии) происходила рационализация мощностей с закрытием нерентабельных устаревших про-

изводств и консолидацией оставшихся с целью повышения рентабельности. С другой стороны, в Китае, странах Юго-Восточной Азии, Ближнего Востока было отмечено значительное увеличение производственных мощностей и усиление конкуренции, что в конечном счете привело к перепроизводству и снижению рентабельности на этих рынках.

Абсолютным лидером производства и потребления является Азия, обеспечивающая 50% общемирового производства и 46% потребления полимеров стирола. На долю Северной Америки и Европы приходится 15–20% от объема потребления этих полимеров.

В структуре потребления самым емким сегментом является одно-разовая упаковка (37%) и бытовая техника (31%). При этом есть региональные особенности: упаковочный сегмент превалирует в ЕС, электроника – в Азии. Это связано, в том числе, с законодательными аспектами из-за потенциальной опасности ВПС для здоровья: в Китае в течение 14 лет действовал запрет на применение вспененного полистирола в пищевых контейнерах (снят в 2013 г.), подобный запрет на упаковку из полистирола действует и в некоторых американских штатах.

На строительный сектор, по данным ChemOrbis, приходится только 8% (в отличие от рынка РФ, где этот сегмент является основным). Такая структура спроса связана как с большим развитием производства упаковки и техники из ПС в глобальном масштабе, так и с дискуссиями о пожаробезопасности теплоизоляции из полистирола в развитых странах (особенно в ЕС). Такую структуру мирового спроса на стирольные пластики можно рассматривать в качестве одной из причин сокращения мирового спроса на полистирол – в сегменте упаковки идет активное вытеснение полистирола на ПЭТ и полипропилен.

Емкость мирового рынка АБС-пластиков, согласно оценкам IHS и Chemorbis, составляет 7,6 млн т, из которых 4 млн т приходится на Китай. Всего азиатский регион обеспечивает более 75% мирового спроса, однако он же профицитен по мощностям (избыток составляет почти 2,5 млн тонн). Крупнейший сегмент потребления – производство бытовой техники.

## **Производство полиэтилентерефталата**

Суммарный объем мирового производства полиэтилен-терефталата (ПЭТ) приблизился в 2015 г. к 70 млн т (нити и волокна – 48,5 млн т, пищевые марки – 20,5 млн т).

Главным мировым производителем ПЭТ является Китай, доля которого в производстве полиэфирных волокон и нитей составляет около 70%, растет и выпуск пищевого ПЭТ. Европейский рынок исторически был импортзависимым. Однако в последние несколько лет ситуация заметно изменилась в сторону развития внутреннего производства. По данным Platts, в 2013–2015 гг. были запущены новые производства в Бельгии (JBF Industries, 420 тыс. т/год) и Великобритании (Lotte, 200 тыс. т/год), а также в приграничной с ЕС Турции (Indorama Ventures, 250 тыс. т/год и Koksan, 210 тыс. т/год). В 2014 г. новые мощности были введены также в Египте (420 тыс. т/год), который является одним из ключевых экспортеров ПЭТ на европейский рынок. Ввод этих мощностей может серьезно изменить расклад сил на европейском рынке в ближайшие годы.

В разрезе компаний крупнейший мировой производитель ПЭТ – индонезийская компания Indorama, располагающая мощностями по всему миру (4 млн т/год в 2015 г. с ростом до 4.2 млн т/год в 2017 г.). На втором месте с большим отставанием находится американская DAK Americas (1.8 млн т/год). Другие крупные игроки рынка: M&G Chemicals (Канада), Far Eastern New Century (Тайвань), JBF (Индия), OSTAL Petrochemicals (Оман), Dhunseri Petrochem&Tea (Индия), Lotte Chemical (Южная Корея), SABIC (КСА). В число 20 крупнейших мировых игроков входит и российский «Полиэф».

Важной тенденцией в мировом производстве ПЭТ является конкуренция технологий: новые производства в большинстве своем – высокопроизводительные (мощностью более 600 т в сутки), с пониженными эксплуатационными затратами. Это ведет к вытеснению с рынка и закрытию устаревших нерентабельных производств и несколько компенсирует рост мощностей.

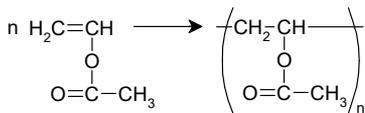
Большая часть ПЭТ, выпускаемого в мире, идет на производство волокон (около 65%). Около 27% перерабатывается в преформы для производства упаковочной тары (в первую очередь – бутылок). Остальная часть рынка – это пленочный ПЭТ и прочие области применения.





нитрил акриловой  
кислоты

полиакрилонитрил



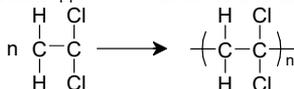
винилацетат

поливинилацетат



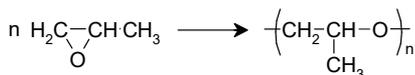
этиленоксид

полиэтиленоксид



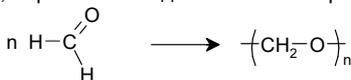
винилиденхлорид

поливинилиденхлорид



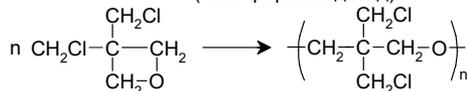
1,2-пропиленоксид

полипропиленоксид



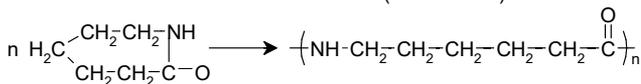
формальдегид

полиметиленоксид  
(полиформальдегид)



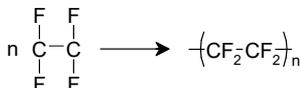
3,3-бис-(хлорметил)-оксетан

поли-бисхлорметил-оксетан  
(пентапласт)



капролактам

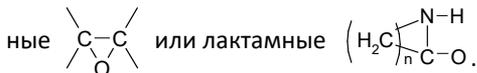
поликапролактам  
(полиамид-6)



тетрафторэтилен

политетрафторэтилен  
(фторопласт-4)

Все реакции полимеризации относятся к реакциям присоединения, и мономеры, способные участвовать в этих реакциях, содержат либо кратные связи ( $C=C$ ,  $C\equiv C$ ,  $C=O$ ,  $C=N$ ,  $N=C=O$  и т. д.), либо циклические группировки (чаще всего гетероциклы, например, алкиленоксидные



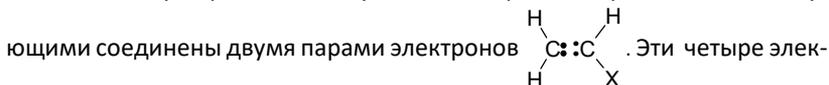
В процессе образования каждой макромолекулы четко выделяются три элементарных акта:

- образование активного центра (инициирование);
- рост цепи;
- обрыв цепи (остановка роста макромолекулы).

В зависимости от строения исходного мономера и от условий проведения реакции полимеризация может происходить по различным механизмам – по радикальному и ионному, а также может протекать как цепной или как ступенчатый процесс.

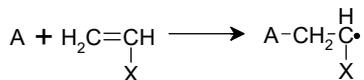
Полимеризация низкомолекулярных соединений может происходить под влиянием нагревания, инициаторов, ультрафиолетового света, ионизирующих излучений, катализаторов.

Инициирование происходит путем присоединения активирующей частицы к молекуле мономера, в результате чего происходит разрыв реакционноспособных связей мономера и возникает новая активная частица. Атомы углерода в молекулах мономеров с непердельными связу-



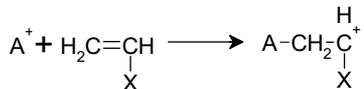
трона неравнозначны по химическим свойствам. Два электрона, известные под названием  $\sigma$ -электроны, малоподвижны, и их взаимное сцепление можно разрушить с затратой большого количества энергии (около 353 кДж/моль). Вторая пара электронов, так называемые  $\pi$ -электроны, связаны между собой менее прочно (энергия  $\pi$ -связи равна 218 кДж/моль), поэтому  $\pi$ -связь более реакционноспособна и полимеризация непердельных соединений происходит при разрыве  $\pi$ -связи. Менее прочно связанные  $\pi$ -электроны более подвижны, а потому могут перемещаться по всей области связанных двойной связью атомов в молекуле непердельного мономера. При разрыве  $\pi$ -связи под действием внешних факторов возможно различное расположение  $\pi$ -электронов от-

носителем атомов, связанных  $\pi$ -связью. Если при активирующем воздействии на мономер произойдет гомолитический разрыв  $\pi$ -связи, т. е. один из  $\pi$ -электронов будет находиться у одного атома углерода, а другой  $\pi$ -электрон – у другого атома, то вновь возникающий активный центр будет представлять собой частицу с неспаренным электроном, т. е. радикал:

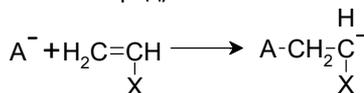


где А – исходная активная частица.

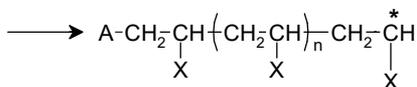
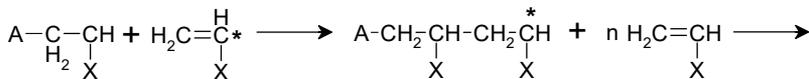
В этом случае процесс полимеризации будет протекать по радикальному механизму. Если же под действием исходной активной частицы произойдет гетеролитический разрыв  $\pi$ -связи, т. е. при разрыве  $\pi$ -связи оба  $\pi$ -электрона мигрируют к одному атому углерода, то этот атом будет обладать свободной парой электронов и иметь отрицательный заряд. При этом второй атом, отдавший  $\pi$ -электрон, заряжается положительно. При гетеролитическом разрыве  $\pi$ -связи в молекулах мономеров полимеризация развивается по ионному механизму, который может быть как катионным (в случае, если вновь образовавшийся активный центр несет на себе положительный заряд):



так и анионным (если образовавшийся активный центр несет на себе отрицательный заряд):



Рост цепи представляет собой многократные повторения актов присоединения молекул мономера к активному центру на конце цепи:



В результате каждого акта присоединения генерируется активный центр той же природы и постепенно возрастает его молекулярная масса.

По радикальному механизму полимеризуются мономеры, содержащие двойные связи, и рост цепи является гомолитической реакцией. В ионных процессах полимеризации, наряду с такими мономерами, могут принимать участие и соединения, содержащие другие типы кратных связей или циклические группировки. При этом реакции роста цепи состоят в гетеролитическом раскрытии кратной связи или цикла.

Остановка роста макромолекул может происходить по двум принципиальным механизмам. Обрывом цепи называют реакции, сопровождающиеся гибелью активных центров, в результате чего одновременно с остановкой роста макромолекулы происходит обрыв кинетической цепи. Обрыв цепи в радикальной полимеризации может происходить путем бимолекулярного взаимодействия двух растущих цепей по реакциям рекомбинации и диспропорционирования. Возможен также обрыв материальной цепи с одновременным переносом активного центра на другую частицу (молекулу мономера, растворителя, полимерную цепь и др.). При этом кинетическая цепь сохраняется, и такие реакции получили название переноса (или передачи) цепи.

Если в процессе полимеризации реакции переноса цепи не протекают, то каждый активный центр приводит к образованию одной макромолекулы (длины кинетической цепи соответствует числу звеньев в полимерной цепи). При наличии реакций переноса цепи в результате каждого акта инициирования образуется несколько молекул полимера, т. е. кинетическая цепь оказывается значительно длиннее цепи материальной.

Реакции полимеризации могут протекать практически без обрыва кинетической цепи, вплоть до полного превращения мономера. Образовавшиеся макромолекулы содержат на концах активные центры и могут вновь присоединить молекулы мономера при его дополнительном введении в систему (живущие полимеры).

Кинетика образования макромолекул характеризуется константами скоростей отдельных актов процесса:  $k_{и}$  – инициирования,  $k_{р}$  – роста цепей,  $k_{о}$  – обрыва кинетических цепей. Относительные и абсолютные значения скоростей этих трех реакций, одновременно протекающих в системе, определяют суммарную скорость процесса полимери-

зации, характер стадии роста цепи, молекулярную массу и молекулярно-массовое распределение полимера, природу концевых групп макромолекулы.

При радикальных реакциях полимеризации обычно  $k_{\text{и}} \ll k_{\text{р}}$ , и суммарная скорость процесса определяется скоростью образования активных центров. Поэтому, несмотря на то, что молекулы достигают высоких значений молекулярной массы в течение нескольких секунд, для достижения высокой степени превращения мономера в полимер часто требуется несколько часов, поскольку концентрация растущих макромолекул в системе оказывается весьма низкой (не более  $10^{-5}$  моль/м<sup>3</sup>). При многих ионных процессах полимеризации константа скорости реакции иницирования превышает константу скорости роста цепи ( $k_{\text{и}} > k_{\text{р}}$ ), вследствие чего в системе сразу устанавливается относительно высокая концентрация активных центров ( $0,1 \dots 1,0 \cdot 10^{-3}$  моль/м<sup>3</sup>). В результате этого даже при близких значениях констант скорости реакции роста цепи для радикальной и ионной полимеризации последняя протекает значительно быстрее.

Основным термодинамическим условием протекания реакции полимеризации, как и любого химического процесса, является

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

где  $\Delta G$  – изменение изобарно-изотермического потенциала;  $\Delta H$  – изменение энтальпии, равное суммарному тепловому эффекту процесса с обратным знаком;  $\Delta S$  – изменение энтропии системы.

Это условие может выполняться при различных соотношениях значений энтропийного и энтальпийного членов. Чаще всего при полимеризации ненасыщенных соединений  $\Delta H < 0$  и  $\Delta S < 0$ . Максимальный тепловой эффект реакции полимеризации в этом случае может быть вычислен:

$$-\Delta H = Q = 2 \cdot E_{\text{с-с}} - E_{\text{с=с}} = 2 \cdot 264 - 425 = 103 \text{ кДж/моль (24,4 ккал/моль)}.$$

Экспериментально найденные тепловые эффекты реакций полимеризации различных мономеров всегда оказываются ниже вычисленного значения. Это чаще всего связано с некоторой потерей энергии вследствие либо эффектов сопряжения, либо стерических ограничений при построении полимерной цепи. В таблице 2 приведены тепловые эффекты реакций радикальной полимеризации для некоторых мономеров.

Таблица 2

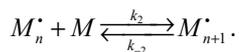
Тепловые эффекты реакций радикальной полимеризации  
некоторых мономеров

Мономер	Тепловой эффект	
	$-\Delta H$ , кДж/моль	$-\Delta H$ , ккал/моль
Этилен	93,6	22,3
Винилацетат	89,9	21,3
Метилакрилат	78,5	18,7
Акрилонитрил	76,8	18,3
Изопрен	75,2	17,9
1,3-Бутадиен	72,6	17,3
Стирол	70,2	16,7
Хлоропрен	68,0	16,2
Метилметакрилат	54,6	13,0
Изобутилен	53,8	12,8
$\alpha$ -Метилстирол	35,3	8,4

При полимеризации ненасыщенных соединений энтропия всегда уменьшается, так как снижается свобода движения молекул и возрастает степень упорядоченности системы. Для большинства мономеров при полимеризации в жидкой фазе  $-\Delta S^0 = 84...126$  Дж/(моль·К).

При полимеризации циклических соединений не происходит изменения природы химических связей, поэтому тепловой эффект полимеризации оказывается значительно более низким, особенно в случае ненатянутых циклов. Кроме того, превращение циклической группировки в линейную цепь заметно повышает свободу внутреннего вращения и процесс полимеризации может сопровождаться возрастанием энтропии.

В общем виде реакцию роста макромолекул при цепной радикальной полимеризации можно записать следующим образом:



Равновесие в системе наступает, когда

$$k_2 \cdot [M_n^{\bullet}] \cdot [M]_p = k_{-2} \cdot [M_{n+1}^{\bullet}],$$

где  $[M]_p$  – равновесная концентрация мономера.

Константа равновесия  $K_p = \frac{k_2}{k_{-2}}$  связана с равновесной концентрацией мономера следующим образом:

$$K_p \cdot [M]_p = \frac{[M_{n+1}^*]}{[M_n^*]}.$$

В стационарный период процесса полимеризации можно принять  $[M_n^*] \approx [M_{n+1}^*]$ , тогда  $K_p \cdot [M]_p = 1$ . В условиях равновесия изменение изобарно-изотермического потенциала в системе равно нулю:

$$\Delta G = \Delta H - T_p \cdot \Delta S = 0,$$

где  $T_p$  – равновесная (предельная) температура полимеризации;  $T_p = \frac{\Delta H}{\Delta S}$ . Ниже этой температуры нет термодинамических ограничений для протекания полимеризации ( $\Delta G < 0$ ), а выше нее температуры получение полимера невозможно.

Пользуясь величиной стандартного изменения изобарно-изотермического потенциала  $\Delta G^0$ , можно записать условие равновесия при полимеризации следующим образом:

$$\Delta G = \Delta G^0 + R \cdot T \cdot \ln K_p = 0 \text{ или } \Delta G^0 = -R \cdot T \cdot \ln K_p = -R \cdot T \cdot \ln [M]_p.$$

Следовательно, в каждом случае скорости прямой и обратной реакции становятся равными при достижении определенной концентрации мономера, равной  $[M]_p$ . Если по достижении равновесия в систему добавить свежую порцию мономера, полимеризация возобновится и будет протекать до тех пор, пока концентрация мономера вновь не примет равновесное значение.

В случае равновесной полимеризации предельный выход полимера можно найти из соотношения

$$x_p = \frac{[M]_0 - [M]_p}{[M]_0} \cdot 100 \%,$$

где  $[M]_0$  – начальная концентрация мономера.

### Глава 3. Радикальная полимеризация

---

---

Радикальная полимеризация является одним из распространенных методов синтеза полимеров. По радикальному механизму полимеризуется большинство мономеров, имеющих двойные связи углерод–углерод. Активность мономера в реакции полимеризации зависит от его химической природы. Известно, что осуществить радикальную полимеризацию простейшего мономера (этилена) довольно трудно. Это объясняется низкой реакционной способностью двойной связи у симметричной молекулы этилена.

Наличие у атомов углерода, образующих двойную связь, каких-либо заместителей приводит к поляризации двойной связи и ее ослаблению.

Если в молекуле ненасыщенного мономера содержится два одинаковых заместителя, то большое значение имеет характер их расположения. При симметричном расположении заместителей поляризации двойной связи не происходит, а экранирующее действие замещающих групп делает полимеризацию практически невозможной. При несимметричном расположении заместителей, например, в молекуле винилдихлорида  $\text{CH}_2 = \text{CCl}_2$ , двойная связь сильно поляризована, и мономеры такого типа полимеризуются легче монозамещенных.

Если в молекуле мономера содержится несколько заместителей, решающую роль играют стерические эффекты. При замене в молекуле этилена атомов водорода (внутренний радиус 0,032 нм) атомами фтора (радиус 0,064 нм) способны полимеризоваться мономеры любой степени замещения вплоть до тетрафторэтилена. Если водород замещается атомами хлора (радиус 0,099 нм) полимеризуются только монозамещенный и несимметричный дизамещенный мономеры, а трихлорэтилен образует только димеры. Введение атомов йода (радиус 0,133 нм) или фенильной группы (радиус 0,232 нм) делает возможной полимеризацию только монозамещенных мономеров.

Наличие заместителей в молекулах гомологов 1,3-бутадиена оказывает более сложное влияние на активность мономера. Введение полярных заместителей к первому или четвертому углеродному атому значительно снижает скорость полимеризации, тогда как эти же заместители у второго или третьего атома углерода несколько повышают актив-

ность мономера. Наибольшей активностью обладают мономеры, содержащие полярные группы у средних атомов углерода. В таблице 3 приведена относительная скорость полимеризации различных диеновых мономеров.

Таблица 3

Относительная скорость полимеризации диеновых мономеров

Название мономера	Строение мономера	Относительная скорость полимеризации мономера
1,3-Бутадиен (дивинил)	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	1,00
2-Метилбутадиен-1,3 (изопрен)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{H}_2\text{C}=\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}$	1,25
2,3-Диметилбутадиен-1,3	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\   \quad   \\ \text{H}_2\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{CH}_2 \end{array}$	3,75
1-Хлорбутадиен-1,3	$\text{ClCH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	8,75
2-Хлорбутадиен-1,3 (хлоропрен)	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\   \\ \text{H}_2\text{C}=\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}$	875
2-Бромбутадиен-1,3	$\begin{array}{c} \text{Br} \\   \\ \text{H}_2\text{C}=\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}$	1250
2-Иодбутадиен-1,3	$\begin{array}{c} \text{I} \\   \\ \text{H}_2\text{C}=\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}$	1875
2,3-Дихлорбутадиен-1,3	$\begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{Cl} \\   \quad   \\ \text{H}_2\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{CH}_2 \end{array}$	2500

### 3.1. Способы иницирования радикальной полимеризации

Образование свободных радикалов, иницирующих полимеризацию, чаще всего осуществляются путем гомолитического разрыва ковалентных связей либо в молекулах мономера, либо в молекулах специально вводимых в процесс веществ – инициаторов. Такой распад облегчается под влиянием тепла, света, излучений и др. энергетических воздействий.

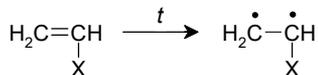
#### **Термическое иницирование**

Чисто термическое иницирование наблюдается только при полном отсутствии в системе кислорода и других примесей, способных при нагревании вступать в химические реакции с образованием радикалов. Большинство мономеров не обнаруживают склонность к термической

полимеризации даже при температуре выше 100 °С. Относительно легко термическое инициирование протекает только для стирола и метилметакрилата.

По мере повышения температуры реакционной массы возрастает скорость теплового движения молекул, в результате чего кинетическая энергия столкновения наиболее быстрых молекул становится равной или превышает прочность химических связей.

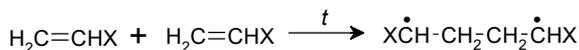
Предполагается, что при подводе тепла в молекуле мономера происходит разрушение π-связи, участвующей в образовании двойной связи, и образуется бирадикал:



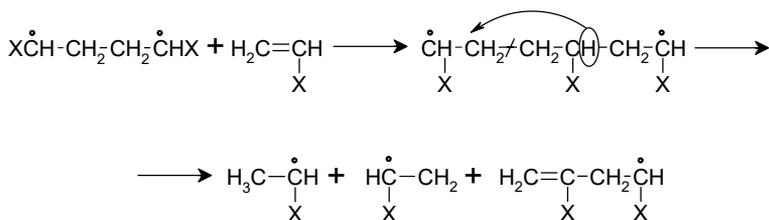
Образовавшийся бирадикал взаимодействует с молекулой мономера, давая начало росту цепи:



Можно предполагать, что первичным продуктом такого взаимодействия будет бирадикальный димер:

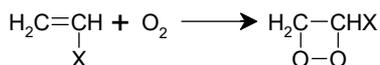


Исследование термической полимеризации показало, что растущая цепь полимера представляет собой монарадикал, т. е. бирадикалы на самой ранней стадии роста превращаются в монарадикалы. Наиболее вероятной схемой превращения бирадикала в монарадикалы является внутримолекулярный перенос цепи в бирадикальных тримерах или тетрамерах:



Термическая полимеризация протекает очень медленно, и ее скорость сильно зависит от температуры. Это связано с высокой энергией активации реакции инициирования. Термическое инициирование наблюдается при температурах 60...150°C. С повышением температуры возрастает скорость процесса, но значительно снижается молекулярная масса получаемого полимера.

Низкие скорости процессов термической полимеризации являются существенным препятствием для их широкого промышленного использования. Термический способ инициирования сопровождается получением полимеров с высокими диэлектрическими свойствами. Практически с термической полимеризацией в чистом виде сталкиваются очень редко, т. к. в мономерах, хотя бы в ничтожных количествах, присутствуют примеси, которые могут реагировать с мономером с образованием соединений, способных распадаться с образованием радикалов. Чаще всего такой примесью является кислород воздуха, который может реагировать с мономером с образованием перекиси:



Распадаясь, перекиси могут инициировать полимеризацию. Поэтому при проведении термической полимеризации необходимо тщательно следить за чистотой исходных веществ и аппаратуры.

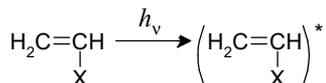
### **Фотохимическое инициирование**

Некоторые ненасыщенные соединения (метилловые эфиры акриловой и метакриловой кислот, стирол, винилацетат, винилхлорид и др.) легко полимеризуются на свету. Наибольшее активирующее действие на реакцию полимеризации оказывают ультрафиолетовые лучи, обладающие наибольшей энергией:

Лучи	Длина волны, Å	Энергия, нДж
Ультрафиолетовые	100...4000	50...2,5·10 <sup>-3</sup>
Видимые	4000...8000	2·10 <sup>-1</sup> ...5·10 <sup>-3</sup>
Инфракрасные (ближние)	8000...100000	2,5·10 <sup>-3</sup> ...2·10 <sup>-4</sup>

Ультрафиолетовые и видимые лучи могут смещать электроны, а инфракрасные лучи способны вызвать только колебания атомов в молекуле. Полимеризация происходит в результате поглощения молекулой

мономера кванта световой энергии и перехода молекулы в возбужденное состояние:



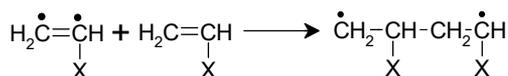
где  $h\nu$  – квант света.

Для фотохимического инициирования полимеризации ненасыщенных соединений в лабораторной практике используют ультрафиолетовый свет с длиной волны 250...360 нм.

Возбужденная молекула мономера переходит в бирадикал, по-видимому, в результате мономолекулярного превращения



Этот бирадикал реагирует с мономером:



В ходе полимеризации бирадикал превращается в полимерный монорадикал, как и в случае термической полимеризации.

Известно, что суммарная энергия активации полимеризации равна

$$E_{\text{II}} = \frac{E_{\text{И}}}{2} + \left( E_{\text{р}} - \frac{E_{\text{О}}}{2} \right) = 83...92 \text{ кДж/моль (20...22 ккал/моль)},$$

где  $E_{\text{И}}$  – энергия активации инициирования, равная в случае радикального инициирования около 125,7 кДж/моль (30 ккал/моль);  $E_{\text{р}}$  – энергия активации роста цепи;  $E_{\text{О}}$  – энергия активации обрыва цепи. При фотохимическом инициировании  $E_{\text{И}} = 0$ , тогда  $E_{\text{II}} = E_{\text{р}} - \frac{E_{\text{О}}}{2}$  и составляет

21...33,5 кДж/моль (5...8 ккал/моль). Поэтому фотополимеризацию можно проводить при таких низких температурах, при которых нельзя инициировать полимеризацию другими методами. Например, при действии ультрафиолетового света хлористый винил полимеризуется при 35 °С, т. е. при температуре, при которой не происходит ни термической полимеризации, ни полимеризации под влиянием инициаторов.

Скорость образования радикалов при фотохимическом инициировании, т. е. скорость инициирования будет равна

$$r_{\text{и}} = 2 \cdot f \cdot I_{\text{погл}},$$

где  $I_{\text{погл}}$  – количество поглощенных квантов света,  $2 \cdot f$  – количество радикалов, образующихся при действии одного кванта света и инициирующих полимеризацию (или квантовый выход реакции инициирования). Теоретически каждый квант света дает 2 радикала, способных инициировать полимеризацию, однако часть образующихся радикалов гибнет, не давая начала полимерной цепи.

Для процесса фотополимеризации справедливы зависимости:

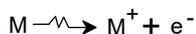
$$n = \frac{r_{\text{р}}}{r_{\text{о}}} \text{ или } n = \frac{r_{\text{р}}}{r_{\text{и}}},$$

где  $n$  – степень полимеризации.

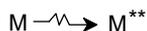
### **Радиационное инициирование**

Из многочисленных видов излучений для инициирования полимеризации наиболее приемлемы  $\gamma$ -лучи, рентгеновские лучи, ускоренные электроны или ионы.

При действии излучений на мономер протекают примерно в равной степени два процесса: ионизация молекул мономера с отщеплением электрона, обладающего высокой энергией



и сильное возбуждение молекул мономера:



В определенных условиях может происходить и образование анионов путем захвата электрона молекулой мономера

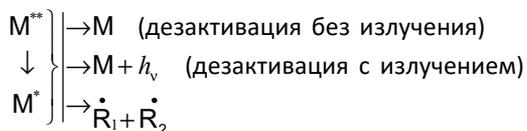


Электроны способны участвовать во вторичных актах ионизации и, израсходовав свою энергию на образование новых ионов, такие электроны с небольшой энергией ( $\text{e}'$ ) могут быть захвачены любым катионом, образовавшимся из молекул мономера:



При этом образуются возбужденные молекулы мономера с запасом энергии меньшим, чем при непосредственном возбуждении молекул мономера энергией излучения.

Возбужденные молекулы мономера двух энергетических уровней быстро претерпевают различные превращения: переход с более высокого энергетического уровня на низший, дезактивация без излучения, дезактивация с излучением и распад на свободные радикалы:



Следовательно, при облучении мономера возможны три вида активных центров и, в соответствии с этим, три типа полимеризации: радикальная, катионная и анионная. Механизм полимеризации зависит от типа полимеризуемого мономера и природы применяемого растворителя.

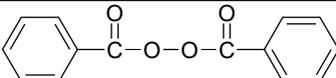
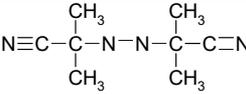
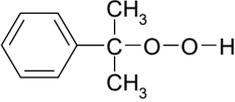
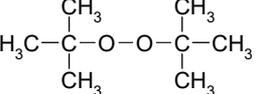
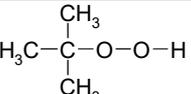
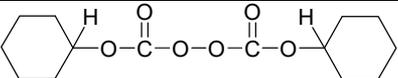
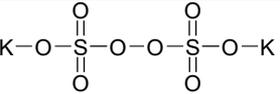
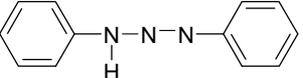
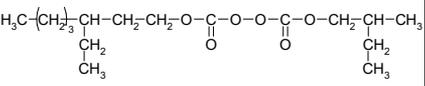
У радиационных процессов инициирования имеются общие черты с фотохимической полимеризацией: невысокий выход свободных радикалов, существенное ускорение инициирования в присутствии многих растворителей, наличие постэффекта, низкая энергия активации. Скорость радикальной полимеризации под действием излучений зависит от температуры и интенсивности излучения. Промышленное использование процессов радиационной полимеризации сдерживается рядом специфических трудностей.

### **Химическое иницирование**

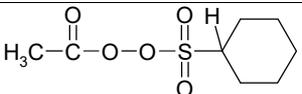
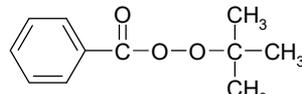
Наиболее распространенным способом инициирования радикальной полимеризации является химическое, при котором в реакцию вводят вещества (инициаторы), распадающиеся с образованием свободных радикалов. В качестве инициаторов используются неорганические вещества перекисного характера, органические перекиси и гидрореперекиси, азосоединения, diaзосоединения, ди- и полисульфиды, металлоорганические соединения. Природа образующихся свободных радикалов зависит от типа применяемого инициатора и механизма его распада. В таблице 4 приведены наиболее часто применяемые инициаторы радикальной полимеризации.

Таблица 4

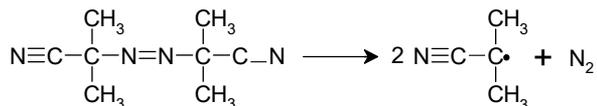
Наиболее часто применяемые инициаторы  
радикальной полимеризации

Название инициатора	Структурная формула	Основные характеристики
Пероксид бензоила (ПБ)		$\tau_{1/2}$ в бензоле: при 50°C – 227 ч; при 80°C – 5,65 ч
Динитрил азо-бис-изомасляной кислоты (ДАК)		$\tau_{1/2}$ в бензоле: при 50°C – 75,9 ч; при 80°C – 1,28 ч
Гидропероксид изопропилбензола (гидропероксид кумола, гипериз)		130...140°C – эффективная температура разложения
Пероксид ди-третичного бутила		$\tau_{1/2}$ в бензоле: при 110°C – 65 ч; при 130°C – 6,4 ч; при 150°C – 0,8 ч
Гидропероксид третичного бутила		–
Циклогексилпероксидкарбонат		–
Пероксид водорода	$\text{H}-\text{O}-\text{O}-\text{H}$	–
Персульфат калия		30...40°C – эффективная температура разложения
Диазотиобензол		120...130°C – эффективная температура разложения
Ди-(2-этил-гексил)-перкарбонат		–

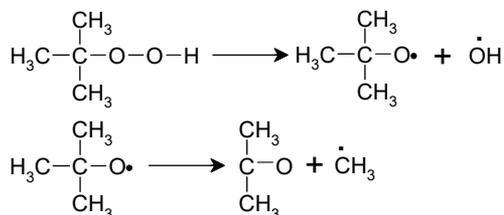
Продолжение табл. 4

Название инициатора	Структурная формула	Основные характеристики
Пероксид лаурилола (ЛП)	$\text{H}_3\text{C}-\left(\text{CH}_2\right)_{2/10}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\left(\text{CH}_2\right)_{2/10}-\text{CH}_3$	$\tau_{1/2}$ в бензоле: при 50°C – 54 ч; при 70°C – 3,9 ч; при 100°C – 0,1 ч
Ацетонилциклогексилсульфонилпероксид (АЦСП)		$\tau_{1/2}$ в бензоле: при 50°C – 0,4 ч; при 70°C – 0,05 ч
Трет-бутилпербензоат		$\tau_{1/2}$ в бензоле: при 90°C – 70 ч; при 110°C – 6,0 ч; при 130°C – 0,7 ч

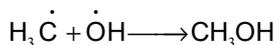
Динитрил азоизомасляной кислоты распадается по уравнению



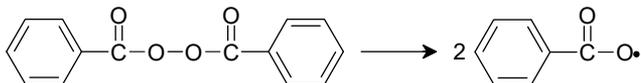
Третичные гидропероксиды (гидропероксид третичного бутила, например) распадаются с образованием органического радикала и кетона:



Радикал  $\dot{\text{C}}\text{H}_3$  может рекомбинировать с радикалом  $\dot{\text{O}}\text{H}$  с образованием спирта:



Пероксид бензоила распадается в условиях полимеризации на 2 бензоатных радикала по уравнению

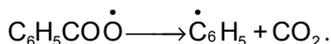


Скорость распада пероксида бензоила описывается уравнением

$$r_{\text{РАСП}} = \frac{d[(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2]}{dt} = k_{\text{РАСП}} \cdot [(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2]$$

Заменив  $[(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2]$  на  $[In]$ , получим  $r_{\text{РАСП}} = k_{\text{РАСП}} \cdot [In]$ .

Бензоатный радикал  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}$  может далее распадаться с образованием фенильного радикала:



Иницируют полимеризацию как бензоатные, так и фенильные радикалы. Поскольку при распаде одной молекулы инициатора образуются два радикала, способных инициировать полимеризацию, скорость иницирования будет описываться уравнением

$$r_{\text{И}} = 2 \cdot v_{\text{РАСП}} = 2 \cdot k_{\text{РАСП}} \cdot [In].$$

Но не все образовавшиеся радикалы дают начало растущим полимерным цепям, т. к. часть радикалов гибнет в результате побочных процессов, например, в результате рекомбинации, как показано выше, при распаде гидропероксида третичного бутила. Аналогично могут рекомбинировать часть фенильных радикалов при распаде пероксида бензоила:



В связи с вышеизложенным в уравнении скорости иницирования вводится коэффициент  $f$ , учитывающий эффективность иницирования, т. е. долю первоначально образовавшихся радикалов, участвующих в иницировании полимеризации  $r_{\text{И}} = 2 \cdot k_{\text{РАСП}} \cdot [In] \cdot f$ .

Величина  $f$  зависит от природы инициатора и от условий полимеризации и может составлять от 0,6 до 1 ( $f \leq 1$ ). Энергия активации термического распада инициаторов довольно высока и составляет около 30 ккал/моль (свыше 125 кДж/моль).

При окислительно-восстановительном или фотоиницировании может возникать один радикал. Поэтому в общем случае скорость инициирования линейно связана с концентрацией инициатора уравнением

$$r_{\text{и}} = k_{\text{и}} \cdot [In] \cdot f.$$

Важной характеристикой инициатора является время, в течение которого распадается половина взятого инициатора, т. е. время полураспада  $\tau_{1/2}$ , равное

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_{\text{и}}} = \frac{0,693}{k_{\text{и}}}.$$

Величина  $\tau_{1/2}$  для различных инициаторов сильно зависит от температуры (см. табл. 3).

### **Окислительно-восстановительное инициирование**

Существенным недостатком большинства химических инициаторов полимеризации является необходимость проведения процессов при повышенных температурах. Даже одни из наиболее активных инициаторов промышленного типа – персульфаты калия и аммония – позволяют проводить процесс при температуре порядка 40...50°C. Между тем при снижении температуры полимеризации существенно улучшаются технические свойства многих полимеров. При введении в реакционную систему наряду с основным инициатором – окислителем, достаточно эффективных восстановителей свободные радикалы образуются при более низкой температуре.

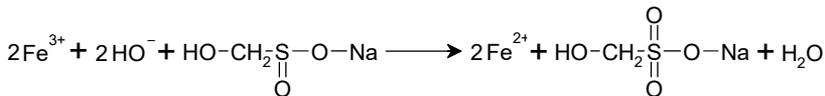
Преимущество окислительно-восстановительных систем инициирования состоит в их более низкой энергии активации образования радикалов (около 40 кДж/моль) в сравнении с обычными инициаторами (около 120...160 кДж/моль). Такие системы можно применять в широком интервале температур.

Примером окислительно-восстановительной инициирующей системы является пероксид водорода – соли двухвалентного железа. При переходе одного электрона от  $\text{Fe}^{2+}$  к  $\text{H}_2\text{O}_2$  легко образуются радикалы  $\text{HO}^\bullet$ , инициирующие полимеризацию:





Наличие дополнительных координационных связей между атомами железа и азота приводит к слабой диссоциации этой соли, что обеспечивает ее постепенное и равномерное расходование. В качестве дополнительного восстановителя применяют ронгалит, при окислении которого ионами  $Fe^{3+}$  происходит регенерация ионов  $Fe^{2+}$ :



Различные гидроперекиси могут использоваться в таких окислительно-восстановительных иницирующих системах.

### 3.2. Кинетика радикальной полимеризации

С момента установления стационарного состояния скорость иницирования цепи будет равна скорости обрыва цепи  $r_{и} = r_{о}$ .

Поскольку  $r_{и} = 2 \cdot k_{РАСП} \cdot [In] \cdot f = k_{и} \cdot [In]$ , а  $r_{о} = k_{о} \cdot [R]^2$ , следовательно,

$$k \cdot [In] = k_{о} \cdot [R]^2. \quad (1)$$

Скорость полимеризации в стационарном состоянии равна скорости роста цепи, т. е.

$$r = r_p = k_p \cdot [M] \cdot [R^*].$$

Из уравнения (1) следует

$$[R^*] = \frac{k_{и}^{1/2} \cdot [In]^{1/2}}{k_{о}^{1/2}},$$

тогда скорость полимеризации будет описываться уравнением

$$r = \frac{k_{и}^{1/2} \cdot k_p}{k_{о}^{1/2}} \cdot [In]^{1/2} \cdot [M]. \quad (2)$$

В стационарном состоянии  $\frac{k_{и}^{1/2} \cdot k_p}{k_{о}^{1/2}}$  является величиной постоянной, и она равна константе скорости реакции полимеризации  $k$ . Поэтому уравнение (2) можно записать следующим образом:

$$r = k \cdot [In]^{1/2} \cdot [M]. \quad (3)$$

Из уравнения (3) следует, что скорость полимеризации прямо пропорциональна концентрации мономера в первой степени и концентрации инициатора в степени 0,5.

Скорость роста полимерной цепи  $r_p$  представляет собой количество молекул мономера, присоединяющихся к растущим полимерным радикалам в единицу времени. Скорость обрыва цепи  $r_o$  определяется числом макрорадикалов, прекращающих рост в результате обрыва цепи в единицу времени. Соотношение  $r_p$  и  $r_o$  носит название длины кинетической цепи  $\nu$ :

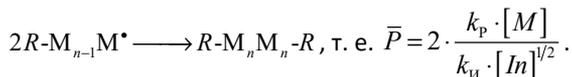
$$\nu = \frac{r_p}{r_o}. \quad (4)$$

Поскольку в стационарном состоянии  $r_o = r_i$ , можно написать

$$\nu = \frac{r_p}{r_o} = \frac{k_p \cdot [M]}{k_{ii} \cdot [In]^{1/2}}. \quad (5)$$

Из уравнения (5) следует, что длина кинетической цепи прямо пропорциональна концентрации мономера и обратно пропорциональна корню квадратному из концентрации инициатора.

Средний коэффициент полимеризации  $\bar{P}$  образующегося полимера будет равен  $2 \cdot \nu$  в тех случаях, когда обрыв цепи происходит в результате реакции рекомбинации:



При обрыве цепи диспропорционированием радикалов



средний коэффициент полимеризации будет равен  $\nu$ .

$$\text{Следовательно, } \bar{P} = \frac{k_p \cdot [M]}{k_{ii} \cdot [In]^{1/2}}.$$

В любом случае, изменяя концентрацию инициатора, можно изменять молекулярный вес полимера в желаемом направлении.

Воспользовавшись уравнением (4), после упрощения получим

$$v = \frac{k_p^2 \cdot [M]^2}{k_o \cdot r}.$$

Тогда получим для  $\bar{P}$  при обрыве цепи диспропорционированием и рекомбинацией макрорадикалов соответственно:

$$\bar{P} = \frac{k_p^2 \cdot [M]^2}{k_o \cdot r} \text{ и } \bar{P} = 2 \cdot \frac{k_p^2 \cdot [M]^2}{k_o \cdot r}.$$

Из этих уравнений следует, что средний коэффициент полимеризации (молекулярная масса) обратно пропорционален скорости полимеризации, следовательно, ускорение реакции полимеризации любым методом будет приводить к уменьшению молекулярного веса полимера, и наоборот. Зависимость  $\bar{P}$  от  $r$  показана на рисунке 4.

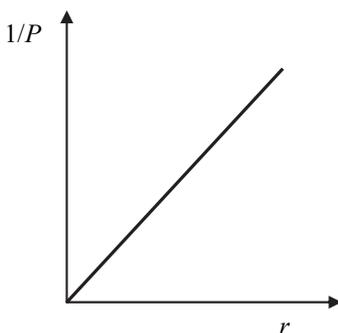


Рис. 4 – Зависимость среднего коэффициента полимеризации от скорости полимеризации

Из уравнения (4) можно также сделать следующие выводы: так как скорость обрыва цепи при повышении температуры возрастает быстрее, чем скорость роста цепи, то с повышением температуры средний коэффициент полимеризации полимера уменьшается.

В случае фотохимической и радиационной полимеризации скорость полимеризации зависит от температуры в меньшей степени, чем при иницировании реакции веществом инициатором или нагреванием, и в основном определяется интенсивностью облучения.



Если допустить, что передача цепи одновременно происходит через мономер, растворитель и передатчик цепи, то среднюю степень полимеризации  $\bar{P}$  можно выразить уравнением

$$\frac{1}{P_{\Pi}} = \frac{k_0 \cdot r_p}{k_p^2 \cdot C_M^2 + K_M + K_S \cdot \frac{C_S}{C_M} + K_{\Pi} \cdot \frac{C_X}{C_M}},$$

где  $K_M = \frac{k_M}{k_p}$ ;  $K_S = \frac{k_S}{k_p}$ ;  $K_{\Pi} = \frac{k_X}{k_p}$   $k_p$ ,  $k_0$ ,  $k_M$ ,  $k_S$  и  $k_X$  – соответственно константы скорости роста цепи, обрыва цепи, передачи цепи на мономер, растворитель и передатчик цепи, а  $C_M$ ,  $C_S$  и  $C_X$  – концентрации мономера, растворителя и передатчика цепи.

## Глава 4. Ионная полимеризация

---

---

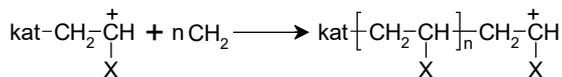
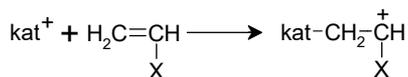
### 4.1. Общие закономерности ионной полимеризации

Полимеризация насыщенных соединений может происходить не только по радикальному, но и по ионному – катионному или анионному механизму.

Процессы ионной полимеризации характеризуются гетеролитическим разрывом связей в мономере под влиянием различных полярных агентов. В ионной полимеризации могут участвовать не только мономеры с двойной связью углерод-углерод, но и с другими типами кратных связей и различные карбо- и гетероциклы.

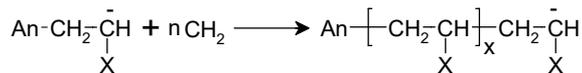
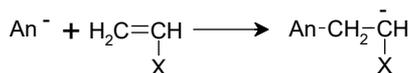
Схематически ионную полимеризацию можно представить следующим образом:

а) катионная полимеризация



где  $\text{kat}^+$  – катион, начинающий полимеризацию;

б) анионная полимеризация



где  $\text{An}^-$  – анион, начинающий полимеризацию.

Ионная полимеризация обычно характеризуется более низкими значениями энергии активации, что приводит к менее заметному влиянию температуры на скорость образования полимера. В то же время ионные процессы чрезвычайно чувствительны к природе реакционной среды и ее изменение влияет не только на скорость отдельных этапов

процесса, но и на механизм реакции. Реакции ограничения роста цепи при ионной полимеризации чаще всего являются актами переноса цепи, поэтому катализатор сохраняет свою активность и при полном исчерпании мономеров.

В любой системе при ионной полимеризации наряду с электрически заряженными активными центрами существуют ионы противоположного заряда (противоионы), характер взаимодействия которых с активными центрами зависит главным образом от природы среды.

В неполярных средах активные центры и противоионы могут быть связаны координационной или даже сильно поляризованной ковалентной связью, и растущая полимерная цепь представляет собой поляризованную молекулу. При росте цепи реагирующая молекула мономера сначала координационно связывается с активной концевой группой, а затем входит в растущую цепь, образуя ковалентную связь с предшествующим звеном. Ориентация молекулы мономера в самом акте роста цепи приводит к образованию стереорегулярных полимеров, и такие процессы полимеризации получили название ионно-координационных.

В присутствии не способных полимеризоваться полярных веществ или в более полярных растворителях оба иона активного центра могут образовывать вандерваальсовы (физическая сольватация) и более прочные координационные (специфическая сольватация) связи с полярными молекулами. В результате ковалентные или координационные связи между противоионами разрушаются, и они удерживаются вблизи друг друга силами электростатического взаимодействия (ионная пара). Обычно при полимеризации в присутствии ионных пар образуются полимеры нерегулярного строения. Однако в ряде случаев геометрические размеры сольватированного противоиона затрудняют образование одних звеньев и облегчают образование других, что приводит к получению регулярных полимеров.

Если сольватированные молекулы полярного вещества остаются вне ионной пары, противоионы непосредственно контактируют друг с другом (контактная ионная пара). С повышением сольватирующей способности среды полярные молекулы могут располагаться между противоионами (сольватно разделенная ионная пара), что ослабляет связь между ними. В пределе сольватация может привести к полному разделению ионной пары на свободные ионы. Взаимные переходы между различными формами активных центров при ионной полимеризации можно представить схемой



Рост цепи одновременно может происходить на активных центрах разной природы. С повышением полярности среды полимеризация ускоряется (равновесие сдвигается вправо) и снижается регулярность строения полимера. В таблице 5 приведены константы скорости роста цепи при полимеризации стирола на активных центрах различной природы.

Таблица 5

Скорость роста цепи при полимеризации стирола на различных активных центрах

Способ активации	$T, ^\circ C$	$k_2$ (константа скорости), л/(моль·с)
Радикальная полимеризация	20	0,035
Анионная полимеризация:		
ионные пары	25	0,080
свободные ионы	25	650
Катионная полимеризация:		
ионные пары	25	0,017
свободные ионы	15	3500

## 4.2. Катионная полимеризация

В качестве веществ, вызывающих протекание катионной полимеризации, применяют нижеперечисленные соединения.

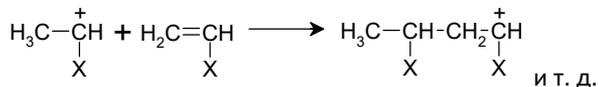
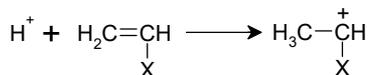
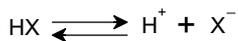
Соединения типа *катализаторов Фриделя-Крафтса* (апротонные кислоты, *кислоты Льюиса*), которые по активности (определяемой способностью полимеризовать изобутилен при 78 °С) располагаются в ряд:



Соляная (HCl), серная (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), фосфорная (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>), хлорная (HClO<sub>4</sub>) и другие водородные кислоты (протонные кислоты, *катализаторы Бренстеда*) реже применяются в качестве инициаторов ионной полимеризации.

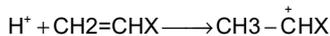
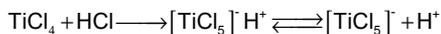
Иод и другие кислоты в широком смысле используются еще реже на практике. Так, йод пригоден при полимеризации простых виниловых эфиров.

Образование иницирующих катионов происходит при применении протонных кислот в результате их диссоциации:

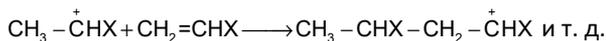


Чаще всего катионы, иницирующие полимеризацию, образуются в результате диссоциации комплексов из апротонной кислоты и *сокатализатора*. Сокатализаторами могут быть вещества, легко отдающие протоны (вода, спирты, галогенводороды и др.) или галогеналкилы и подобные им вещества, способные образовывать ион карбения.

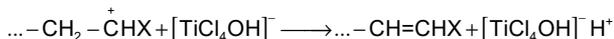
Образование катионов, начинающих полимеризацию, можно изобразить следующим образом:



Рост цепи происходит в результате присоединения молекул мономера к иону карбения:



Обрыв цепи происходит или в результате передачи протона растущего иона карбения аниону с образованием исходной комплексной кислоты, например



или же в результате перехода части аниона к макрокатиону с регенерацией катализатора



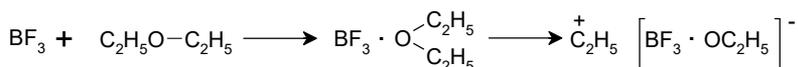
После взаимодействия  $TiCl_4$  с сокатализатором вновь образуется комплексная кислота, способная инициировать процесс полимеризации.

При применении в качестве катализатора фтористого бора, а в качестве сокатализатора – спирта также образуется комплексная кислота, диссоциирующая с образованием протона:



Далее полимеризация протекает, как показано выше, с  $TiCl_4$ .

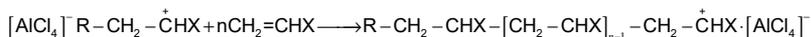
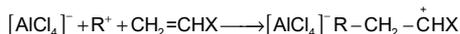
В отсутствие сокатализатора трифторид бора, как и большинство *апротонных кислот Льюиса*, оказывается совершенно инертным. В то же время большие количества сокатализатора снижают эффективность инициирования. Удобным инициатором катионной полимеризации является комплекс трифторида бора с диэтиловым эфиром, известный как эфират трехфтористого бора:



Часто функцию сокатализатора выполняет растворитель. Например, при полимеризации изобутилена в среде метиленхлорида или этиленхлорида в присутствии трихлорида алюминия галогеналкил выполняет роль сокатализатора:



Взаимодействие молекулы мономера с ионом карбения  $R^+$  приводит к началу роста полимерной молекулы:



### ***Катионная полимеризация винильных мономеров под действием металлоорганических соединений***

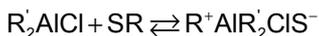
Большинство известных металлоорганических соединений со связью металл-углерод типа σ-р можно отнести к классу соединений, называемых *кислотами Льюиса*. Эти соединения являются не только одними

из наиболее эффективных инициаторов катионной полимеризации винильных мономеров, но и характеризуются наиболее общим каталитическим действием. Объяснить действие иницирующих систем на их основе очень трудно, что вызвано как сложностью их собственной структуры, так и действием примесей, которые часто содержатся в реакционной среде.

Основной процесс, протекающий в любых реакциях иницирования, в том числе и под действием *металлоорганических кислот Льюиса* (МКЛ), заключается в образовании активного центра. В рассматриваемых нами системах, то есть при взаимодействии винильного мономера с МКЛ, этот процесс чаще приходится разбивать на несколько равновесных стадий, связанных с образованием активных заряженных частиц и их противоионов и последующим присоединением заряженной пары к мономеру. Начальное равновесие обычно относительно медленный процесс, тогда как последующая атака на мономер (собственно иницирование) часто протекает быстро и по скорости сравнима с реакцией роста цепи. Кроме того, наличие катионогенных примесей в системе вносит много затруднений и путаницы в химию катионных процессов. В настоящее время можно с уверенностью говорить лишь о двух возможных путях иницирования полимеризации винильных мономеров под действием МКЛ – это соиницирование и прямое иницирование.

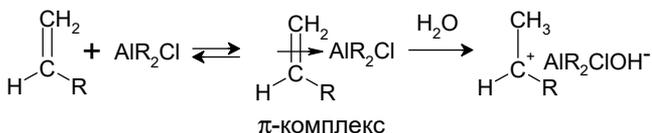
### Инициаторы и соинициаторы

При соиницировании заряженные частицы получаются в результате бимолекулярной реакции или кажущегося гетеролитического расщепления одной молекулы:

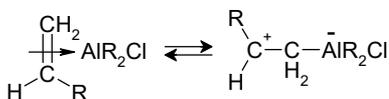


где SR – подходящий катионоген (например вода, галогеноводороды, алкилгалогениды и т. д.).

При введении катионогена в последнюю очередь комплексобразование между мономером и МКЛ успевает закончиться и иницирование в этом случае заключается в атаке катионогеном такого комплекса:



Для того чтобы сам  $\pi$ -комплекс мог вызвать иницирование, нужно, чтобы он перегруппировался в изомерный ион карбения, например:



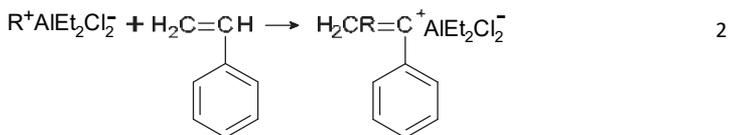
Такая перегруппировка возможна лишь в том случае, когда электронная плотность на двойной связи весьма невелика, поэтому необходимо, чтобы повышенная электронная плотность двойной связи асимметрически замещенных олефинов значительно снижалась при взаимодействии с молекулой МКЛ.

МКЛ условно можно разделить на два типа. К первому типу относятся МКЛ бора и алюминия, не имеющие электронов в валентной сфере центрального атома, а ко второму типу относятся соединения, которые содержат более тяжелые атомы, имеющие  $d$ -электроны. При использовании МКЛ второго типа появляется возможность дальнейшего взаимодействия  $\pi$ -комплекса, образовавшегося из мономера, в результате перекрывания заполненных  $d$ -орбиталей МКЛ с пустыми разрыхляющими орбиталями винильного мономера. Такие взаимодействия упрочняют комплекс и, повышая электронную плотность на двойной связи, еще более затрудняют перегруппировку до ионов карбения.

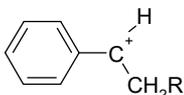
Таким образом, для осуществления процесса иницирования обычно (но не всегда) требуется присутствие подходящего донора катионов, а роль МКЛ заключается в том, чтобы просто помочь, скорее всего путем комплексообразования, катионогену генерировать иницирующую частицу. Полагают, что МКЛ позволяет удалить и координационно стабилизировать анион, а иницирование достигается за счет катионогена, который и является действительным инициатором, в то время как МКЛ лишь соиницирует этот процесс.

Наиболее хорошо в настоящее время изучен механизм иницирования алкилгалогенидами. Роль их была выяснена на примере полимеризации стирола, промежуточный растущий ион карбения которого

отличается большой стабильностью. Схема инициирования этого процесса следующая:

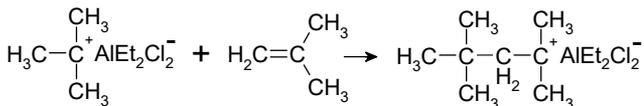
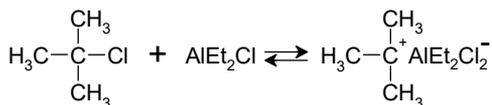


Эффективность реакции инициирования 2 определяется стабильностью иона карбения и/или его доступностью. Согласно реакции 1 ионизация должна облегчаться при использовании алкилгалогенидов (или арилгалогенидов) с низкими энергиями диссоциации связей и низкими потенциалами ионизации алкильной группы, а также в результате сольватации образующихся ионов. В случае алкилгалогенидов, дающих первичные или вторичные ионы карбения (например, н-бутил- или изопропилхлорида), прямая реакция практически не идет. Если бы такие очень активные ионы могли образоваться, они тут же инициировали бы полимеризацию стирола, давая относительно стабильные стиральные катионы



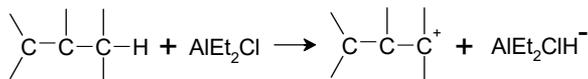
*Трет*-Бутилхлорид образует более стабильный третичный ион карбения, но так как последний термодинамически менее устойчив по сравнению со стирольным катионом, то протекает быстрое инициирование. Вместе с тем трифенилхлорметан дает очень стабильный тритильный катион, который настолько мало реакционноспособен, что не может вызвать полимеризацию стирола. Таким образом, необходимо, чтобы ион карбения был менее устойчив, чем стирольный катион, но не настолько, чтобы исключалась возможность его образования из алкилгалогенида и МКЛ.

Использование в качестве инициаторов (при соиницировании МКЛ) подходящих алкил- или арилгалогенидов открывает большие возможности в осуществлении контроля за процессом инициирования. В этом случае природой алкил- или арилгалогенида будет определяться головная группа полимера:



К настоящему времени известно большое число катионогенов, которые могут эффективно инициировать катионную полимеризацию винильных мономеров и обеспечить получение полимеров с правильно подобранной головной группой.

В отсутствие доноров катионов, например в условиях максимально возможной степени чистоты, могут реализоваться и другие механизмы инициирования полимеризации винильных мономеров под действием МКЛ. Так, например, если мономер содержит в своем составе доступный аллильный водород, то одним из возможных путей инициирования может стать отрыв гидридиона от мономера:

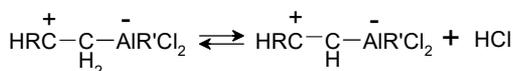
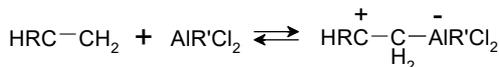


В данном случае донором катионов является сам мономер, то есть реализуется один из случаев соинициирования.

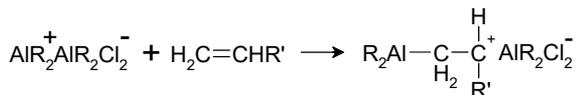
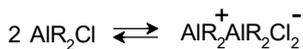
### Прямое инициирование

Образование связи металл-углерод в полимере может происходить различными путями.

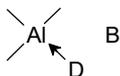
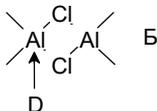
1. Прямое присоединение МКЛ к двойной связи мономера с последующим выбросом катионогена и образованием комплексного противоиона:



2. Электрофильное присоединение к мономеру катиона, образовавшегося в результате самоионизации МКЛ:

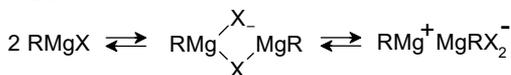


Необходимым условием реализации иницирования по схеме 1 является возможность образования катионогена при распаде цвиттериона, по схеме 2 – присутствие полярного растворителя или электронодонорных соединений, например простых эфиров, тиоэфиров, третичных аминов и т. д. МКЛ легко присоединяют такие соединения, образуя довольно стабильные комплексные соединения. Такие комплексы имеют, как правило, состав 1 : 1. Исследование комплексообразования алюминийорганических соединений с метилпиридинами (D) в растворах 1,2-дихлорэтана и дихлорметана методом ЯМР показало, что в растворе могут присутствовать следующие комплексные соединения:



причем наличие в растворе структур типа А подтверждается также данными по определению электропроводности.

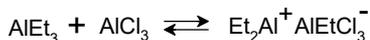
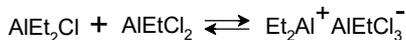
Одним из возможных состояний МКЛ в растворах являются структуры типа  $\text{MeR}_{n-1}^+\text{MeR}_{n+1}^-$ . Представления о возможности юнизации МКЛ с образованием сложных ионов, включающих атом металла, согласуется также с рядом электрохимических исследований. Соответствующие схемы юнизации предложены, например, для магнийорганических соединений:



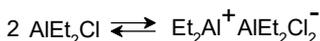
или даже



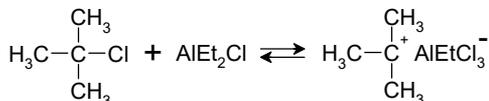
Подобная ионизация МКЛ характерна не только для индивидуальных МКЛ, но и для их смесей. Так, найдено, что полимеризация бутадиена в присутствии алкилалюминий-кобальтовых инициаторов наиболее эффективна лишь в присутствии ионной пары  $\text{Et}_2\text{Al}^+\text{EtCl}_3\text{Al}^-$ . Эта ионная пара образуется при смешении либо  $\text{AlEt}_2\text{Cl}$  с  $\text{AlEtCl}_2$ , либо  $\text{AlEt}_3$  с  $\text{AlCl}_3$ :



В настоящее время механизм самоионизации МКЛ с образованием ионной пары получил широкое распространение. Однако константа равновесия такой реакции



как можно предполагать, значительно ниже, чем в случае взаимодействия МКЛ с подходящим донором катионов, например



поскольку в последнем случае образуется более стабильный ион карбения. Поэтому для того, чтобы осуществилось прямое инициирование, необходимо создать условия, которые гарантировали бы полное отсутствие примесей катионогенов в изучаемой системе. Только в этом случае в роли инициаторов могут выступать сами МКЛ.

Тем не менее полимеризация очень активных мономеров, инициированная путем самоионизации МКЛ, вполне возможна. Одним из таких мономеров является N-винилкарбазол (ВК), очень легко полимеризующийся по катионному механизму. Показано, что скорость роста цепи при катионной полимеризации ВК под действием стабильных органических катионов более чем в 100 раз выше аналогичной величины для простых виниловых эфиров.

При исследовании кинетики процесса полимеризации ВК в растворе толуола под действием тетрахлорида титана термометрическим

методом найдено, что процесс полимеризации начинается с образования комплексного соединения ТХТ с 1–6 молекулами растворителя, образующими сольватную оболочку. Установлено, что образование комплекса сопровождается значительным тепловым эффектом, что отражается на регистрируемой кривой резким скачком температуры в начальный момент полимеризации. Поскольку в системе присутствует мономер – ВК, обладающий развитой системой  $\pi$ -электронов, то последний конкурирует с толуолом и частично вытесняет его из сольватной оболочки ТХТ. В результате пересольватации образуется новое комплексное соединение достаточно сложного состава, в котором винильная связь в мономере частично поляризована. Это облегчает последующий процесс раскрытия двойной связи и ведет к увеличению реакционной способности мономера.

Активная частичка образуется за счет дальнейшей поляризации винильной связи мономера в сольватной оболочке тетрахлорида титана, вплоть до присоединения последнего по двойной связи с образованием соответствующих ионов (прямое инициирование). В пользу прямого присоединения ТХТ к мономеру свидетельствуют данные рентгено-флуоресцентного анализа образцов полимера. На рисунке 5 приведена соответствующая рентгенограмма, из которой следует, что в полимере содержится небольшое количество хлорида титана в качестве концевых групп.

Наличие более медленной стадии, в течение которой концентрация активных центров может увеличиваться до стационарного состояния, обуславливает *S*-образный вид кинетических кривых. Наиболее вероятным механизмом полимеризации в изучаемой системе является рост цепи на контактных или сольватно-разделенных ионных парах, в пользу чего свидетельствует постоянство значений константы роста цепи в зависимости от начальной концентрации инициатора.

Инициирование полимеризации мономеров путем ионизации многокомпонентных кислот Льюиса можно иллюстрировать на примере олигомеризации дициклопентадиена под действием каталитической системы  $\text{TiCl}_4:\text{Et}_2\text{AlCl}$ . Под действием каталитической системы  $\text{AlEt}_2\text{Cl}:\text{TiCl}_4$ , как и в присутствии лишь одного  $\text{TiCl}_4$ , протекает процесс катионной полимеризации дициклопентадиена (ДЦПД). Несколько более низкое значение  $k_p$  по сравнению с полимеризацией ДЦПД в присутствии лишь одного  $\text{TiCl}_4$  можно объяснить присутствием в контактной паре менее жесткого комплексного противоиона на основе  $\text{AlEt}_2\text{Cl}$ .

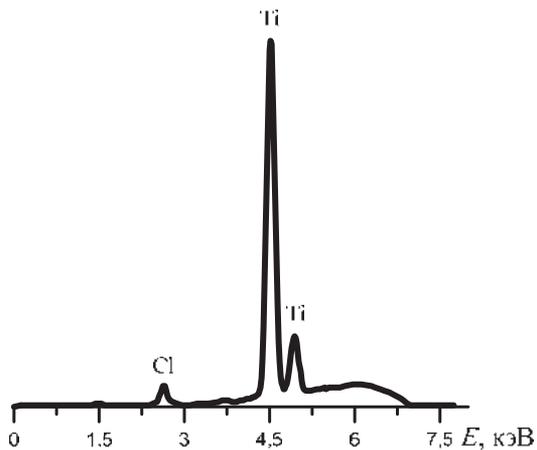
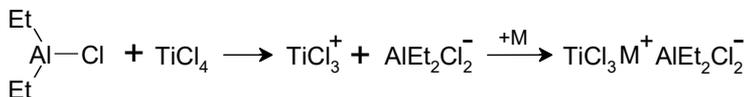


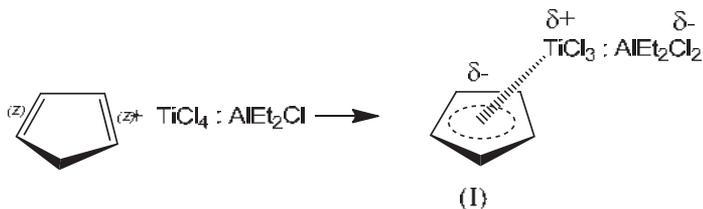
Рис. 5 – Рентгенофлуоресцентный спектр образца поливинилкарбазола, полученного под действием ТХТ в растворе толуола

В обоих случаях полимеризация дициклопентадиена протекает следующим образом.

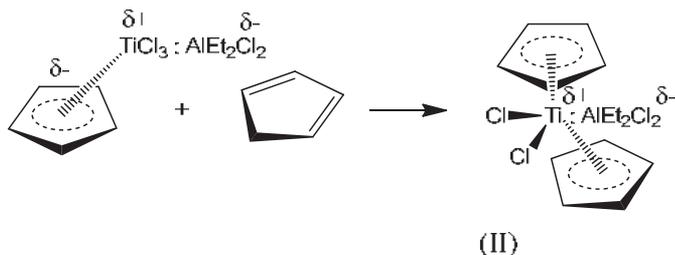
Вначале происходит образование активной частицы – сольватированной ионной пары, образующейся, например, в результате самоионизации кислот Льюиса:



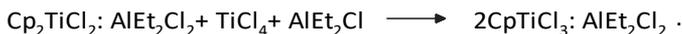
Альтернативно можно предположить образование  $\pi$ -комплекса (I) МКЛ с циклопентадиеном, присутствующим в системе в небольших количествах:



Далее происходит образование сэндвич-комплекса (II):

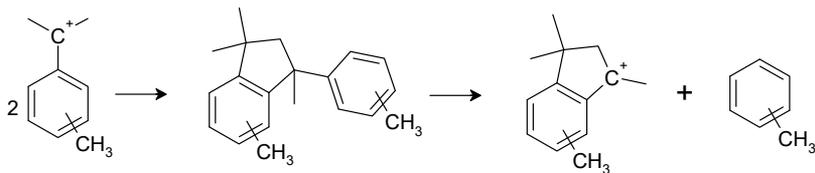


Сложное равновесие при иницировании может завершаться либо перегруппировкой π-комплекса в σ-комплекс и изомерный ион карбония, либо переходом сэндвич-комплекса в полусэндвич-комплекс (I):



Затем также следует перегруппировка π-комплекса в σ-комплекс и изомерный ион карбония. Далее рост цепи осуществляется по одной из двух неопределенных связей дициклопентадиена – норборненовой и циклопентеновой.

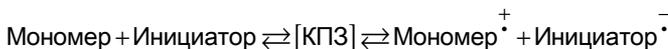
В случае иницирования олигомеризации винилтолуола  $\text{TiCl}_4$  активная частичка образуется за счет дальнейшей поляризации винильной связи мономера в сольватной оболочке ТХТ вплоть до присоединения последнего по двойной связи с образованием соответствующих ионов (прямое иницирование). Образующийся карбокатион превращается в димер индана и олигомерные продукты. При комнатной температуре в реакционной смеси в конечном итоге димер индана распадается на толуол и инданийный катион:



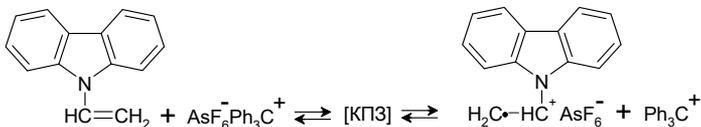
В дальнейшем протекает катионная олигомеризация винилтолуола. В случае использования каталитической системы  $\text{TiCl}_4 : \text{Et}_2\text{AlCl}$  в соотношении 1 : 1 олигомеризация винилтолуола протекает в сходных условиях и отличается наличием противоиона более сложного строения.

## Иницирование полимеризации путем переноса электрона

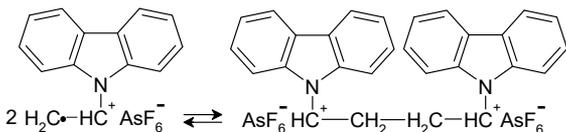
Особым случаем взаимодействия инициатора с мономером является иницирование полимеризации путем полного или частичного переноса электрона от мономера к инициатору. Этот процесс, как правило, сопровождается образованием промежуточных комплексов с переносом заряда (КПЗ):



Последняя схема, как наиболее универсальная, в настоящее время привлекает все большее внимание при изучении полимеризации полярных электронодонорных мономеров. Явление переноса заряда проявляется не только при иницировании полимеризации таких мономеров органическими акцепторами электронов, но также имеет место и при взаимодействии с типичными инициаторами катионной полимеризации, такими как кислоты Льюиса (в том числе и МКЛ) и стабильные органические катионы, которые выполняют функцию акцепторов по отношению к электронодонорным мономерам. Показано, что иницирование полимеризации N-винилкарбазола под действием  $\text{Ph}_3\text{C}^+\text{AsF}_6^-$  протекает через стадию образования катион-радикала по схеме:



Далее протекает образование дикатиона N-винилкарбазола, который и является ответственным за полимеризацию:



Поскольку МКЛ являются весьма сильными  $\nu$ -акцепторами, наиболее низкой молекулярной орбиталью которых является вакантная  $\nu$ -валентная орбиталь атома металла, можно предположить, что непосредственно процессу иницирования предшествует стадия переноса электрона от мономера на такую  $\nu$ -орбиталь МКЛ. Вопросу же о том, какая

именно орбиталь электронодонорного мономера поставляет свои электроны акцептору, до сих пор не уделялось должного внимания. Обычно считается, что в результате такого взаимодействия образуется  $\pi$ -комплекс. Однако данные, подтверждающие образование  $\pi$ -комплексов винильных мономеров с МКЛ практически отсутствуют, что связано, вероятно, с их быстрым переходом в  $\sigma$ -комплексы, ионные и ион-радикальные продукты.

Кинетику процесса полимеризации ВК в присутствии  $\text{Ph}_3\text{C}^+\text{AlEt}_2\text{Cl}_2^-$  в растворе  $\text{CHCl}_3$  при  $20^\circ\text{C}$  изучали с помощью установки метода остановленной струи (МОС) с регистрацией в ИК-области. В данном случае активным центром полимеризации является стабильный органический катион  $\text{Ph}_3\text{C}^+$ , который образуется после реакции эквивалентных количеств  $\text{Ph}_3\text{CCl}$  и  $\text{AlEt}_2\text{Cl}$ . Однако наличие противоиона  $\text{AlEt}_2\text{Cl}_2^-$ , который, в отличие от гексафторарсенатов, гексахлорантимонатов и им подобных неорганических противоионов с низкой нуклеофильностью, комплексно связывает органический катион, приводит к тому, что наиболее вероятным типом активных центров являются сольватно-разделенные ионные пары или даже комплекс между ВК и контактной ионной парой.

Первый порядок реакции относительно мономера наблюдался вплоть до полного израсходования последнего, что указывает на практически полное отсутствие реакций обрыва цепи. Более того, при добавлении новой порции мономера реакция продолжалась практически с той же скоростью, что указывает на наличие «живых цепей» в данной системе. В этом смысле поведение изучаемой системы совпадает с исследованной ранее системой ВК – ДЭАХ – хлороформ. Однако кинетические закономерности имеют некоторые отличия, что подразумевает несколько иной механизм образования активных центров. В результате проведенных кинетических исследований показано, что наиболее вероятным механизмом полимеризации в изучаемой системе  $\text{CHCl}_3 \dots \text{Ph}_3\text{C}^+\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2^- \dots \text{ВК}$  является рост цепи на контактных или сольватно-разделенных ионных парах, в пользу чего свидетельствует постоянство значений  $k_p$  в зависимости от начальной концентрации инициатора и близость ее значений к известным из литературы, относимым к росту цепи на ионных парах.

Для оценки реакционной способности ВК в катионной полимеризации была изучена кинетика его полимеризации в растворе под действием диэтилалюминийхлорида. Было показано, что на протекание ре-

акции большое влияние оказывает комплексообразование между мономером и инициатором. В частности это приводит к тому, что процесс полимеризации в целом лимитируется образованием активных частиц, которыми, как предполагается, являются дикатионы ВК. Доказательством образования донорно-акцепторных комплексов между ДЭАХ и ВК может служить появление новой полосы переноса заряда в электронном спектре продуктов их взаимодействия, приведенном на рисунке 6 (кривая 3).

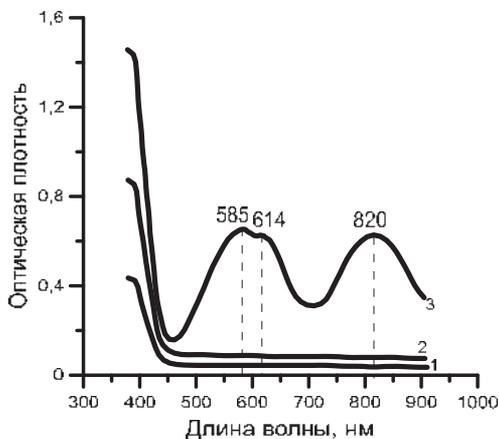


Рис. 6 – Спектры поглощения в видимой области растворов в хлороформе ВК (1), ДЭАХ (2) и ВК–ДЭАХ (3)

Из рисунка 6 видно, что в спектрах исходных ВК (кривая 1) или  $AlEt_2Cl$  (кривая 2) подобная полоса отсутствует, а сама наблюдаемая полоса переноса заряда (ППЗ) фактически состоит из двух полос с максимумами при  $\lambda = 584$  и  $614$  нм. Одна из них, по-видимому, связана с переходом на  $d$ -орбиталь  $AlEt_2Cl$   $\pi$ -электрона ВК, а другая – с переходом  $n$ -электрона. Полученные данные говорят о том, что при взаимодействии ВК с молекулой инициатора в начальной фазе происходит образование донорно-акцепторного комплекса средней силы со степенью переноса заряда от донора к акцептору 0,29 заряда электрона. Образующийся донорно-акцепторный комплекс между ВК и  $AlEt_2Cl$  имеет  $\lambda_{max} = 584$  и  $614$  нм, что близко к приводимому в литературе значению  $\lambda_{max}$  для комплекса ВК с тетрацианэтиленом, равному  $590$  нм. Взаимодействие между

ВК и  $\text{AlEt}_2\text{Cl}$  приводит к тому, что эффективный заряд на  $\beta$ -углеродном атоме винильной группы ВК значительно снижается, длина винильной связи увеличивается, а ее порядок уменьшается. Это в значительной степени облегчает последующий процесс образования активной частицы.

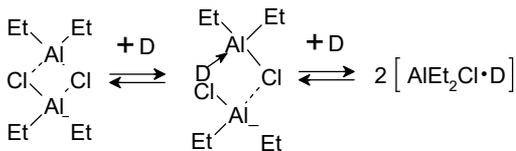
Таким процессом может быть образование катионрадикала ВК с последующим слиянием двух таких катионрадикалов в дикатион. Доказательством образования последнего в данном случае может служить появление в электронном спектре продуктов взаимодействия ВК и  $\text{AlEt}_2\text{Cl}$  полосы при  $\lambda_{\text{max}} = 820$  нм, относимой к длинноволновому максимуму поглощения дикатиона ВК (кривая 3 на рис. 6). Также зарегистрировано образование окрашенного интермедиата ( $\lambda_{\text{max}} = 840$  нм) при взаимодействии ДЭАХ с этилкарбазолом. Для катиона, образующегося в результате взаимодействия этилкарбазола с хлоридом мышьяка, приводится значение  $\lambda_{\text{max}} = 850$  нм, что хорошо согласуется с полученными нами значениями. В дальнейшем протекает полимеризация ВК по катионному механизму.

Во всех случаях реакция полимеризации ВК под действием ДЭАХ протекала до полного расходования мономера и сопровождалась образованием окрашенного интермедиата, окраска которого не исчезала и после полного расходования мономера. Более того, при добавлении новой порции мономера к реакционной среде полимеризация возобновлялась и также протекала до полного расходования мономера.

Такое протекание полимеризации указывает на отсутствие в системе реакций обрыва цепи. Это подтверждается тем, что при «разгерметизации» установки МОС (т. е. при контакте реакционной среды с влагой воздуха) окраска исчезала и реакция больше не возобновлялась при добавлении новой порции мономера. Однако прекращение роста молекулярной массы полимера при повторном добавлении мономера свидетельствует о протекании в системе реакций передачи цепи.

В ряде случаев вопрос о донорном центре в молекуле мономера требует специального исследования. Так, винильные соединения, содержащие в своем составе гетероатом (например, простые виниловые эфиры, N-винильные гетероциклические мономеры и т. д.), могут функционировать как  $n$ -, так и как  $\pi$ -доноры, представляя для межмолекулярной связи неподеленную электронную пару гетероатома или электроны наиболее высоколежащего  $\pi$ -уровня. Оказывается, это в значительной мере зависит от свойств акцептора электронов. При взаимодействии с более сильными акцепторами, такими как МКЛ металлов третьей группы

таблицы Менделеева, образуются достаточно прочные высокополярные  $\pi$ - $\nu$ -комплексы:



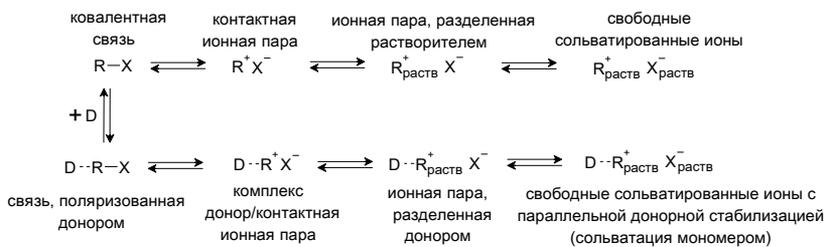
что, несомненно, будет влиять в первую очередь на процесс образования активных частиц в системе.

Таким образом, процесс генерации первичных катионов, особенно в случае полимеризации мономеров, содержащих в своем составе гетероатомы с неподеленной электронной парой, может протекать через ряд относительно медленных, равновесных стадий. Поэтому нередко образование активных центров становится лимитирующей стадией процесса полимеризации в целом, оказывая сильное влияние на все остальные стадии процесса.

### Влияние среды на процесс полимеризации

Известно, что влияние среды является одним из решающих факторов, от которого зависят константы скорости отдельных стадий ионной полимеризации. Можно выделить два эффекта влияния среды: изменение реакционной способности активных центров и стабилизация образующихся ионизированных частиц.

Скорости процесса и реакционная способность активных центров в различных средах будут определяться рядом факторов: влиянием полярности среды, сокаталитическим действием растворителей, специфической сольватацией, образованием комплексов с компонентами реакционной системы. Экспериментальные результаты показывают, что одним из главных факторов является полярность среды. Особенно заметна ее роль на стадии, предшествующей инициированию и росту полимерной цепи. Это не является неожиданностью, так как процессы, протекающие при этом, связаны с образованием промежуточных активных частиц: свободных ионов, контактных и сольватно-разделенных ионных пар, свободных ионов, а также других более сложных агрегатов:

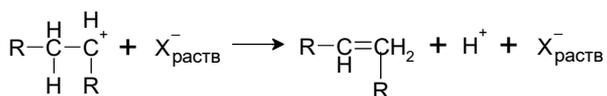


Большой дипольный момент ионных пар приводит к сильному их взаимодействию с полярными молекулами, в том числе и с молекулами полярных растворителей. Сольватно разделенные ионные пары существуют только в тех средах, в которых по крайней мере один из ионов в свободном состоянии координируется с молекулами растворителя. В случае слабо сольватирующих растворителей их функцию, в известной мере, могут выполнять мономеры, изменяющие диэлектрическую постоянную среды, или другие компоненты, непосредственно участвующие в полимеризации, что проявляется в изменении кинетического порядка реакции по этим компонентам. Это объясняется тем, что в средах, которые сами не могут обеспечить необходимой энергии сольватации, ионные пары стабилизируются наиболее полярными или поляризующимися молекулами из числа присутствующих в системе, т. е. мономером и инициатором, так что последние могут быть включены в кинетическое уравнение соответствующей реакции, хотя они и не принимают в ней непосредственного участия.

Существование свободных ионов в органических средах по причине их незначительной стабильности возможно только в следующих случаях:

- равновесие ионизации сдвинуто предпочтительно в сторону ковалентной связи, т. е. происходит быстрая обратная стабилизация зарядов;
- активные образования стабилизированы специфической сольватацией катионов и анионов соответствующими растворителями;
- нуклеофильность противоиона так сильно снижена акцепторами в растворителях с преобладающим акцепторным характером ( $H_2CCl_2$ , 1,2-дихлорэтан и т. д.), что не происходит обмена с катионом за исключением его электростатической компенсации.

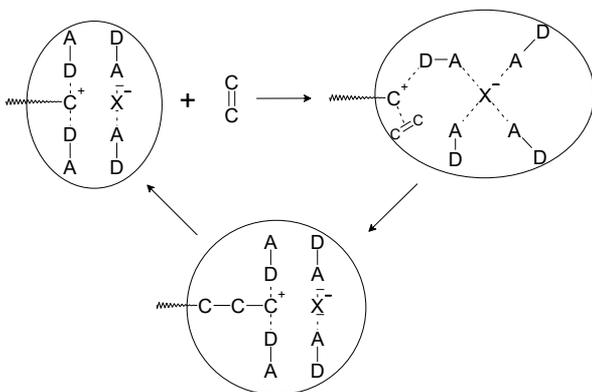
Последнее условие, которое соответствовало бы почти «голому» катиону, имеет место только при сильной внутримолекулярной стабилизации в результате делокализации заряда (обменное взаимодействие с ароматическими кольцами с высокой плотностью  $\pi$ -электронов, оксокарбониевыми кислотами, аллильными катионами), так как в противном случае индукционный эффект иона карбеня на соседние атомы углерода будет настолько сильным, что реакции изомеризации и отщепления, например,  $\beta$ -H-атомов пойдут быстрее, чем реакция роста цепи:



В таких жестких условиях мономер сам является самым сильным  $\pi$ -донором в реакционной системе, который может понизить высокую электрофильность иона карбеня. Поэтому в литературе указывается на особую роль сольватации мономером как на стабилизирующий фактор для активных частиц, помогающий осуществить им реакцию роста.

Очевидно, что ионные пары и свободные ионы могут иметь различную активность, причем обычно ионные пары значительно уступают в активности свободным ионам. Так, например, для полимеризации N-винилкарбазола в растворе  $\text{H}_2\text{CCl}_2$  под действием  $\text{Ph}_3\text{C}^+\text{SbCl}_6^-$  при  $20^\circ\text{C}$  константы скорости роста свободного иона и ионной пары соответственно равны  $6 \cdot 10^5$  и  $5 \cdot 10^4$  л·моль $^{-1}$ ·с $^{-1}$ . Согласно другим данным, соответствующие значения могут отличаться на несколько порядков. Это обусловлено более высокой эффективной плотностью заряда свободного катиона по сравнению с соответствующими ионными парами.

В реальных системах ситуация осложняется тем, что реакцию роста цепи можно представить как конкуренцию мономера, растворителя и противоиона вокруг электрофильного центра. Обменное взаимодействие разделенной растворителем ионной пары с мономером ведет к пересольватации ионной пары и ее расширению в направлении противоиона:



3

Обменное взаимодействие между противоионом и растущим ионом карбения может контролироваться зарядом и должно зависеть от эффективной электрофильности последнего.

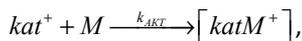
Согласно современным представлениям о механизме роста цепи в катионной полимеризации при высокой электрофильности катиона (алифатические винильные мономеры) и высокой нуклеофильности противоиона ( $\text{CF}_6^- \gg \text{Cl}^- \gg \text{Br}^- > \text{I}^-$ ) полимеризация не идет. Мономеры, образующие резонансно-стабилизированные катионы с невысокой электрофильностью (например, виниловые эфиры, N-винилкарбазол, диены, *l*-метоксистирил), могут с противоионами с низкой нуклеофильностью (например,  $\text{AsF}_6^-$ ,  $\text{SbCl}_6^-$ ) по меньшей мере при низких температурах полимеризоваться с относительно небольшим переносом цепи, причем можно считать, что рост идет преимущественно через свободные сольватированные ионы. В присутствии противоионов с относительно высокой нуклеофильностью (например,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{F}_3\text{CCO}_2^-$  и др.) эти мономеры также способны к полимеризации, причем, вероятно, общая структура раствора активного образования (ср. схему 3) настолько снижает потенциальную энергию, что по сравнению с переносом цепи на мономер преимущество получает вклинивание его в ионную пару.

### **Кинетика катионной полимеризации**

Многие вещества, присутствующие в реакционной системе даже в ничтожных количествах, могут выступать в роли сокатализаторов. Труднее всего контролировать и регулировать содержание влаги в системе,

трудно полностью очистить от влаги мономер и растворитель, в котором ведут полимеризацию.

Скорость возникновения активных центров, дающих начало росту цепей в результате взаимодействия ионов карбония с молекулами мономера

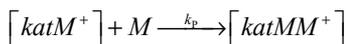


будет описываться уравнением

$$r_{\text{АКТ}} = k_{\text{АКТ}} \cdot [M] \cdot [kat^+],$$

где  $[kat^+]$  – концентрация ионов карбония или протонов, образовавшихся из катализатора или из продукта взаимодействия катализатора с сокатализатором;  $[M]$  – концентрация мономера;  $k_{\text{АКТ}}$  – константа скорости реакции.

Скорость роста цепи

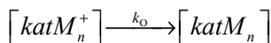


будет описываться уравнением

$$r_p = k_p \cdot [M] \cdot [katM_n^+],$$

где  $[katM_n^+]$  – концентрация растущих ионов карбония.

Мономолекулярный обрыв



будет происходить со скоростью

$$r_o = k_o \cdot [katM_n^+].$$

В стационарном состоянии (которое, по-видимому, не всегда достигается при катионной полимеризации) средний коэффициент полимеризации образующегося полимера будет равен

$$\bar{P} = \frac{r_p}{r_o} = \frac{r_p}{r_{\text{АКТ}}}.$$

После подстановки значений  $r_p$  и  $r_o$  получим

$$\bar{P} = \frac{k_p \cdot [M] \cdot [katM_n^+]}{k_o \cdot [katM_n^+]} = \frac{k_p}{k_o} \cdot [M].$$

То есть средний коэффициент полимеризации образующегося полимера прямо пропорционален концентрации мономера и не зависит от концентрации катализатора.

Суммарную скорость полимеризации можно приравнять к скорости роста, тогда

$$r_p = r = r_{\text{АКТ}} \cdot \bar{P}.$$

Подставив значения  $r_{\text{АКТ}}$  и  $\bar{P}$ , получим

$$r = k_{\text{АКТ}} \cdot [M] \cdot [kat^+] \cdot k' \cdot [M], \text{ где } k' = \frac{k_p}{k_o}.$$

Пусть  $k_{\text{АКТ}} \cdot k' = k$ , тогда

$$r = k \cdot [kat^+] \cdot [M]^2.$$

Так как концентрация ионов карбония или протонов прямо пропорциональна (а при 100%-й ионизации – равна) концентрации катализатора, то из полученного уравнения следует, что скорость катионной полимеризации прямо пропорциональна концентрации катализатора и квадрату концентрации мономера.

Для катионной полимеризации кинетическая ситуация характеризуется следующими четырьмя предельными случаями:

- быстрое инициирование без обрыва цепи;
- быстрое инициирование с обрывом цепи;
- медленное инициирование без обрыва цепи;
- медленное инициирование с обрывом цепи.

### **Быстрое инициирование без обрыва цепи**

В отсутствие реакций передачи цепи для скорости роста можно записать

$$r_p = k_p \cdot C_M \cdot C_K^*,$$

где  $C_M$  и  $C_K^*$  – концентрации мономера и активных частиц катализатора соответственно.

Если  $C_{K_0}$  – исходная концентрация катализатора, а  $\alpha$  – его доля, перешедшая в активные частицы, то  $C_K^* = \alpha \cdot C_{K_0}$ . Поэтому  $r_p = k_p \cdot \alpha \cdot C_{K_0} \cdot C_M$ , т. е. скорость расходования мономера пропорциональна начальной концентрации катализатора.

На скорость катионной полимеризации сильно влияют природа и концентрация растворителя, что связано как с влиянием последнего на величину  $\alpha$ , так и с участием в реакциях передачи цепи. В общем случае справедливо:

$$\frac{1}{P_n} = \frac{\alpha \cdot C_{K_0}}{n \cdot (C_{M_0} - C_M)} + K_M + K_S \cdot \frac{C_{S_0}}{(C_{M_0} - C_M)} \cdot \ln \frac{C_{M_0}}{C_M},$$

где  $K_M = \frac{k_M}{k_p}$ ;  $K_S = \frac{k_S}{k_p}$ ;  $k_p$ ,  $k_M$  и  $k_S$  – соответственно константы скорости роста цепи, передачи цепи на мономер и растворитель, а  $C_K$ ,  $C_M$ , и  $C_S$  – концентрации катализатора, мономера и растворителя.

### Быстрое инициирование с обрывом цепи

При мономолекулярном обрыве  $r_o = k_o \cdot C_K^*$ . Убыль активных частиц в результате реакции обрыва цепи составит  $C_K^* = \alpha \cdot C_{K_0} \cdot e^{-k_o \cdot \tau}$ . Тогда

$$r_p = k_p \cdot C_M \cdot \alpha \cdot C_{K_0} \cdot e^{-k_o \cdot \tau}$$

и

$$\ln \frac{C_{M_0}}{C_M} = \frac{k_p}{k_o} \cdot \alpha \cdot C_{K_0} \cdot (1 - e^{-k_o \cdot \tau}).$$

### Медленное инициирование без обрыва цепи

Концентрация активных частиц в этом случае пропорциональна начальной концентрации катализатора, а уравнение скорости роста цепи можно записать следующим образом:

$$r_p = k_p \cdot C_M \cdot f(C_{K_0}).$$

Для расчета среднечисловой степени полимеризации справедливо соотношения для случая быстрого инициирования.

### Медленное иницирование с обрывом цепи

В этом случае для расчета скорости обрыва цепи используют линейное уравнение вида:

$$r_o = k_o C_x.$$

Для высоких степеней превращения мономера расчеты скорости производят методом моментов, а для малых – на основе принципа стационарности:

$$r_p = k_H C_K C_M,$$

где  $k_H$  – наблюдаемая константа скорости полимеризации.

Среднечисловая степень полимеризации определяется из уравнения

$$\bar{P}_n = \frac{r_p}{r_o + \sum r_{II}}.$$

### 4.3. Анионная полимеризация

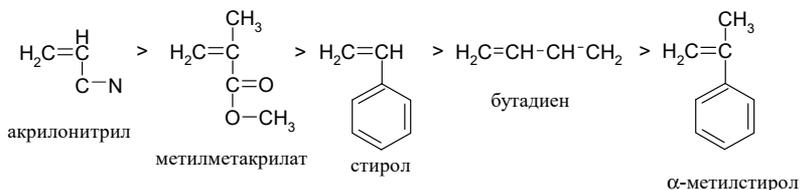
Катализаторами анионной полимеризации являются:

- щелочные металлы: Na, K, Li;
- амиды щелочных металлов (K и Na), алкоголяты;
- металлоорганические соединения (бутил-Li, например);
- органические соединения щелочно-земельных металлов и другие основания в широком смысле.

Анионная полимеризация возможна для большого числа разнообразных мономеров. Из ненасыщенных соединений наиболее легко полимеризуются мономеры с заместителями, понижающими плотность электронного облака у двойной связи:

$CH_2 = CH - X$ , где X:  $NO_2$ ,  $C \equiv N$ , COOR,  $CH=CH_2$ ,  $C_6H_5$  и т. д.

По относительной активности в реакции анионной полимеризации подобные мономеры можно расположить в ряд:

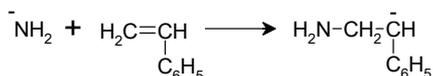


Кроме того, под действием катализаторов анионной полимеризации легко образуют полимеры карбонильные соединения, большой круг гетероциклических мономеров и др.

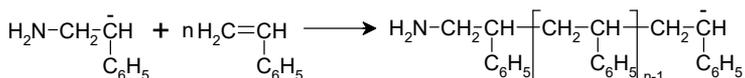
Наибольшее практическое значение имеет анионная полимеризация, протекающая под действием щелочных металлов, амидов щелочных металлов и алкилов щелочных металлов. В зависимости от полярности реакционной среды активными центрами анионной полимеризации являются свободные ионы или ионные пары.

Полимеризация стирола в жидком аммиаке при каталитическом воздействии амида калия может быть представлена схемой:

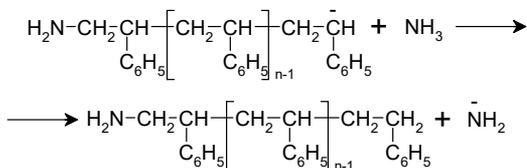
Инициирование



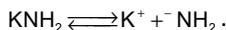
Рост цепи



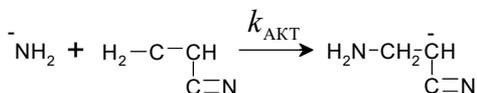
Обрыв цепи



Полимеризация акрилонитрила под действием амида калия в жидком аммиаке вызывается свободными ионами. Жидкий аммиак обладает высокой диэлектрической проницаемостью и сильной сольватирующей способностью, вследствие чего амид калия полностью диссоциирует на ионы:



Образование карбаниона происходит при взаимодействии амидного иона с молекулой мономера

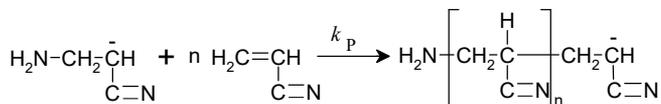


Скорость образования активных центров будет описываться уравнением

$$r_{\text{АКТ}} = k_{\text{АКТ}} \cdot [M] \cdot [An^-],$$

где  $[An^-]$  – концентрация анионов  $^-NH_2$ ;  $[M]$  – концентрация мономера.

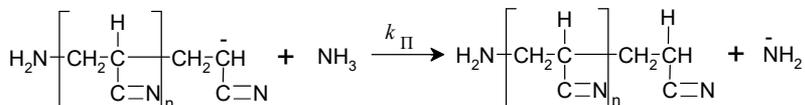
Рост полимерной цепи протекает по схеме



Скорость полимеризации описывается уравнением

$$r_P = k_P \cdot k_{\text{И}} \cdot k_{\text{II}}^{-1} \cdot [C] \cdot [M]^2 \cdot [^-NH_3]^{-1}.$$

Обрыв цепи происходит путем взаимодействия карбаниона с молекулой аммиака и регенерацией амидного иона, т. е. практически происходит реакция передачи цепи



Скорость этого процесса описывается уравнением

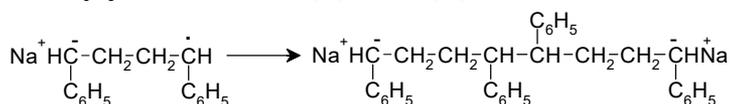
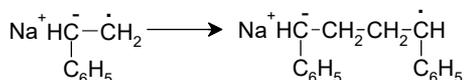
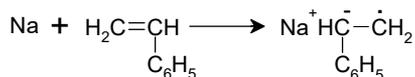
$$r_{\text{II}} = k_{\text{II}} \cdot [M^-] \cdot [NH_3] = k_{\text{И}} \cdot [C] \cdot [M] = r_{\text{И}},$$

где  $k_{\text{II}}$  – константа скорости реакции передачи;  $[NH_3]$  – концентрация аммиака.

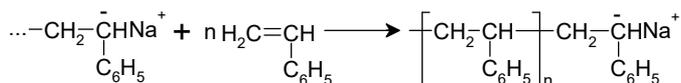
Средняя степень полимеризации  $\bar{P}$  определяется соотношением скорости роста и передачи цепи:

$$\bar{P} = \frac{r_P}{r_{\text{II}}} = \frac{k_P}{k_{\text{II}}} \cdot [M] \cdot [NH_3]^{-1} = k' \cdot [M] \cdot [NH_3]^{-1}.$$

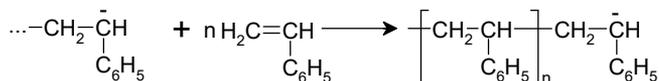
Полимеризация под действием щелочных металлов начинается с образования анион-радикала. При рекомбинации димерных анион-радикалов образуются дианионы, дающие начало росту цепи. Например, для стирола:



В неполярных средах (бензол, циклогексан) полимеризация стирола протекает на ионных парах:

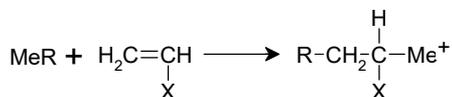


В полярных растворителях (тетрагидрофуран, гексаметилфосфамид) происходит сольватация противоиона и полимеризация протекает также с участием свободных анионов:

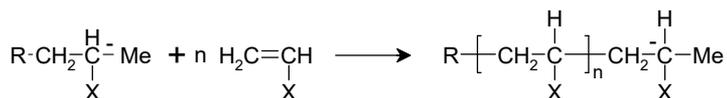


Свободные анионы обладают значительно большей реакционной способностью, и в их присутствии константа скорости реакции возрастает в 800 раз.

В случае применения в качестве катализаторов металлоорганических соединений (металлалкилов, например), образование карбаниона происходит по схеме



Рост цепи происходит, как описано выше,



где Me – металл (Li, Na, K).

Обрыв цепи является следствием взаимодействия с протонодонорными веществами (растворителями или примесями). В отсутствие примесей реакции обрыва не протекают, и образующиеся ионные пары могут существовать в течение длительного времени. Такие «живущие» полимеры могут быть использованы для возбуждения анионной полимеризации различных мономеров (стирол, бутадиен, изопрен, акрилонитрил), что позволяет легко получать двух- и трехблочные эластопласты, а также звездообразные, привитые и гребнеобразные полимеры.

При безобрывной анионной полимеризации средняя степень полимеризации определяется только соотношением концентраций мономера и катализатора (металлалкила, полимерного аниона)

$$\bar{P} = \frac{[M]}{[C]}.$$

Образующиеся полимеры имеют узкое молекулярно-массовое распределение, близкое к монодисперсному  $\left(\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} \cong 1\right)$ . Скорость такого процесса описывается уравнением

$$r_p = k_p \cdot [M] \cdot [PM^-],$$

где  $k_p$  – константа скорости роста цепи на полимерных анионах;  $[PM^-]$  – концентрация полимерных анионов;  $[M]$  – концентрация мономера.

#### 4.4. Ионно-координационная полимеризация

Обширный класс катализаторов полимеризации олефиновых и диеновых углеводородов, состоящих из галогенидов переходных металлов и органических соединений металлов II–III групп, получил название по имени их первооткрывателей *катализаторов Циглера – Натта*.

Типичными катализаторами Циглера – Натта являются двухкомпонентные комплексы, образующиеся при взаимодействии алкильных соединений алюминия (реже бериллия, магния, цинка) с галогенидами титана (реже ванадия, кобальта или других переходных металлов).

Особенностью катализаторов Циглера – Натта является высокая скорость полимеризации в мягких условиях с образованием полимеров стереорегулярной структуры. Применение этих катализаторов позволило:

- синтезировать высокомолекулярный полипропилен с заданной структурой (изотактической, синдиотактической или стереоблочной) (рис. 7);

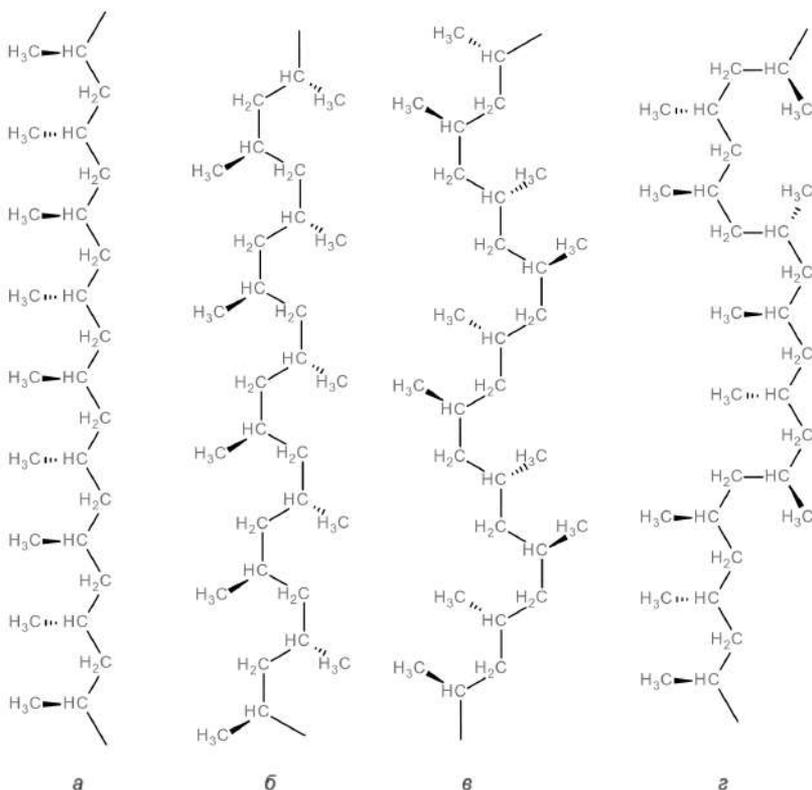


Рис. 7 – Структуры полипропилена:

а – изотактическая; б – синдиотактическая; в – стереоблочная; г – атактическая.

- получить полиэтилен линейной структуры, содержащий до 85% кристаллической фазы при значительной длине макромолекул. Такой полиэтилен (полиэтилен высокой плотности) обладает более высокой температурой плавления и лучшими физико-механическими показателями, чем полиэтилен низкой плотности, образующийся при радикальной полимеризации;
- открыло возможности регулировать микроструктуру полимеров, образующихся при полимеризации диеновых углеводородов, от преимущественного положения звеньев в 1,4-транс-положении до почти 100%-го содержания звеньев в 1,4-цис-положении. Так, при полимеризации изопрена на катализаторах Циглера – Натта получают в промышленности полимер (СКИ-3), по структуре и свойствам аналогичный натуральному каучуку.

Механизм действия катализаторов Циглера – Натта до сих пор является дискуссионным. Однако можно сделать три обобщения, достаточно экспериментально обоснованные и широко принятые в настоящее время:

- взаимодействие компонентов катализатора приводит к образованию алкильных производных переходных металлов, способных координировать молекулы мономера;
- координация молекулы мономера происходит около атома переходного металла катализатора с образованием координационной связи между ними;
- процесс полимеризации протекает путем внедрения координированной молекулы мономера по связи Me–C между переходным металлом и последним звеном растущей полимерной молекулы.

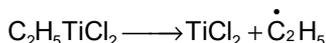
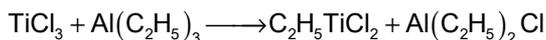
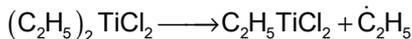
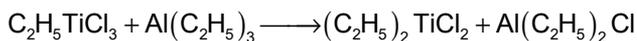
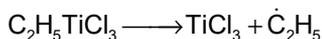
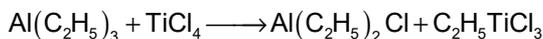
В настоящее время известно свыше 250 каталитических систем, пригодных для активации ионно-координационной полимеризации, однако в промышленности используют главным образом хлориды титана и алкилы алюминия.

Натта показал, что ни алкилгалогениды алюминия, ни алкилгалогениды титана в отдельности не являются катализаторами стереоспецифической полимеризации и что активный катализатор содержит алюминий, титан, галоген и алкильные группы. Восстановление  $TiCl_4$  до  $TiCl_3$  и частично до  $TiCl_2$  является обязательной стадией образования катализа-

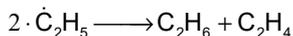
тора. Если вместо  $TiCl_4$  применять  $TiCl_3$ , уменьшается расход алюминийалкила на восстановление до  $TiCl_3$  и  $TiCl_3$  частично восстанавливается до  $TiCl_2$ .

Механизм стереоспецифической полимеризации, предложенный Натта с сотрудниками, сводится к следующему.

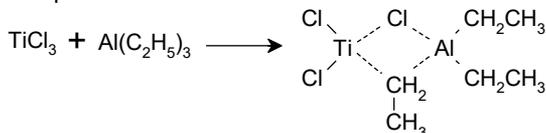
- 1) При взаимодействии четыреххлористого титана и металлалкила, например триэтилалюминия, происходит восстановление титана до трех- и двухвалентного через образование алкилтитанхлоридов, распадающихся с образованием этиловых радикалов

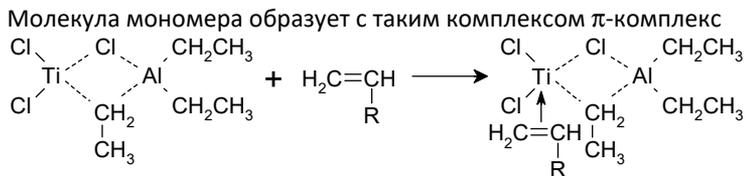


Этиловые радикалы диспропорционируют с образованием этана и этилена, который может полимеризоваться с образованием полиэтилена:

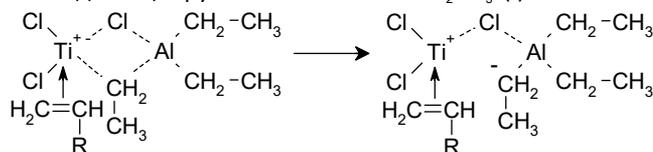


- 2) Переход  $TiCl_4$  в  $TiCl_3$  и  $TiCl_2$  облегчает хемосорбцию органических соединений сильно электроположительных металлов, обладающих малыми ионными радиусами (алюминий, бериллий, магний). Хемосорбция приводит к образованию электроно-недостаточных комплексов титана и другого металла. Такие комплексы содержат алкильные мостики, подобные мостикам в димерных алюминий- и бериллий-алкилах:

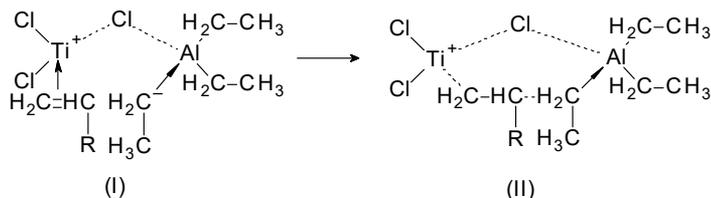




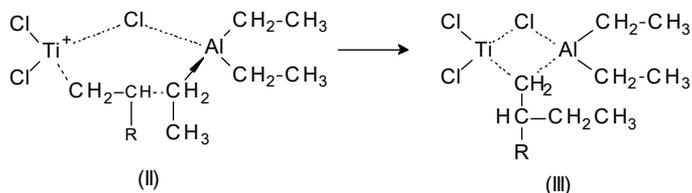
$\pi$ -комплекс диссоциирует по связи Ti---CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> (I)



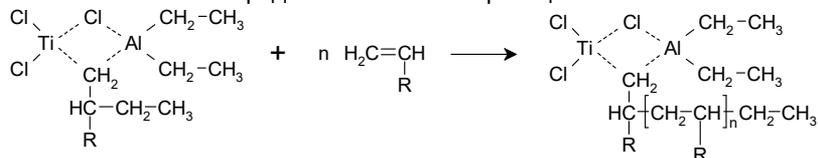
Затем происходит образование нового комплекса с участием мономера (II)



Далее комплекс II стабилизируется, переходя в форму III, способную к образованию  $\pi$ -комплекса с новой молекулой мономера и повторению описанного выше цикла превращений, приводящих к росту цепи:



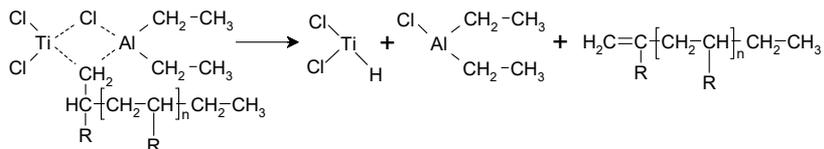
Полимерная цепь растет в результате присоединения молекул мономера к полимерной цепи с конца, который связан с катализатором, в отличие от ионной и радикальной полимеризации:



Молекулы мономера прежде, чем вступить в реакцию, должны занимать определенное пространственное положение, которое фиксируется после раскрытия двойной связи. Этим и объясняется стереорегулярность образующихся полимеров.

В приведенном механизме алюминийалкил участвует в процессе в качестве агента, алкилирующего титан, переносчика цепи, восстановителя разрушенных активных центров, перехватчика случайных примесей в реакционной среде.

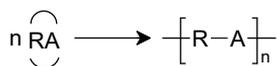
Стадии внедрения молекулы мономера предшествует ее координация на металле с образованием неустойчивого  $\pi$ -комплекса. Поэтому комплексные катализаторы получили название ионно-координационных. Обрыв цепи происходит в результате миграции атома водорода от  $\beta$ -атома углерода к металлу с образованием гидрида переходного металла и «мертвой» полимерной молекулы:



## Глава 5. Полимеризация циклических соединений

Многие циклические соединения способны полимеризоваться с образованием линейных полимеров. В отличие от полимеризации ненасыщенных соединений, при полимеризации циклических соединений не происходит изменения электронной структуры связей и не изменяется их число в полимеризующейся системе. Основное звено линейного полимера, образовавшегося в результате полимеризации циклического соединения, содержит те же связи, что и исходное вещество.

Процесс полимеризации циклических соединений схематически можно изобразить следующим образом:



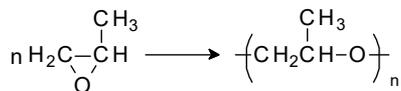
где R – углеводородный радикал; A – атом или группа атомов, замыкающая радикал R в цепи. В линейном полимере эта группа связывает радикалы в линейную макромолекулу. Примером таких замыкающих атомов

и групп являются: амидная  $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—C—N—} \\ | \\ \text{H} \end{array}$ , сложноэфирная  $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—C—O—} \end{array}$ , иминная  $\begin{array}{c} \text{—N—} \\ | \\ \text{H} \end{array}$ , дисульфидная  $\text{—S—S—}$ , кислород  $\text{—O—}$ , сера  $\text{—S—}$  и др.

Число циклических соединений, способных полимеризоваться, достаточно велико. К числу таких соединений относятся

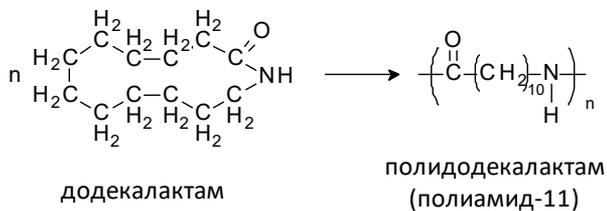
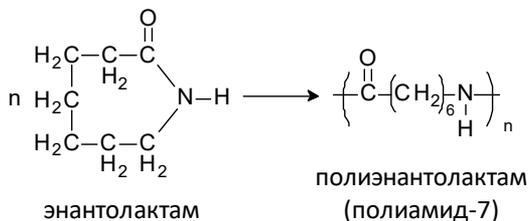
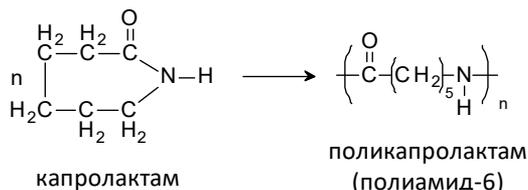
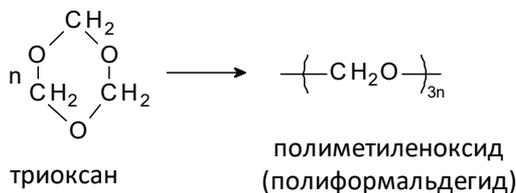
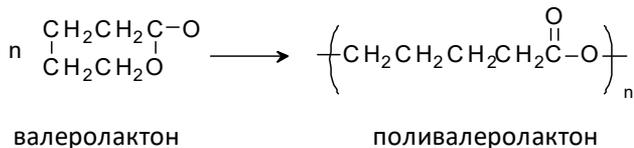
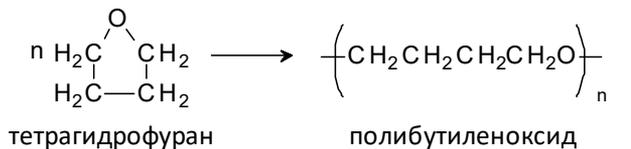


оксид этилена                      полиэтиленоксид



оксид пропилена                      полипропиленоксид

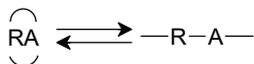




Наибольший практический интерес представляют полиамиды, получаемые полимеризацией циклических лактамов и полиалкиленоксиды, получаемые полимеризацией кислородсодержащих циклов.

Возможность образования полимеров из циклических мономеров определяется термодинамической и кинетической устойчивостью цикла.

В случае полимеризации капролактама всегда образуется смесь полимера и мономера, состав которой постоянен для принятых условий реакции. Такая же картина наблюдается при полимеризации некоторых других гетероциклов, содержащих 5...7 атомов в цикле. В этих условиях справедливо равенство



В других случаях равновесие полностью сдвинуто или в сторону образования полимера, или в сторону сохранения циклического строения. К циклическим соединениям, полностью превращающимся в полимер, относятся трехчленные и четырехчленные циклы и циклы, содержащие 8 и более атомов в цикле. Большинство гетероциклов, содержащих 5...7 атомов в цикле, при полимеризации образуют равновесную смесь исходного вещества и полимера.

Термодинамическая возможность полимеризации циклических соединений определяется уменьшением свободной энергии в результате полимеризации. Изменение свободной энергии выражается уравнением

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S,$$

где  $\Delta G$  – молярное изменение свободной энергии системы;  $\Delta H$  – молярное изменение энтальпии системы, равно тепловому эффекту реакции с обратным знаком;  $\Delta S$  – молярное изменение энтропии.

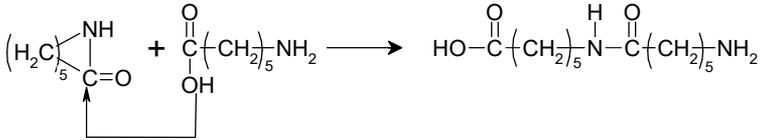
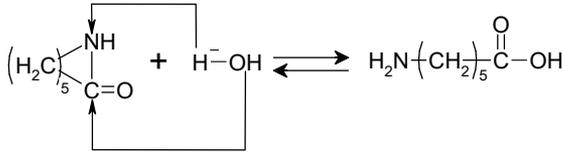
Энтальпия циклического соединения с напряженным циклом больше энтальпии основного звена линейного полимера, поэтому полимеризация такого циклического соединения будет протекать с положительным тепловым эффектом; в этом случае  $\Delta H < 0$ . Следовательно, напряженность цикла способствует реакции полимеризации циклических соединений. При превращении циклического соединения в линейный полимер новых связей не возникает, число их не изменяется, поэтому энтальпия циклического соединения с ненапряженным циклом не должна отличаться от энтальпии основного звена линейного полимера,

т. е. в этом случае  $\Delta H = 0$ . Так как изменение энтальпии равно тепловому эффекту реакции с обратным знаком, то тепловой эффект реакции полимеризации может служить мерой напряженности цикла в циклическом соединении.

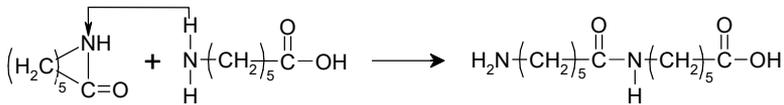
Способность циклического соединения к полимеризации определяется напряженностью и изменением энтропии при переходе от цикла к основному звену полимера. Полимеризация циклических соединений с напряженными циклами, построенными из 3...4 атомов, протекает в основном за счет уменьшения энтальпии. Полимеризация соединений, цикл которых включает от 7 до 12 атомов, также сопровождается уменьшением энтальпии. В случае циклических соединений с ненапряженными или слабонапряженными циклами полимеризации возможна только вследствие уменьшения энтропии, поскольку изменение энтальпии при полимеризации таких соединений равно или близко к нулю.

Изменение свободной энергии системы зависит от природы цикла. В случае лактонов минимальное изменение свободной энергии при переходе от пятичленного цикла к линейной структуре:  $\gamma$ -бутиролактон не полимеризуется, а  $\delta$ -валеролактон полимеризуется самопроизвольно. При характеристике устойчивости циклов следует различать термодинамическую и кинетическую устойчивость. Термодинамическая устойчивость циклов, как уже сказано выше, характеризуется термодинамическими функциями циклического соединения и линейного полимера.

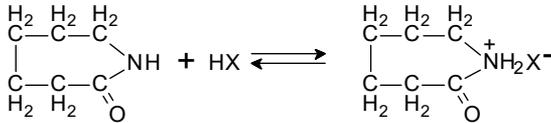
Кинетическая устойчивость циклического соединения характеризуется подвижностью связей в ней в условиях реакции. Термодинамически неустойчивые циклы могут быть кинетически устойчивыми в условиях реакции, и полимеризация происходить не будет. Так, абсолютно чистый и сухой  $\varepsilon$ -капролактан не полимеризуется при нагревании в течение 200 ч при 200°C, однако в присутствии активаторов – веществ, действующих на «слабое звено» цикла (обычно на связь «углерод–гетероатом»),  $\varepsilon$ -капролактан легко образует полимер. Такими активаторами являются вода, кислоты, щелочные металлы и другие соединения. В зависимости от природы активатора механизм полимеризации циклических соединений может быть как катионным, так и анионным и даже, как в случае активации полимеризации капролактама водой, реакция может протекать по механизму поликонденсации. В случае гидролитической полимеризации капролактама это выглядит следующим образом:



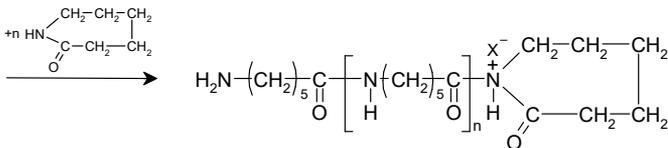
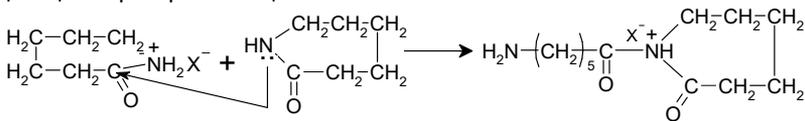
или



При активации полимеризации капролактама протонными кислотами или кислотами Льюиса процесс протекает по катионному механизму:

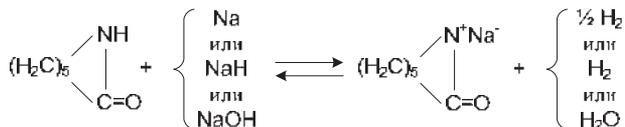


Рост цепи осуществляется путем атаки атома азота молекулы циклического мономера карбонильной группы активного центра, сопровождающейся раскрытием цикла:

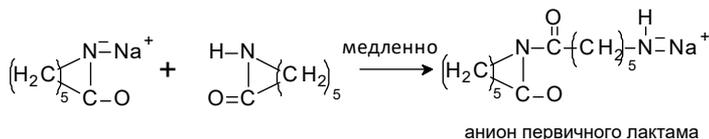


В присутствии едкого натра, соды, щелочных металлов, гидридов щелочных металлов полимеризация капролактама протекает с большой скоростью по анионному механизму.

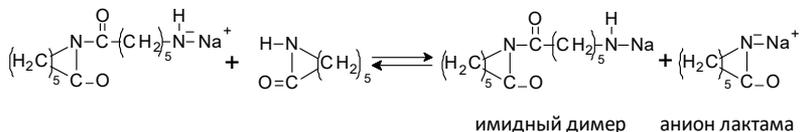
При взаимодействии катализатора с капролактамом происходит активация последнего с образованием аниона циклического лактама:



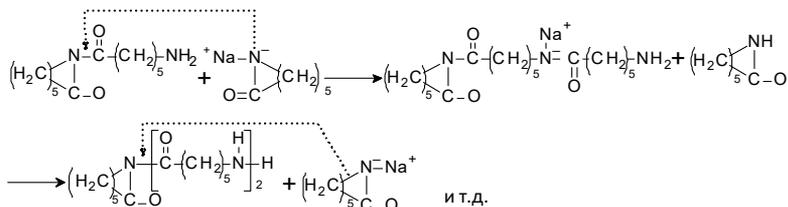
Анион лактама стабилизирован за счет сопряжения с карбонильной связью. Поэтому анион лактама медленно взаимодействует с молекулой капролактама:



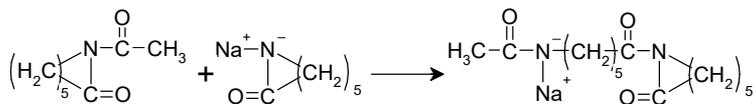
Анион первичного лактама очень реакционноспособен, он очень быстро взаимодействует с капролактамом и стабилизируется в виде имидного димера. Одновременно молекула капролактама активизируется, образуя анион лактама:



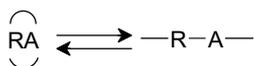
С появлением имидного димера начинается рост полимерной цепи. Имидный димер является иницирующей частицей, так как имидная связь в нем недостаточно электрооакцепторна, а потому малоактивна по отношению к нуклеофильному аниону лактама:



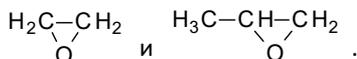
Чередование реакций присоединения и регенерации мономерного аниона приводит к образованию высокомолекулярного поликапроамида. Добавление катализатора – N-ацетилкапролактама позволяет исключить индукционный период (период до появления имидного димера) и тем самым ускорить процесс образования полимера:



Далее полимеризация протекает, как показано выше. Присоединение мономера к растущему полимеру происходит до тех пор, пока не установится равновесие



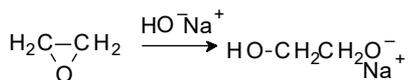
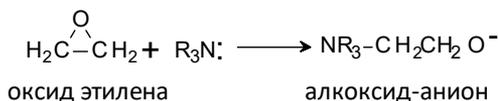
Простейшими циклическими соединениями, содержащими кислород в цикле, являются оксиды олефинов – оксид этилена и оксид пропилена:



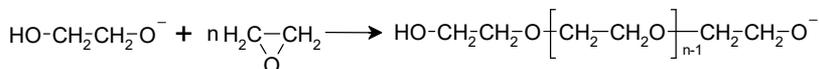
Трехчленные циклы являются очень напряженными, поэтому равновесие полимеризации таких соединений полностью сдвинуто в сторону линейной структуры. Главными причинами высокой реакционной способности  $\alpha$ -окисных соединений является искажение валентных углов при замыкании оксидного цикла, а также способность атома кислорода в цикле переходить в возбужденное «оксониевое» состояние в результате донорных свойств.

Полимеризация  $\alpha$ -окисей протекает по ионному механизму и может быть ускорена катализаторами как основного, так и кислотного характера. При этом процессы полимеризации будут протекать соответственно по анионному или катионному механизму.

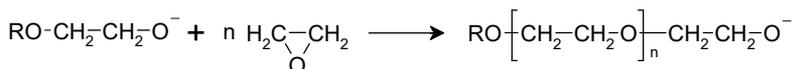
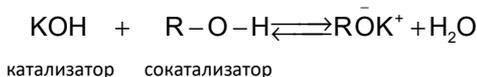
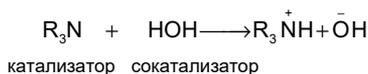
Анионная полимеризация осуществляется в присутствии минеральных или органических оснований:



Алкид-анион далее атакует молекулы оксида этилена, вызывая раскрытие цикла и образование линейной полимерной цепи:

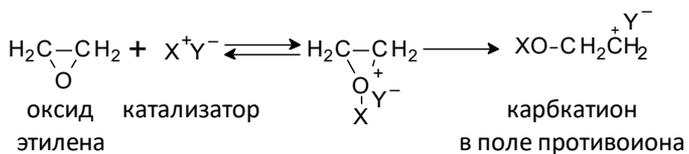


При этом возможно добавление в качестве сокатализаторов в реакционную массу воды, спиртов:

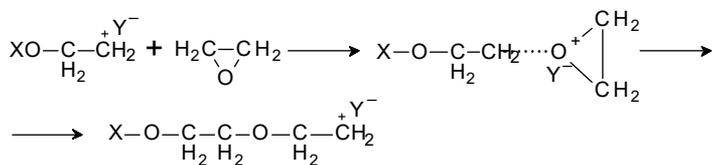


Полимеры, получаемые в присутствии основных катализаторов, представляют собой полиоксиалкиленгликоли, и в зависимости от условий проведения процесса и реакционной способности алкиленоксида могут иметь различные молекулярные массы вплоть до 60 000.

Катионную полимеризацию алкиленоксидов можно ускорить протонными кислотами или кислотами Льюиса. Например,



Карбокатион далее атакует молекулу мономера, раскрывает  $\alpha$ -оксидный цикл и образует линейный полимер:



При этом возможно получение полимеров с молекулярной массой от 50 000 до 10 000 000 и со степенью кристалличности до 95%.

## Глава 6. Сополимеризация

---

---

### 6.1. Общие закономерности сополимеризации

Сополимеризацией называется процесс совместной полимеризации двух или большего числа мономеров, при котором в образовании полимерной цепи принимают участие все исходные мономеры, т. е. макромолекула включает основные звенья, отвечающие всем исходным мономерам. Количественное соотношение основных звеньев в продукте сополимеризации (сополимере), как правило, не равно количественному соотношению в исходной смеси.

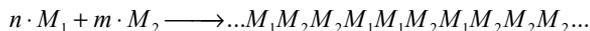
Состав сополимера определяется реакционными способностями мономеров и радикалов или ионов, образующихся при присоединении молекул мономеров к растущим полимерным цепям.

Сополимеризация, так же как и полимеризация, может происходить по радикальному или ионному механизмам.

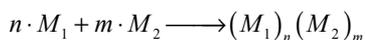
Процессы радикальной сополимеризации имеют большое практическое значение. Например, многие синтетические каучуки получают радикальной сополимеризацией. Сополимеры стирола и дивинилбензола являются основными исходными продуктами для получения различных ионообменных высокомолекулярных материалов. Сополимеры различных непредельных мономеров широко используются в виде пластмасс, волокон, клеев, пленкообразующих материалов.

Для сознательного управления процессом сополимеризации необходимо знать относительную активность мономеров по отношению к растущим радикалам, т. е. константы сополимеризации.

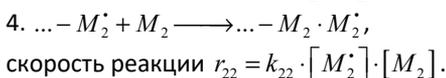
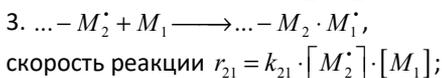
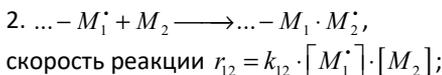
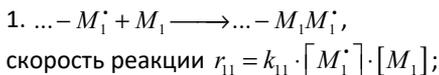
Чаще всего для получения сополимеров используется статистическая радикальная сополимеризация двух мономеров, в результате которой получаются сополимеры с неупорядоченным расположением основных звеньев вдоль полимерной цепи:



или в общем виде



При сополимеризации двух мономеров  $M_1$  и  $M_2$  инициирование цепи и ее обрыв происходит так же, как и при радикальной полимеризации. Рост цепи происходит в результате следующих элементарных реакций:



Скорость расходования мономеров  $M_1$  и  $M_2$  в ходе сополимеризации определяется уравнениями:

$$-\frac{d[M_1]}{dt} = r_{11} + r_{21} = k_{11} \cdot [M_1^{\cdot}] \cdot [M_1] + k_{21} \cdot [M_2^{\cdot}] \cdot [M_1];$$

$$-\frac{d[M_2]}{dt} = r_{12} + r_{22} = k_{12} \cdot [M_1^{\cdot}] \cdot [M_2] + k_{22} \cdot [M_2^{\cdot}] \cdot [M_2].$$

Отношение скоростей расходования мономеров  $M_1$  и  $M_2$ :

$$-\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{k_{11} \cdot [M_1^{\cdot}] \cdot [M_1] + k_{21} \cdot [M_2^{\cdot}] \cdot [M_1]}{k_{12} \cdot [M_1^{\cdot}] \cdot [M_2] + k_{22} \cdot [M_2^{\cdot}] \cdot [M_2]}.$$

Концентрации полимерных радикалов  $M_1^{\cdot}$  и  $M_2^{\cdot}$  в стационарном состоянии в небольшом интервале времени являются практически постоянными, поэтому скорости их расходования и регенерации в реакции образования сополимеров будут равны друг другу.

Для  $M_1^{\cdot}$  это можно записать так:

$$k_{21} \cdot [M_1^{\cdot}] \cdot [M_2] = k_{21} \cdot [M_2^{\cdot}] \cdot [M_1].$$

Реакции  $\dots - M_1^{\cdot} + M_1 = \dots - M_1 \cdot M_1^{\cdot}$  и  $\dots - M_2^{\cdot} + M_2 = \dots - M_2 \cdot M_2^{\cdot}$  не оказывают влияние на изменение концентрации полимерных радикалов  $M_1^{\cdot}$  и  $M_2^{\cdot}$ .

Преобразуем уравнение, описывающее отношение  $\frac{d[M_1]}{d[M_2]}$ :

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{\frac{k_{11} \cdot [M_1^\cdot] \cdot [M_1]}{k_{12} \cdot [M_1^\cdot] \cdot [M_2]} + \frac{k_{21} \cdot [M_2^\cdot] \cdot [M_1]}{k_{21} \cdot [M_2^\cdot] \cdot [M_1]}}{\frac{k_{12} \cdot [M_1^\cdot] \cdot [M_2]}{k_{12} \cdot [M_1^\cdot] \cdot [M_2]} + \frac{k_{22} \cdot [M_2^\cdot] \cdot [M_2]}{k_{21} \cdot [M_2^\cdot] \cdot [M_1]}} = \frac{\frac{k_{11} \cdot [M_1]}{k_{12} \cdot [M_2]} + 1}{1 + \frac{k_{22} \cdot [M_2]}{k_{21} \cdot [M_1]}}$$

Обозначим  $\frac{k_{11}}{k_{12}} = r_1$  и  $\frac{k_{22}}{k_{21}} = r_2$ , тогда  $\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{r_1 \cdot [M_1]/[M_2] + 1}{1 + r_2 \cdot [M_2]/[M_1]}$ .

Константы  $r_1$  и  $r_2$  называются относительными активностями или константами сополимеризации. Они показывают отношение констант скоростей реакций присоединения радикала к «своему» и «чужому» мономерам. После арифметических преобразований получаем выражение

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \cdot \frac{r_1 \cdot [M_1] + [M_2]}{r_2 \cdot [M_2] + [M_1]}, \quad (6)$$

где  $d[M_1]$  и  $d[M_2]$  – количества мономеров  $M_1$  и  $M_2$ , расходующихся на образование сополимера. Следовательно, соотношение  $\frac{d[M_1]}{d[M_2]}$  отвечает молярному соотношению основных звеньев мономеров  $M_1$  и  $M_2$  в сополимере  $m_1$  и  $m_2$  соответственно. Тогда при небольших степенях превращения, когда изменением концентрации мономеров можно пренебречь, примем

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{m_1}{m_2}.$$

Для малых степеней превращения мономеров в сополимер можно записать:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \cdot \frac{r_1 \cdot [M_1] + [M_2]}{r_2 \cdot [M_2] + [M_1]}. \quad (7)$$

Правая часть уравнения (6) выражает соотношение мономеров в сополимере.

На рисунке 8 графически показаны все возможные значения констант сополимеризации, выведенные по уравнению (6).

Кривая *a* соответствует положению, когда  $r_1 > 1$ , а  $r_2 < 1$ , т. е. реакционная способность мономера  $M_1$  по отношению к  $M_1^*$  и  $M_2^*$  выше, чем  $M_2$ . Сополимер обогащен звеньями мономера  $M_2$ . Кривая *z* характеризует противоположное положение. Кривая *b* соответствует случаю, когда реакция между разнородными радикалами и мономерами ( $M_2^* + M_1$  и  $M_1^* + M_2$ ) протекает легче, чем между однородными.

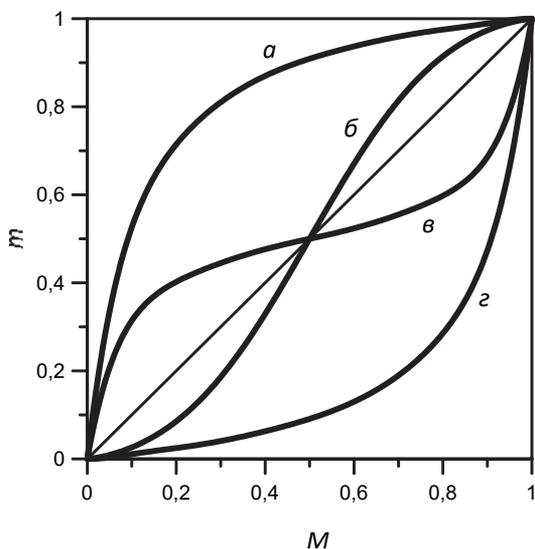


Рис. 8 – Кривые сополимеризации, соответствующие различным значениям констант сополимеризации:

*a* –  $r_1 = 10$  и  $r_2 = 0,1$ ; *б* –  $r_1 = r_2 = 7,4$ ;  
*в* –  $r_1 = r_2 = 0,135$ ; *z* –  $r_1 = 0,1$  и  $r_2 = 10$ .

Эта кривая пересекает биссектрису прямого угла в точке, соответствующей образованию азеотропной смеси (в точках пересечения кривых *b* и *v* с диагональю составы сополимеров отвечают составам исходных смесей мономеров). При значениях констант  $r_1 \ll 1$  и  $r_2 \ll 1$  происходит образование чередующегося сополимера (т. е. сополимера, в кото-

ром звенья мономера  $M_1$  чередуются со звеньями мономера  $M_2$ , образуя регулярную структуру). Сополимер обогащен тем компонентом, константа сополимеризации которого выше. Кривая  $\bar{b}$ , симметричная кривой  $\bar{v}$ , показывает, что реакция между однородными радикалами и мономерами ( $M_1^* + M_1$  и  $M_2^* + M_2$ ) протекает легче, чем между разнородными. В этом случае образуется смесь гомополимеров, или блоксополимер.

На практике радикальная сополимеризация наблюдается при условии  $r_1 \cdot r_2 \leq 1$  (при ионной сополимеризации обычно  $r_1 \cdot r_2 \geq 1$ ). Соотношения мономеров в исходной смеси и полученном сополимере, исходя из уравнения (6), будут равны только в случае  $\frac{r_1 \cdot [M_1] + [M_2]}{[M_1] + r_2 \cdot [M_2]} = 1$ , т. е. когда  $r_1 = r_2 = 1$  (другими словами, при удовлетворении условий азеотропности).

## 6.2. Методы определения констант сополимеризации

Начиная с 1944 г. разрабатывались различные методы для детального выяснения соотношения реакционных способностей мономеров  $r_1$  и  $r_2$  на основе уравнения (7), которые можно разделить на две основные категории: графические и аналитические.

### **Графические методы определения относительных констант совместной полимеризации**

Для определения  $r_1$  и  $r_2$  чаще всего используют графический метод в двух модификациях: пересечение прямых и приведение уравнения к линейному виду.

*Метод пересечения прямых Майо и Льюиса.* Дифференциальное уравнение (6) справедливо при всех степенях превращения до тех пор, пока в реакционной системе присутствуют оба мономера.

Интегрирование уравнения (6) приводит к выражению состава сополимера следующего вида:

$$r_2 = \frac{\ln \frac{[M_1^0]}{[M_2^0]} - \frac{1}{P} \cdot \ln \frac{1 - P \cdot \frac{[M_1]}{[M_2]}}{1 - P \cdot \frac{[M_1^0]}{[M_2^0]}}}{\ln \frac{[M_1^0]}{[M_2^0]} + \ln \frac{1 - P \cdot \frac{[M_1]}{[M_2]}}{1 - P \cdot \frac{[M_1^0]}{[M_2^0]}}},$$

где  $[M_1^0]$  и  $[M_2^0]$  – начальные концентрации мономеров;  $P = \frac{1-r_1}{1-r_2}$ ;  $[M_1]$  и  $[M_2]$  – концентрации мономеров в момент прекращения реакции (т. е. в момент, когда отбирается проба для анализа).

Сначала значения параметра  $P$  выбираются произвольно. Затем методом проб и ошибок величины  $P$  подбираются таким образом, чтобы при построении графической зависимости  $r_1$  от  $r_2$  значения последних находились в области пересечения прямых, построенных по результатам нескольких экспериментов (рис. 9). Чем большее число опытов проведено при различных соотношениях  $[M_1]/[M_2]$ , тем точнее найденные величины  $r_1$  и  $r_2$ .

Значения констант сополимеризации отвечают координатам геометрического центра многоугольника (рис. 9). Одновременно с величинами  $r_1$  и  $r_2$  оценивается ошибка определения этих констант.

Решая уравнение (7) относительно  $r_2$ , можно получить

$$r_2 = \frac{[M_1]}{[M_2]} \cdot \left[ \frac{m_2}{m_1} \cdot \left( 1 + \frac{[M_1]}{[M_2]} \cdot r_1 \right) - 1 \right].$$

Подставляя в это уравнение экспериментальные значения  $[M_1]$  и  $[M_2]$ ,  $m_1$  и  $m_2$ , строят прямую в координатах  $r_1 - r_2$ . Проводят не менее трех опытов при различном соотношении  $[M_1]:[M_2]$  и получают систему пересекающихся прямых аналогично случаю, рассмотренному выше (рис. 9).

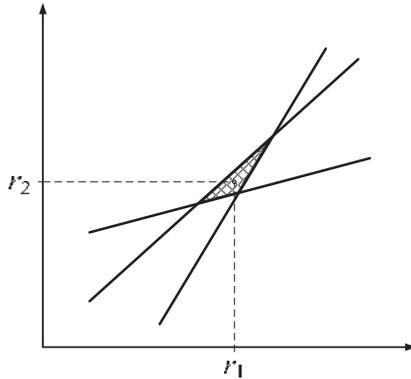


Рис. 9 – Определение относительных констант сополимеризации с помощью графического метода пересечения прямых Майо и Льюиса

Вследствие погрешностей опытов и погрешностей анализов (на основании которых определяют  $m_1$  и  $m_2$ ) эти прямые, как правило, не пересекаются в одной точке, а в месте их пересечения образуют многоугольник.

*Метод Файнемана и Росса.* Для определения  $r_1$  и  $r_2$  можно использовать метод линеаризации, предложенный Файнеманом и Россом.

Если уравнение (7) записать в виде

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

а числитель и знаменатель правой части равенства разделить на  $[M_1]$ , тогда:

$$\frac{m_1}{m_2} \cdot \frac{[M_2]}{[M_1]} = \frac{r_1 + [M_2]/[M_1]}{1 + r_2 \cdot [M_2]/[M_1]}.$$

Обозначив  $m_1/m_2 = f$ , а  $[M_1]/[M_2] = F$ , получим

$$\frac{f}{F} = \frac{r_1 + \frac{1}{F}}{1 + r_2 \cdot \frac{1}{F}}.$$

Преобразованием этого равенства получаем

$$\frac{F}{f} \cdot (f - 1) = \frac{F^2}{f} \cdot r_1 - r_2. \quad (8)$$

Это выражение известно как уравнение Файнемана и Росса, графическое решение которого дает одну прямую линию.

С помощью преобразований  $E = \frac{F^2}{f}$  и  $G = \frac{F}{f} \cdot (f - 1)$  Файнеман и Росс получили из выражения (8) два неэквивалентных соотношения:

$$G = r_1 \cdot E - r_2; \quad (9)$$

$$\frac{G}{E} = -r_2 \cdot \frac{1}{E} + r_1. \quad (10)$$

К недостаткам этого метода относится то, что значения констант, найденные по несимметричным уравнениям (9) и (10), отличаются иногда значительно. При решении уравнения (9) с большей точностью находится значение  $r_1$ , а при решении уравнения (10) – значение  $r_2$ .

Если результаты каждого опыта, для которого известны  $F$  и  $f$ , отложить в координатах  $\frac{F^2}{f} - \frac{F}{f} \cdot (f - 1)$ , то тангенс угла наклона прямой, построенной по результатам нескольких опытов, к оси абсцисс будет равен значению  $r_1$ , а на оси ординат прямая отсечет отрезок, равный величине  $r_2$ , взятой с обратным знаком.

Гипотетические кривые, построенные по уравнениям (9) и (10), представлены на рисунке 10.

Следует заметить, что метод Майо и Льюиса является более точным по сравнению с методом Файнемана и Росса, поскольку последний базируется на допущении  $\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{m_1}{m_2}$ , справедливом лишь на невысоких степенях конверсии.

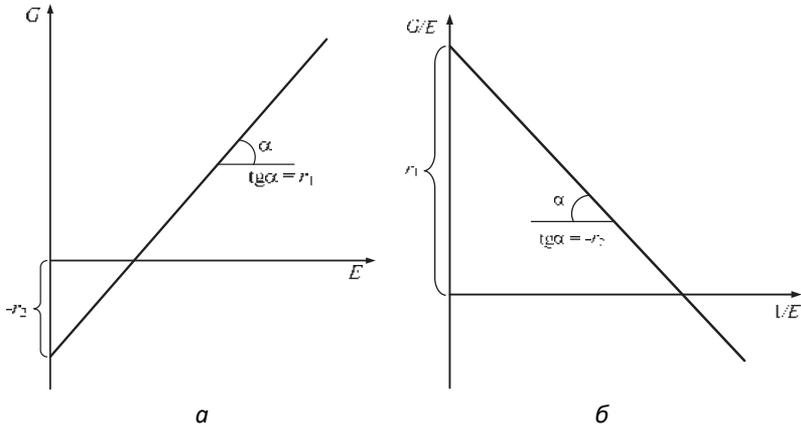


Рис. 10 – Определение  $r_1$  и  $r_2$  методом Файнмана и Росса:  
 а – по уравнению (9); б – по уравнению (10).

*Метод Келена и Тюдеша.* Келен и Тюдеш предложили новый способ линеаризации уравнения состава, учитывающий степень разброса экспериментальных данных с помощью фактора  $\alpha$ . Уравнение состава приведено ими к виду

$$\eta = r_1 \cdot \zeta - \frac{r_2}{\alpha} \cdot (1 - \zeta), \quad (11)$$

где  $\eta = \frac{G}{\alpha + E}$ ;  $\zeta = \frac{E}{\alpha + E}$ .

Параметр  $\alpha$  находится следующим образом: если  $E_{\min}$  и  $E_{\max}$  имеют различные знаки, то

$$\alpha = -\frac{E_{\min} + E_{\max}}{2}.$$

Если наименьшие и наибольшие значения  $E$  имеют одинаковые знаки, то

$$\alpha = \sqrt{E_{\min} \cdot E_{\max}},$$

а  $E_{\min}$  и  $E_{\max}$  – экстремальные значения величин  $E$  в ряду экспериментальных данных.

Зависимость  $\eta = f(\zeta)$  представлена на рисунке 11. Как видно из рисунка 11, зависимость  $\eta = f(\zeta)$  имеет вид прямой линии в интервале значений  $\zeta$  от 0 до 1 и показывает, что система может быть адекватно описана уравнением состава сополимера.

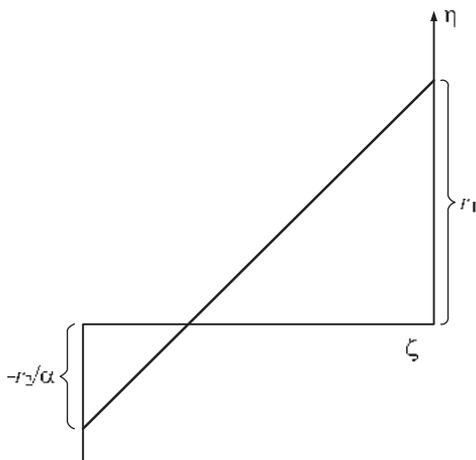


Рис. 11 – Определение относительных констант сополимеризации графическим методом Келена и Тюдеша

Из наклона зависимости  $\eta = f(\zeta)$  по уравнению (11) получают прямо значение  $r_1$  (в точке пересечения оси ординат при  $\zeta = 1$ ) и значение  $r_2/\alpha$  (в точке пересечения оси ординат при  $\zeta = 0$ ). Значения констант сополимеризации могут быть легко определены либо графически, либо вычислены методом наименьших квадратов.

Уравнение (11) дает важную информацию о механизме сополимеризации. Имеющиеся в наличии данные о сополимеризации можно отнести к трем случаям:

- системы, в которых механизм сополимеризации описывается обычным уравнением состава сополимера и для которых оправдано использование двухпараметровой модели. Для таких систем соблюдается прямолинейная зависимость  $\eta = f(\zeta)$ ;
- системы, в которых полное приближение к основному уравнению состава сополимера невозможно;

в) системы, в которых совсем неоправданно применение уравнения состава сополимера, основанное на двухпараметровой модели.

Для систем б) и в) не соблюдается прямолинейной зависимости  $\eta = f(\zeta)$ .

Келеном и Тюдешем предложен также вариант способа, позволяющий определять константы сополимеризации при глубоких степенях превращения. В этом случае необходимо вносить поправку на степень конверсии. Если обозначить  $Z_1 = \frac{[M_1]}{[M_1]_0}$  и  $Z_2 = \frac{[M_2]}{[M_2]_0}$ , тогда

$$E = \frac{m_1}{m_2} \cdot \left( \frac{\ln Z_2}{\ln Z_1} \right)^2, \quad G = \left( \frac{m_1}{m_2} - 1 \right) \cdot \left( \frac{\ln Z_2}{\ln Z_1} \right).$$

В этом варианте метод Келена и Тюдеша позволяет рассчитывать константы сополимеризации при проведении процесса до 50%-й конверсии.

*Метод Джоши.* Из уравнений (9) и (10) можно получить симметричные относительно  $r_1$  и  $r_2$  уравнения путем умножения уравнения (9) на величину  $\frac{f-1}{\sqrt{F}}$ , а уравнения (10) на  $\frac{F}{\sqrt{f}}$ :

$$\frac{f-1}{\sqrt{F}} = \frac{F}{\sqrt{f}} \cdot r_1 - \frac{\sqrt{f}}{F} \cdot r_2;$$

$$\frac{1-f}{\sqrt{f}} = \frac{\sqrt{f}}{F} \cdot r_1 - \frac{F}{\sqrt{f}} \cdot r_2.$$

Как видно, полученные уравнения представляют одно и то же выражение, которое, используя обозначения, введенные *Езриелевым, Брохиной и Роскиным*, можно записать:

$$\sqrt{k \cdot x} - \frac{1}{\sqrt{k \cdot x}} = r_1 \cdot \sqrt{x} - r_2 \cdot \sqrt{\frac{k}{x}}, \quad (12)$$

где  $k = \frac{m_1 \cdot M_2}{m_2 \cdot M_1}$  и  $x = \frac{M_1}{M_2}$ .

В отличие от уравнений (9) и (10) эта зависимость симметрична относительно  $r_1$  и  $r_2$  и при перемене местами индексов 1 и 2 уравнение сохраняет тот же вид. Этот метод позволяет определять константы сополимеризации при более высоких конверсиях – до 20%.

Уравнение (12) также удобно для вычисления констант сополимеризации методом наименьших квадратов. В последнем случае соответствующие уравнения имеют вид:

$$\begin{cases} r_1 \cdot A_1 - r_2 \cdot n = C_1 \\ -r_1 \cdot n + r_2 \cdot A_2 = C_2 \end{cases}$$

где  $A_1 = \sum_1^n \frac{x_i}{k_i}$ ,  $A_2 = \sum_1^n \frac{k_i}{x_i}$ ,  $C_1 = \sum_1^n \left( x_i - \frac{1}{k_i} \right)$ ,  $C_2 = \sum_1^n \left( \frac{1}{x_i} - k_i \right)$ , а  $n$  – число опытов. Тогда выражение для констант сополимеризации мономеров записывается как

$$r_1 = \frac{A_2 \cdot C_1 + n \cdot C_2}{A_1 \cdot A_2 - n^2} \text{ и } r_2 = \frac{A_1 \cdot C_2 + n \cdot C_1}{A_1 \cdot A_2 - n^2}.$$

Аналитический метод позволяет рассчитать среднеквадратичную ошибку определения констант сополимеризации  $\Delta_{r_1}^2 = \frac{\Delta^2 \cdot A_2}{A_1 \cdot A_2 - n^2}$  и

$\Delta_{r_2}^2 = \frac{\Delta^2 \cdot A_1}{A_1 \cdot A_2 - n^2}$ , где  $\Delta^2 = \frac{\sum_i^n \Delta_i^2}{n-1}$  дает среднеквадратичную ошибку

опыта, а  $\Delta_i^2 = \left( r_1 \cdot \sqrt{\frac{x_i}{k_i}} - r_2 \cdot \sqrt{\frac{k_i}{x_i}} - \sqrt{x_i \cdot k_i} + \frac{1}{\sqrt{x_i \cdot k_i}} \right)^2$ .

### **Аналитические методы определения относительных констант совместной полимеризации**

Для бинарного уравнения состава полимера (7) можно найти аналитическое решение. Если бы не было экспериментальных ошибок, то все линии на графике  $r_1 - r_2$  (рис. 4) пересекались бы в одной точке. Однако на практике создается условие, при котором координаты точки пересечения будут такими, что квадраты ее удаления по перпендикуляру от всех экспериментальных линий будут минимальными.

Таким образом, если экспериментальную линию представить уравнением  $r_2 = E \cdot r_1 + G$ , где  $E = \frac{F^2}{f}$ ;  $G = \frac{F}{f} \cdot (f - 1)$ ;  $F = \frac{[M_1]}{[M_2]}$  и  $f = \frac{m_1}{m_2}$ , то удаление  $\delta$  по перпендикуляру точки  $(r_1, r_2)$  от линии может быть представлено выражением

$$\delta^2 = \frac{(r_2 - E \cdot r_1 - G)^2}{1 + E^2}.$$

Для  $i$ -й линии  $r_2 = E_i \cdot r_1 + G_i$ , где  $i$  – номер эксперимента ( $i = 1, 2, \dots, n$ ), имеем

$$\sum_{i=1}^n (\delta)^2 = \sum_{i=1}^n \frac{(r_2 - E_i \cdot r_1 - G_i)^2}{1 + E_i^2}.$$

Дифференцируя  $\sum_{i=1}^n (\delta)^2$  по  $r_1$  и  $r_2$  и приравнявая дифференциалы из условия минимума  $\sum_{i=1}^n (\delta)^2$ , получаем следующие выражения:

$$\frac{\partial \sum_{i=1}^n (\delta)^2}{\partial r_1} = \sum_{i=1}^n \frac{-2 \cdot (r_2 - E_i \cdot r_1 - G_i) \cdot E_i}{1 + E_i^2} = 0;$$

$$\frac{\partial \sum_{i=1}^n (\delta)^2}{\partial r_2} = \sum_{i=1}^n \frac{-2 \cdot (r_2 - E_i \cdot r_1 - G_i)}{1 + E_i^2} = 0.$$

Следовательно:

$$r_2 \cdot \sum_{i=1}^n \frac{E_i}{1 + E_i^2} - r_1 \cdot \sum_{i=1}^n \frac{E_i^2}{1 + E_i^2} - \sum_{i=1}^n \frac{G_i \cdot E_i}{1 + E_i^2} = 0;$$

$$r_2 \cdot \sum_{i=1}^n \frac{1}{1 + E_i^2} - r_1 \cdot \sum_{i=1}^n \frac{E_i}{1 + E_i^2} - \sum_{i=1}^n \frac{G_i}{1 + E_i^2} = 0.$$

Далее эти уравнения решают относительно  $r_1$  и  $r_2$ :

$$r_1 = \frac{\sum_{i=1}^n \frac{1}{1+E_i^2} \cdot \sum_{i=1}^n \frac{G_i \cdot E_i}{1+E_i^2} - \sum_{i=1}^n \frac{E_i}{1+E_i^2} \cdot \sum_{i=1}^n \frac{G_i}{1+E_i^2}}{\left( \sum_{i=1}^n \frac{E_i}{1+E_i^2} \right)^2 - \sum_{i=1}^n \frac{E_i^2}{1+E_i^2} \cdot \sum_{i=1}^n \frac{1}{1+E_i^2}};$$

$$r_2 = \frac{\sum_{i=1}^n \frac{E_i}{1+E_i^2} \cdot \sum_{i=1}^n \frac{G_i \cdot E_i}{1+E_i^2} - \sum_{i=1}^n \frac{E_i^2}{1+E_i^2} \cdot \sum_{i=1}^n \frac{G_i}{1+E_i^2}}{\left( \sum_{i=1}^n \frac{E_i}{1+E_i^2} \right)^2 - \sum_{i=1}^n \frac{E_i^2}{1+E_i^2} \cdot \sum_{i=1}^n \frac{1}{1+E_i^2}}.$$

Кроме того, константы сополимеризации можно определить с использованием метода наименьших квадратов по уравнениям:

$$r_1 = \frac{n \cdot \sum_{i=1}^n E_i \cdot G_i - \sum_{i=1}^n E_i \cdot \sum_{i=1}^n G_i}{\left( \sum_{i=1}^n E_i \right)^2 - n \cdot \sum_{i=1}^n E_i^2};$$

$$r_1 = \frac{\sum_{i=1}^n E_i \cdot \sum_{i=1}^n E_i \cdot G_i - \sum_{i=1}^n E_i^2 \cdot \sum_{i=1}^n G_i}{\left( \sum_{i=1}^n E_i \right)^2 - n \cdot \sum_{i=1}^n E_i^2}.$$

Полученное выше уравнение (12) также удобно для вычисления  $r_1$  и  $r_2$  с использованием метода наименьших квадратов, при котором получаются следующие выражения:

$$r_1 = \frac{\sum_{i=1}^n \frac{k_i}{x_i} \cdot \sum_{i=1}^n \left( x_i - \frac{1}{k_i} \right) + n \cdot \sum_{i=1}^n \left( \frac{1}{x_i} - k_i \right)}{\sum_{i=1}^n \frac{x_i}{k_i} \cdot \sum_{i=1}^n \frac{k_i}{x_i} - n^2};$$

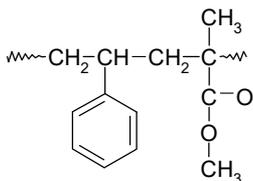
$$r_2 = \frac{\sum_{i=1}^n \frac{x_i}{k_i} \cdot \sum_{i=1}^n \left( \frac{1}{x_i} - k_i \right) + n \cdot \sum_{i=1}^n \left( x_i - \frac{1}{k_i} \right)}{\sum_{i=1}^n \frac{x_i}{k_i} \cdot \sum_{i=1}^n \frac{k_i}{x_i} - n^2},$$

где  $x_i$  и  $k_i$  – величины  $x$  и  $k$ , относящиеся к  $i$ -му эксперименту;  $n$  – число экспериментов.

Обработку экспериментальных данных методом наименьших квадратов обычно проводят с использованием ЭВМ.

### 6.3. Свойства сополимеров

Введение в основную цепь полимера звеньев, отличающихся по составу и строению, изменяет физические свойства полимера. Если новое основное звено содержит неполярные группы большого объема, то это обычно приводит к понижению температур стеклования и текучести, к уменьшению прочности при растяжении и увеличению разрывных удлинений, часто повышается прочность к ударным нагрузкам. В этом случае сополимеризация напоминает пластификацию полимеров с тем отличием, что пластифицирующие группы, например, сложноэфирные в сополимере стирола с метилметакрилатом

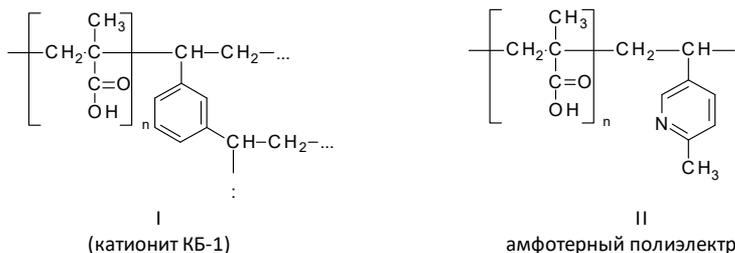


прочно связаны с полимерной цепью и не удаляются из сополимера при повышении температуры или при действии растворителя, как это имеет место при пластифицировании полимеров низкомолекулярными пластификаторами.

Сополимеры обычно обладают лучшей растворимостью, чем гомополимеры, что представляет практический интерес (например, при получении волокон, пленок и покрытий). Введение в полимер звеньев кислотного или основного характера улучшает сродство полимера к основным или кислотным красителям. Введение в полимер звеньев с сильно полярными группами (например, основных звеньев акрилонитрила в полибутадиен) заметно уменьшает способность полимера набухать в неполярных углеводородах. Введение полярных групп в полимер используют для улучшения адгезии полимера к подложке.

В случае упорядоченных (кристаллических) полимеров введение новых звеньев нарушает упорядоченность (если геометрические раз-

меры основных звеньев сильно различаются). Если различия в геометрических размерах основных звеньев нет или они малы, то упорядоченность сохраняется.



Большой интерес представляет синтез сополимеров с ионообменными свойствами. Например, при сополимеризации метакриловой или акриловой кислот с дивинилбензолом образуется сополимер сшитой структуры, содержащий слабокислотные ионогенные группы и способный к обмену катионов (I). При сополимеризации ненасыщенных кислот и ненасыщенных органических оснований образуются полиэлектролиты с амфотерными свойствами, т. е. способные к обмену как анионов, так и катионов. Например, сополимер метакриловой кислоты и 2-метил-5-винилпиридина (II).

Возможности сополимеризации очень широки, так как при сополимеризации можно варьировать не только химическое строение, но и их соотношение, а также условия сополимеризации, благодаря чему можно получать сополимеры с линейной цепью и сшитой структуры, с нерегулярным чередованием звеньев (статистические) и упорядоченным (блоксополимеры). Возможна также привитая сополимеризация. Процессы сополимеризации могут протекать по радикальному (чаще) и ионному механизмам.

Активность мономеров при ионной сополимеризации резко отличается от их активности при свободнорадикальной сополимеризации. Например, при сополимеризации эквимольной смеси стирола с метилметакрилатом по свободнорадикальному механизму образуется сополимер, содержащий примерно равное содержание звеньев исходных мономеров. При катионной сополимеризации этой же смеси образуется почти чистый полистирол, а при анионной – почти чистый полиметилметакрилат.

Если при радикальной сополимеризации  $r_1 \cdot r_2 \leq 1$ , то при ионной сополимеризации обычно  $r_1 \cdot r_2 \geq 1$ .

Труднее подобрать пары мономеров, которые бы хорошо реагировали друг с другом при ионной сополимеризации из-за большого различия в их активности. Этим объясняется меньшее применение ионной сополимеризации в промышленности. Примером таких процессов является ионная сополимеризация 98% изобутилена и 1,5...2% изопрена в производстве бутилкаучука, а также координационная сополимеризация этилена с пропиленом с целью получения каучуков СКЭП и СКЭПТ, а также блок- и статсополимеров для труб, пластиков, пленок.

В настоящее время определены константы сополимеризации для большого количества мономеров. В таблице 6 приведены значения констант сополимеризации для основных мономеров.

Таблица 6

Константы сополимеризации

Мономер (2)	$r_1$	$r_2$	$r_1 \cdot r_2$	Температура, °C
Стирол (мономер (1))				
Малеиновый ангидрид	0,04±0,01	0	–	80
Метакрилонитрил	0,30±0,10	0,16±0,06	0,05	60
Метилметакрилат	0,52±0,026	0,460±0,026	0,24	60
Метилакрилат	0,75±0,07	0,18±0,02	0,14	60
Бутадиен	0,78±0,01	1,39±0,03	1,08	60
Винилиденхлорид	1,85±0,05	0,085±0,010	0,16	60
Метилциннамат	1,9±0,2	0	–	60
Винилхлорид	17±3	0,02	0,34	60
Кроновая кислота	20	0	–	60
Винилацетат	55±10	0,01±0,01	–	60
Винилэтиловый эфир	90±20	0	–	60
Метилметакрилат (мономер (1))				
Бутадиен	0,25±0,03	0,75±0,05	0,19	90
Метакрилонитрил	0,67±0,10	0,65±0,06	0,43	60
Акрилонитрил	1,35±0,10	0,18±0,10	0,24	60
Винилиденхлорид	2,53±0,10	0,24±0,03	0,61	60
Малеиновый ангидрид	6,7±0,2	0,02	0,13	75
Винилхлорид	13	0	–	60
Метилвинилсульфон	14±2	0	–	60
Винилацетат	20±3	0,015±0,015	–	60

Продолжение табл. 6

Мономер (2)	$r_1$	$r_2$	$r_1 \cdot r_2$	Температура, °C
Винилацетат (мономер (1))				
Метакрилонитрил	0,01±0,01	12±2	0,24	70
Малеиновый ангидрид	0,055±0,015	0,003	0,00016	75
Акрилонитрил	0,060±0,13	4,05±0,3	0,25	60
Метилакрилат	0,1±0,1	9±2,5	–	60
Метилвинилсульфон	0,3±0,2	0,4±0,1	0,12	60
Винилхлорид	0,32±0,02	1,68±0,08	0,38	60
Этилвиниловый эфир	3,0±0,1	0	–	60
Акрилонитрил (мономер (1))				
Бутадиен	0,00±0,04	0,35±0,08	0,016	50
1,1-Дифенилэтилен	0,028±0,003	0	–	60
α-Метилстирол	0,06±0,02	0,1±0,02	0,006	75
Винилхлорид	3,28±0,06	0,02±0,02	0,13	60
Этилвиниловый эфир	5	0	–	60
Малеиновый ангидрид	6	0	–	60
Метилциннамат	6±2	0	–	60

## **Глава 7. Технические способы проведения процессов полимеризации**

---

---

### **7.1. Способы очистки мономеров**

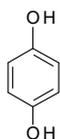
Процесс получения любого полимерного материала складывается из нескольких стадий, основными из которых являются:

- получение мономера (этилен, стирол, винилхлорид и др.);
- получение полимера (полиэтилен, полистирол, поливинилхлорид и др.);
- получение полимерного материала из полученного ранее полимера (пленка, волокно, пластмасса, клей, лак, пенопласт и др.).

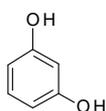
Техника предъявляет все более высокие требования к полимерным материалам и изделиям, а это, в свою очередь, требует высокой чистоты исходных мономеров, а также инициаторов полимеризации, регуляторов, эмульгаторов и других компонентов, необходимых для получения полимеров. Инициаторы, эмульгаторы, регуляторы легко могут быть очищены известными способами, так как объем их производства невелик. Важнее всего чистота мономера, так как она прежде всего отражается на скорости полимеризации. Скорость процесса в ряде случаев находится в прямой зависимости от чистоты исходных веществ. Незначительный процент примесей может ингибировать полимеризацию, а также может дезактивировать катализатор, и процесс полимеризации останавливается.

Загрязнения в мономере могут являться местом обрыва полимерной цепи, а потому присутствие примесей в мономере отразится на величине молекулярной массы полимера, а следовательно, и на всех других физических его свойствах. Примеси в мономере могут способствовать сшивке образующегося полимера, если они содержат тройные  $-C \equiv C-$  связи в своей структуре, а также две и более двойных связей  $-C = C-$ . Изменение структуры полимерной цепи неизбежно отразится на свойствах образующегося полимера. Очень важна чистота мономера при получении полимеров медицинского назначения, а также при получении полимеров с диэлектрическими свойствами, так как примеси могут являться местом пробоя.

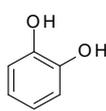
Технические условия для большинства мономеров требуют чистоты 99,9%, а иногда 99,99%. Современная техника не всегда обеспечивает получение мономера желаемой чистоты. Необходимость очистки мономеров усугубляется еще и тем обстоятельством, что большинство мономеров в процессе хранения и транспортировки склонны к самополимеризации и должны быть стабилизированы добавками ингибиторов в количестве от сотых долей процента до 1%. К числу таких ингибиторов относятся вещества, способные легко взаимодействовать со свободными радикалами. Типичными представителями ингибиторов являются ди- и трифункциональные фенолы



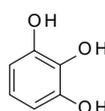
гидрохинон



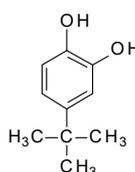
резорцин



пирокатехин

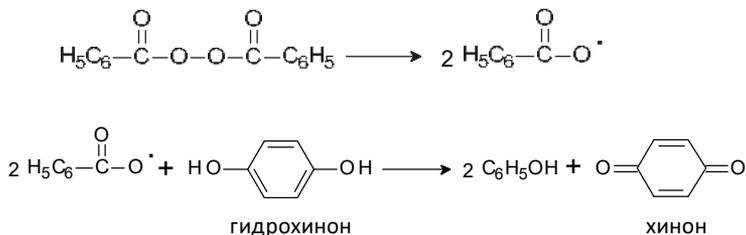


пирогаллол



n-третбутилпирокатехин

А также ароматические амины, соли меди, сера и др. Наиболее часто используют в технике ингибитор – гидрохинон, который дезактивирует активные радикалы:



Наличие ингибитора в мономере требует его удаления перед началом полимеризации, что достигается двумя способами:

- промывкой мономеров водными растворами щелочей;
- перегонкой под вакуумом.

Если в мономере не имеется других загрязнений, кроме стабилизатора (гидрохинона или n-трет-бутилпирокатехина), их можно удалить

промывкой щелочью без последующей перегонки. В этом случае мономер сначала промывают в делительной воронке несколько раз 5...10%-ным водным раствором щелочи до прекращения окрашивания щелочного раствора, затем для удаления щелочи его промывают дистиллированной водой до нейтральной реакции промывной воды. Промывная вода, поглощенная мономером, удаляется безводным серноокислым или хлористым кальцием. Мономеры, предназначенные для полимеризации в присутствии водных сред (в эмульсии или суспензии), не требуют глубокой осушки.

Вышеприведенный метод водно-щелочной экстракции ингибиторов из мономеров не позволяет удалить ингибиторы нефенольного ряда, т. е. неспособные при взаимодействии со щелочами образовывать растворимые в воде феноляты. Не удаляются из мономеров при щелочной промывке также другие химические примеси, мешающие полимеризации. Метод водно-щелочной отмывки мономеров от ингибиторов нежелателен также в тех случаях, если содержание воды в мономере нормируется очень жестко. Более универсальным методом очистки мономеров от примесей является перегонка под вакуумом, т. к. во время перегонки при нормальном давлении возможна полимеризация мономера. Для предотвращения полимеризации в перегонную колбу следует добавлять ингибитор полимеризации и кипелки, способствующие спокойному кипению при перегонке и исключающие переброс. Перегонка позволяет удалить из мономера примеси, кипящие при более низкой температуре, чем мономер (предгон), а также более высококипящие примеси, которые остаются в колбе (кубовая фракция).

## **7.2. Способы проведения полимеризации**

Процессы полимеризации могут быть осуществлены различными способами. Радикальную полимеризацию проводят:

- в среде мономера (блочный способ);
- в водной среде (эмульсионный и суспензионный способы);
- в среде органических растворителей (растворные способы).

Ионную полимеризацию чаще всего проводят в растворе или суспензии в органической среде или в мономере, так как водные среды для таких процессов недопустимы.

## ***Полимеризация в среде мономера***

Варианты практической реализации процессов полимеризации, когда средой служит сам мономер, будут зависеть от многих факторов:

- мономер может быть жидким или газообразным в условиях полимеризации;
- инициировать полимеризацию можно путем нагревания чистого мономера (термическим способом), добавлением химических инициаторов, различных катализаторов, путем воздействия на мономер светового или радиоактивного излучения;
- полимеризация может проводиться периодически или непрерывно;
- образующийся при полимеризации полимер может растворяться в исходном мономере, а может быть нерастворимым в нем;
- процесс может быть проведен как с неполной конверсией, так и до глубокой степени превращения мономера в полимер;
- полимер может быть получен в виде блока (твердых монолитных листов, брусков, болванок, что зависит от формы реакционного сосуда, в котором протекает полимеризация), в виде порошка или комкообразной массы, а также в виде ленты или стержня (что зависит от формы отверстия, через которое полимер выпускается из полимеризатора).

Несмотря на вышеперечисленные варианты, процессы полимеризации, которые осуществляются в среде мономера, имеют общие признаки.

Кроме незначительных количеств катализатора, в массе полимера содержатся лишь незаполимеризовавшийся мономер в допустимых пределах. Исходя из вышесказанного, полимер, полученный блочным методом, по сравнению с суспензионным и эмульсионным обладает высокой степенью чистоты и, как следствие, отличается наибольшей светопрозрачностью и наиболее высокими показателями диэлектрических свойств.

В блочных процессах полимеризации в сравнении с другими способами упрощается технологическая схема, так как полимер не требуется высаживать и сушить, отсутствуют стадии подготовки и регенерации растворителя.

Стадия роста полимерной цепи – экзотермический процесс, и выделяющееся тепло необходимо отводить. Однако по мере повышения

вязкости полимеризующейся системы и снижения ее теплопроводности отвод тепла становится все более затруднительным, затрудняется регулирование температуры в реакционном объеме. Это приводит к местным перегревам и прилипанию образовавшегося полимера к стенкам реактора, что еще больше затрудняет отвод тепла, особенно из внутренних слоев реакционного объема. Возникающий при этом градиент температур по сечению реактора неизбежно сопровождается снижением средней молекулярной массы образующегося полимера и увеличением его полидисперсности. Соответственно физико-механические свойства блочного полимера ухудшаются от периферии к центру реакционного объема.

Для предупреждения интенсивного повышения температуры и облегчения отвода тепла блочную полимеризацию проводят с малой скоростью, в небольших объемах, с неполной конверсией и возвратом незаполимеризовавшегося мономера на полимеризацию.

### **Суспензионная полимеризация**

Полимеризация в суспензии представляет гетерогенный технический способ синтеза полимеров. Суспензионный способ проведения процесса полимеризации является разновидностью полимеризации в растворе. Но для облегчения регулирования температуры в полимеризующейся системе и выделения полимера из реакционной массы полимеризацию мономеров все чаще проводят в среде, которая не является растворителем ни для мономера, ни для полимера.

Мономер с растворенным в нем инициатором диспергируют в нерастворителе интенсивным перемешиванием, добиваясь образования капель диаметром 0,1...5 мм. Размер капель можно регулировать скоростью перемешивания.

В качестве дисперсионной среды (нерастворителя) используется вода, а могут быть водные растворы солей (если мономер растворим в воде), глицерин, гликоли и другие вязкие, обладающие большой плотностью жидкости. Температура кипения нерастворителя, как правило, выше температуры полимеризации. В силу более низкой стоимости, негорючести и нетоксичности воды, суспензионные процессы чаще всего проводят в водных средах.

Инициаторы радикальной полимеризации, используемые в суспензионных процессах, как правило, должны растворяться в мономере.

Для предотвращения слияния капель мономера в процессе суспензионной полимеризации в реакционную массу добавляют поверхностно-активные вещества, которые обладают избирательной смачиваемостью и носят название стабилизаторов суспензии. В качестве стабилизаторов применяют крахмал, поливиниловый спирт, полиметакриловую кислоту, метилцеллюлозу, желатин, а также порошкообразные: углекислый кальций и барий, бентонит, каолин, силикаты магния, гидроксид алюминия, тальк.

Для уменьшения взаимной растворимости мономера и воды и регулирования плотности и поверхностного натяжения водной фазы в реакционную систему часто вводят электролит, например NaCl или KCl.

Суспензионная полимеризация от начала до конца протекает в капле, представляющей собой миниатюрный блок. Поэтому кинетика реакции аналогична блочному процессу. «Мини-блоки» в суспензионном процессе окружены дисперсионной средой, что существенно облегчает отвод теплоты полимеризации и поддержание температурного режима в реакционном объеме.

Большим достоинством суспензионного метода, в отличие от эмульсионного, является отсутствие необходимости осаждать полимер. После окончания полимеризации и прекращения перемешивания полимер представляет собой твердые стекловидные гранулы, которые легко отделяют от жидкой фазы фильтрованием или центрифугированием в виде бисеринок или жемчужин. Поэтому суспензионную полимеризацию часто называют бисерной, гранульной или жемчужной.

Суспензионные (гранульные) полимеры и сополимеры используют для литья под давлением и экструзии, а также (например, сополимеры стирола с дивинилбензолом) для последующих химических превращений с целью получения ионитов.

Наряду с достоинствами суспензионные процессы не лишены недостатков. При достижении степени полимеризации около 30% капли полимеризующегося мономера становятся чрезвычайно вязкими, липкими и имеют большую склонность к агрегации, налипанию на твердые поверхности реакционного аппарата. Практика показала также, что не все мономеры способны образовывать твердые гранулы в условиях суспензионной полимеризации. Эти факторы затрудняют ведение процессов суспензионной полимеризации в непрерывном режиме, как правило, они либо полунепрерывны, либо периодичны.

Технологическая схема для суспензионного процесса, в сравнении с блочным, усложняется, так как в обязательном порядке включает стадии выделения полимера из реакционной массы, промывку гранул, их сушку, подготовку дисперсионной среды, ее очистку после завершения полимеризации.

Наконец, химическая чистота суспензионного полимера понижена (в сравнении с блочным) вследствие примеси стабилизатора, который трудно полностью отмыть. Поэтому суспензионные полимеры уступают блочным в диэлектрических свойствах, светопрозрачности.

Несмотря на отмеченные технические трудности, суспензионные процессы полимеризации широко используются в промышленности, а в ряде случаев являются основными для промышленного производства полимеров (например, суспензионного поливинилхлорида и суспензионного полиметилметакрилата, сополимеров дивинилбензола со стиролом, метилметакрилатом, винилпиридинами и др.).

### ***Эмульсионная полимеризация***

Эмульсионная полимеризация так же, как и суспензионная, проводится в водной среде, но существенно отличается от нее.

Сущность эмульсионного процесса полимеризации состоит в том, что реакционную массу, представляющую собой эмульсию мономера в дисперсионной среде с водорастворимым инициатором, выдерживают при перемешивании и определенном режиме до заданной конверсии с образованием конечного продукта в виде латекса с размером частиц полимера не выше 0,5 мкм.

Эмульсионные процессы имеют ряд преимуществ в сравнении с другими техническими способами проведения полимеризации. В отличие от полимеризации в массе, в эмульсионном процессе, благодаря присутствию дисперсионной среды (как правило, воды), облегчается отвод тепла из реакционной зоны. Довольно часто продукты эмульсионной полимеризации могут быть использованы без выделения полимера в твердом виде. Товарные латексы занимают одно из первых мест по числу возможных областей применения среди полимерных материалов. К основным областям применения латексов относятся: производство губчатых изделий, нетканых материалов, ковров, тонкостенных резиновых изделий и покрытий, пропитка волокон и тканей для повышения прочности их связи с каучуком при производстве шин и резино-технических изделий, производство искусственной кожи, полимерцементов, красок.

Эмульсионная полимеризация – уникальный процесс синтеза полимеров, позволяющий повысить молекулярную массу полимера без снижения скорости процесса полимеризации, т. е. изменять эти параметры в широких пределах, независимо друг от друга. Наконец, в эмульсионном процессе возможно применение более низких температур полимеризации (так называемая «холодная полимеризация»), чем при полимеризации в массе, среде органического растворителя, суспензии, а также возможность получения полимеров с более низкой степенью полидисперсности.

Чем обусловлены перечисленные выше особенности эмульсионных процессов?

Полимеризация в эмульсии предполагает наличие следующих основных компонентов: мономера (или смеси мономеров при сополимеризации), дисперсионной среды, эмульгатора, инициатора, регуляторов поверхностного натяжения, длины цепи образующихся полимеров, pH среды и др.

Дисперсную фазу образуют мономеры, природа и количество которых определяют основной комплекс свойств получаемого полимера.

Дисперсионной средой обычно является вода – дешевый нетоксичный пожаробезопасный растворитель, подвергаемый специальной предварительной подготовке. Чаще всего в промышленности используют умягченную или деионизированную на ионообменных смолах воду, которую иногда подвергают также деаэрации для удаления растворенного в ней кислорода, способного ингибировать радикальную полимеризацию многих мономеров.

Соотношение дисперсионной и дисперсной фаз определяется условиями проведения процесса и назначением получаемого латекса. При уменьшении количества дисперсионной фазы или понижении температуры проведения процесса повышается вязкость латекса и ухудшаются технические свойства полимера, так как возрастает роль реакций, приводящих к разветвлению и сшиванию. Увеличение количества воды благоприятно сказывается на условиях теплообмена, облегчает автоматический контроль и управление процессом, положительно влияет на кинетику полимеризации и свойства полимера, но одновременно снижается эффективность использования оборудования, повышается расход материалов при выделении полимера из латекса. При высокотемпературной полимеризации ( $30\pm 50^\circ\text{C}$ ) и при получении латексов с высокой

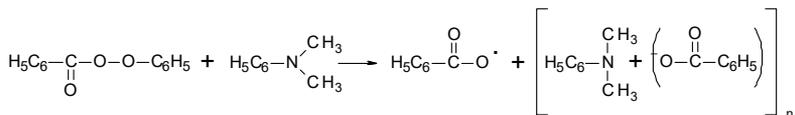
концентрацией используют соотношение вода : мономер – 1,05...1 : 1 (масс. ч.), а при низкотемпературной – 1,3...2 : 1.

В эмульсионных процессах используются инициаторы, растворимые в воде (например,  $\text{KO} \cdot \text{SO}_2\text{OOSO}_2 \cdot \text{OK}$  – персульфат калия,  $\text{HOON}$  – пероксид водорода), а также окислительно-восстановительные иницирующие системы.

При окислительно-восстановительном или фотоиницировании может возникать один радикал. Поэтому в общем случае скорость инициирования линейно связана с концентрацией инициатора уравнением

$$r_{\text{ин}} = k_{\text{ин}} \cdot f \cdot [In].$$

Энергия активации образования свободных радикалов в окислительно-восстановительных системах составляет в среднем около 42 кДж/моль. Помимо иницирующих систем на основе соединений переходных металлов применяют органические окислительно-восстановительные системы, например, пероксид бензоила – диметиланилин ( $E_{\text{и}} = 52$  кДж/моль):



Высокие скорости образования радикалов при низких температурах определяют большое практическое значение окислительно-восстановительного инициирования, так как позволяют провести процесс полимеризации с меньшими энергетическими затратами.

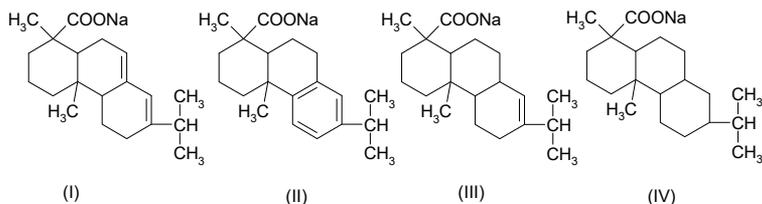
Важную роль при проведении полимеризации эмульсионным способом играют эмульгаторы. Эмульгаторы снижают поверхностное натяжение между фазами, способствуют получению устойчивой эмульсии в процессе полимеризации, образуют солюбилизированные растворы мономера, что очень важно, так как большая часть мономеров нерастворима в воде.

Наиболее часто в качестве эмульгаторов используют мыла – натриевые или калиевые соли жирных кислот, а также соли ароматических и алифатических сульфокислот. Мыла карбоновых кислот могут представ-

лять собой индивидуальные вещества, например, соли олеиновой кислоты  $\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_{77}\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_{77}\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{Na}(\text{K})$  или соли стеариновой кислоты

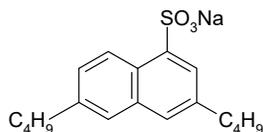
лота  $\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_{16}\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{K}(\text{Na})$  и других кислот, но чаще они являются

смесью на основе природных или синтетических продуктов. Широкое применение нашли парафинаты – мыла синтетических жирных кислот фракции  $\text{C}_{10}-\text{C}_{16}$ . При выделении полимеров из латекса большая часть жирных кислот остается в полимере и снижает его физико-механические показатели. Мыла на основе канифоли и диспропорционированной канифоли содержат соли абиетиновой (I) и дегидроабиетиновой (II), дигидроабиетиновой (III) и тетрагидроабиетиновой (IV) кислот.



Канифольные мыла при коагуляции латекса практически полностью остаются в полимере, не ухудшая свойств полимера и не загрязняя сточных вод. Часто парафинатные мыла применяют совместно с эмульгаторами других типов, из которых наибольший практический интерес представляют канифольные мыла.

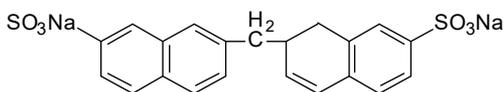
Из солей сульфокислот наибольшее значение имеет мыло на основе дибутилнафталинсульфокислот, известное под названием некаль:



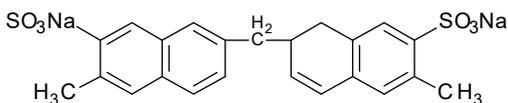
Некаль – смесь продуктов алкилирования и сульфирования нафталина, при этом сульфогруппа находится преимущественно в  $\alpha$ -положении, а заместители – в различных положениях.

При омылении продуктов сульфохлорирования синтетических парафинов или газойлевой фракции нефти получают эмульгатор, известный под названием СТЭК (стандартный эмульгатор контактный) или контакт Петрова. Недостатком некаля и СТЭК является высокая устойчивость к биологическому окислению, что сильно затрудняет очистку сточных вод.

В качестве дополнительных стабилизаторов, повышающих стабильность латекса, используют натриевую соль продукта конденсации  $\beta$ -нафталинсульфокислоты с формальдегидом (лейканол) и его алкилзамещенный гомолог – даксад:



лейканол,

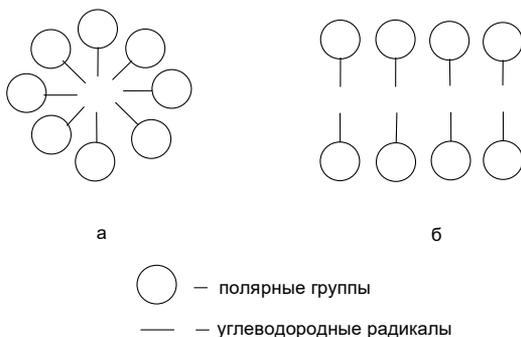


даксад.

Перспективны и быстро развиваются неионогенные эмульгаторы. Это в основном полиоксиэтиленовые эфиры спиртов или алкилфенолов, которые часто используют в смеси с ионогенными эмульгаторами.

Молекулярная растворимость мыла в воде очень незначительна, и при увеличении концентрации его выше определенного (критического) значения происходит агрегирование молекул мыла в коллоидальные кластеры, или мицеллы.

Критическая концентрация мицеллообразования (ККМ) зависит от природы эмульгатора, температуры и многих других факторов. Обычно ККМ составляет около 0,05%. Между частицами эмульгатора в растворе и в мицеллах существует динамическое равновесие. Каждая мицелла состоит из 50...100 молекул эмульгатора. Мицеллы могут иметь сферическую (а) или пластинчатую (б) форму:



В обоих случаях полярные группы эмульгатора располагаются во внешней части мицеллы и обращены к воде, а углеводородные радикалы обращены вовнутрь мицеллы. Длина пластинчатых мицелл равна 0,05...0,2 мкм, а диаметр шарообразных мицелл равен удвоенной длине молекул эмульгатора. Число и размер мицелл зависит от соотношения между количеством эмульгатора и мономера. При увеличении количества эмульгатора возрастает число мицелл меньшего размера, т. е. возрастает поверхность мицелл и возрастает скорость полимеризации. Однако одновременно возрастает вероятность образования активных мицелл, что увеличивает количество зарождающихся макромолекул и снижает молекулярную массу полимера. С повышением концентрации эмульгатора уменьшаются также размеры частиц полимера, затрудняется разрушение эмульсии, увеличивается расход коагулянта, количество сточных вод и затраты на их очистку. С уменьшением концентрации эмульгатора в 10 раз длительность процесса полимеризации возрастает в 3 раза, а молекулярная масса полимера увеличивается в 1,7 раза, поэтому молекулярную массу удобнее регулировать изменением концентрации инициатора, а не эмульгатора.

При введении мономера нерастворимого или плохо растворимого в воде лишь очень небольшая часть его растворяется и переходит в раствор. Основная часть мономера диспергирована в виде капель, размер которых зависит от скорости перемешивания. Диаметр таких капель не менее 1 мкм, т. е. значительно больше, чем размер мицелл. Методами электронной микроскопии, светорассеяния и ультрацентрифугирования установлено, что количество мицелл в типовом эмульсионном процессе составляет  $10^{18}$ /мл, а капель мономера в 1 мл  $\leq 10^{10}$ ... $10^{11}$ .

При наличии мицелл эмульгатора часть молекул мономера диффундирует внутрь мицелл. Эту часть мономера можно рассматривать как бы растворившейся в воде. Явление, когда труднорастворимое гидрофобное вещество поглощается мицеллами мыла и стабильно существует в водной фазе, называется солюбилизацией.

Где и как развивается процесс эмульсионной полимеризации, удобно рассмотреть с помощью рисунка 12.

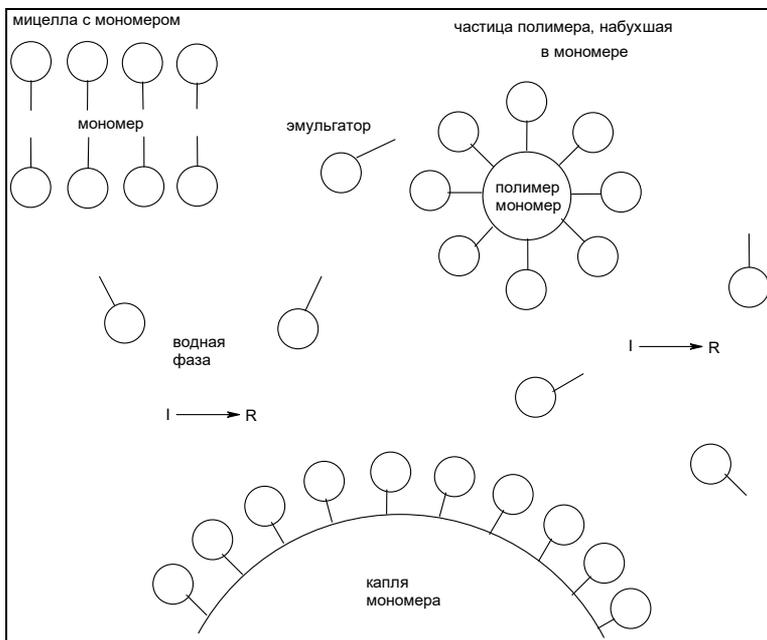


Рис. 12 – Схематическое изображение эмульсионной полимеризационной системы

Несмотря на наличие в системе большого количества мицелл, суммарное количество мицеллярно растворенного мономера относительно невелико (1 мицелла может вобрать в себя лишь около 100 молекул мономера). Остальной мономер существует в виде капель эмульсии, на внешней поверхности которых адсорбируются молекулы эмульгатора гидрофобной группой к мономеру, а гидрофильной – к воде.

При использовании водорастворимого инициатора свободные радикалы образуются в водном растворе и могут встречаться с каплями мономера и мицеллами, содержащими солюбилизированный мономер.

Именно в мицеллах мыла, во внутренней части которых растворен мономер, а в поверхностный слой диффундируют свободные радикалы, образовавшиеся в водной фазе, начинается полимеризация.

Протеканию реакции полимеризации в мицеллах благоприятствует высокая концентрация в них мономера и значительно большее, чем в каплях мономера, отношение поверхности к объему.

Рост полимерных цепей начинается в небольшой части мицелл ( $\approx 0,1\%$ ), присутствующих в системе, и развивается за счет солюбилизированных молекул мономера. По мере протекания полимеризации мицеллы увеличиваются в объеме, пополняясь мономером из капель путем диффузии через водный раствор. Скорость полимеризации остается постоянной до тех пор, пока существуют капли мономера.

По мере роста размеров активных мицелл, содержащих наряду с мономером образовавшийся полимер, они поглощают все больше молекул эмульгатора из раствора. При этом наступает состояние, когда концентрация эмульгатора в растворе становится ниже его ККМ, и тогда неактивные мицеллы (те, в которых полимеризация не идет) становятся неустойчивыми, а эмульгатор, содержащийся в неактивных мицеллах, переходит в раствор.

При степени превращения 2...15%, которая зависит от условий полимеризации, размер активных мицелл становится значительно больше, чем исходных мицелл. Их уже нельзя считать мицеллами, а правильнее говорить о частицах полимера, набухших в мономере. Все мицеллы и практически весь эмульгатор сорбируется частицами полимера. Вследствие этого капли мономера становятся неустойчивыми и при прекращении перемешивания начинают коалесцировать (сливаться).

В гомогенных условиях полимеризация протекает при постоянной концентрации мономера в частицах за счет диффузии мономера из капель. В процессе полимеризации число полимерных частиц не меняется. С увеличением размера полимерных частиц величина капель мономера уменьшается. Наконец, при степени превращения 50...80% капельки мономера исчезают, а частицы полимера содержат весь непрореагировавший мономер. По мере уменьшения концентрации мономера в частицах полимера скорость полимеризации непрерывно падает.

В ряде случаев можно утверждать, что рост цепей идет на поверхности латексных частиц. Это относится к реакционным системам, в которых образующийся полимер не способен заметно набухать в собственном мономере, в частности, если полимер совершенно нерастворим в мономере (полимеризация этилена, акрилонитрила и др.), ограничено растворим (винилхлорид, винилиденхлорид) или если при полимеризации образуется сетчатый полимер, возможности набухания которого сильно ограничены плотной сеткой межмолекулярных связей. Обрыв цепи осуществляется рекомбинацией со свободными радикалами, проливающимися в полимерно-мономерные частицы.

Средний коэффициент полимеризации полимера, образующегося при эмульсионной полимеризации  $n$ , обратно пропорционален скорости образования радикала из инициатора. Так как только половина образовавшихся радикалов расходуется на иницирование, а вторая – на обрыв цепи, то скорость реакции и средний коэффициент полимеризации равны

$$r = k_p \cdot \frac{N}{2} \cdot [M]; \quad \bar{P} = \frac{k_p \cdot N \cdot [M]}{2 \cdot \sqrt{[In]}} = \frac{k_p \cdot N \cdot [M]}{\beta},$$

где  $N$  – число частиц;  $\beta$  – скорость образования радикалов из инициатора.

При постоянном числе частиц (это наблюдается в пределах 15...60%-ной конверсии) средний коэффициент полимеризации остается постоянным. Увеличение числа частиц влечет за собой повышение молекулярного веса. Увеличение концентрации мономера в частицах приводит к тому же эффекту. Увеличение скорости реакции приводит к увеличению  $\bar{P}$ . Эта закономерность, обусловленная физико-химическими особенностями процесса эмульсионной полимеризации, является ее отличительной особенностью по сравнению с блочной и суспензионной полимеризацией.

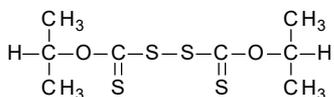
После достижения 60%-ной конверсии концентрация мономера в частицах снижается, уменьшается число частиц за счет слипания и, как следствие этих факторов, начинает снижаться молекулярная масса полимера.

Таким образом, достоинствами эмульсионного способа полимеризации являются: хороший отвод тепла, возможность проводить процесс

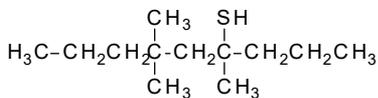
полимеризации при низких температурах, с высокой скоростью и одновременно обеспечить получение полимеров с высокой молекулярной массой.

Сложный характер формирования латексных частиц делает ход эмульсионной полимеризации в значительной мере зависящим от условий ее проведения.

Процессы эмульсионной полимеризации многостадийны и трудоемки. К числу существенных недостатков эмульсионной полимеризации относится многокомпонентность. Это вызывает необходимость тщательной отмывки полимера от примесей, влияющих на эксплуатационные свойства полимеров и полимерных материалов из них. Кроме основных вышеперечисленных компонентов эмульсионной системы, в ней могут присутствовать другие компоненты. Например, молекулярные массы полимеров, образующихся эмульсионным способом, могут быть достаточно большими и переработка таких полимеров может вызывать затруднения. Это приводит к необходимости добавлять в состав реакционной массы регуляторы длины полимерной цепи, из которых наиболее практическое применение нашли диизопропилксантогендисульфид (дипроксид, применяемый при высокотемпературной полимеризации) и трет-додецилмеркаптан (применяемый при низкотемпературной полимеризации):



Дипроксид



*трет*-Додецилмеркаптан

Регуляторы степени полимеризации и разветвленности полимера – это вещества, ускоряющие передачу полимерной цепи.

Для создания определенного значения pH среды и поддержания pH в заданных пределах необходимо добавлять регуляторы pH.

Регуляторы pH – вещества с буферными свойствами, например цинкацетат, фосфаты Na и др. pH среды влияет на скорость полимеризации (так как водорастворимые перекиси с повышением pH разлагаются на радикалы быстрее) и на стабильность эмульсии.

Регуляторы поверхностного натяжения (например, одноатомные алифатические спирты – аллиловый, гексиловый и др.) понижают поверхностное натяжение и регулируют размер капель мономера в эмульсии, снижают вязкость латекса.

Для выделения полимера из латекса в конце полимеризации к реакционной массе добавляют коагулянт – водные растворы электролитов (например  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ , кислоты). Загрязненность полимера многочисленными примесями ухудшает его теплостойкость, диэлектрические свойства, затрудняет использование полимеров в медицине и в ряде других областей.

С целью повышения химической чистоты полимеров в техническом процессе предусмотрена отмывка полимера от примесей и, как следствие, необходимость его сушки и большие затраты на очистку водных стоков.

### ***Полимеризация в растворе органического растворителя***

Разбавление мономера соответствующим растворителем дает возможность избежать местных перегревов, обусловленных выделением тепла при полимеризации.

Присутствие растворителя способствует быстрому отводу тепла, облегчает регулирование теплового режима в реакционной среде и, следовательно, позволяет проводить полимеризацию до более глубокой конверсии и при более высокой скорости процесса в сравнении с блочным способом.

Полимеризация в растворе имеет еще и ту особенность, что ко времени завершения реакции образовавшийся полимер находится в растворителе, а потому легче поддается последующей переработке.

Кроме того, растворный способ позволяет в широких пределах изменять молекулярную массу образующегося полимера, применяя соответствующие растворители и варьируя в известных пределах концентрацию мономера.

Полимеризация в растворе имеет и свои недостатки. Так, во многих случаях молекулы растворителя участвуют в реакциях передачи цепи, прекращая рост макромолекул, т. е. понижая среднюю молекулярную массу образующегося полимера.

Выделение полимера из реакционной массы в растворном процессе усложняет технологическую схему, а удаление растворителя из полимера может представлять значительные трудности.

Высокая чистота растворителя требует значительных затрат на его очистку, а кроме того, необходимы дополнительные расходы на регенерацию и очистку возвратного растворителя.

Применение больших количеств органических растворителей ухудшает условия труда, повышает пожаро- и взрывоопасность производства.

Исходя из вышеизложенного, полимеризацию в растворителе целесообразно применять в следующих случаях:

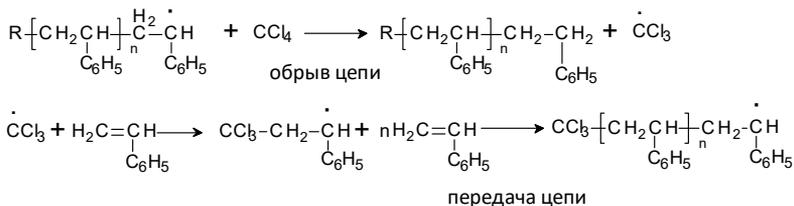
- когда полученный раствор полимера является его товарной формой и предназначен для использования в виде лака или клея;
- когда полимер предполагается переработать прядением из раствора для получения химических волокон (например, волокно, нитрон);
- когда предполагается последующая переработка полимера методом полимераналогичных превращений в растворе (например, получение поливинилового спирта из поливинилацетата в спиртовом растворе);
- когда нельзя использовать другой способ полимеризации (например, экзотермичные ионные процессы полимеризации и сополимеризации непердельных мономеров, чувствительные к полярным примесям, кислороду, влаге).

При проведении процессов полимеризации в органических растворителях следует выделить следующие разновидности таких процессов:

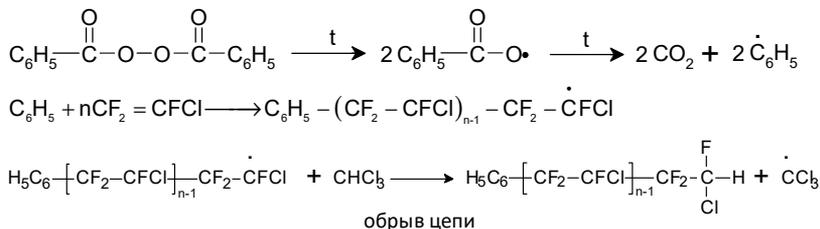
- органический растворитель растворяет и исходный мономер, и образующийся полимер. Конечный продукт представляет собой раствор полимера в органическом растворителе (лак);
- органический растворитель растворяет только исходный мономер, но не растворяет образующийся полимер. Образующийся полимер в процессе реакции выпадает из раствора и может быть легко отделен от растворителя. Конечный продукт реакции – суспензии, а потому этот вариант можно рассматривать как разновидность суспензионного способа;
- органический растворитель активен, способен участвовать в процессе полимеризации, может вызывать преждевременный обрыв цепи, вследствие реакции передачи цепи и тем самым снижать молекулярную массу полимера. К числу активных растворителей относятся спирты, ацетон, хлороформ  $-\text{CHCl}_3$ , четыреххлористый углерод  $-\text{CCl}_4$ . Такие растворители получили название телогенов.

Полимеры, образующиеся в среде активных растворителей, называются теломерами, а процесс полимеризации в среде активных растворителей получил название теломеризации.

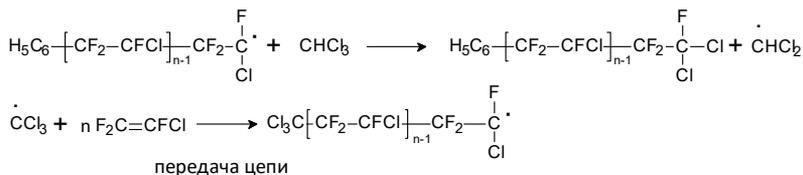
Теломеризацию стирола в среде  $\text{CCl}_4$  можно представить схемой



Процессы теломеризации находят практическое применение. Например, полимеризация трифторхлорэтилена в растворе активного растворителя применяется для получения низкомолекулярного маслоподобного полимера. Наиболее целесообразен в качестве активного растворителя хлороформ, так как при этом образование низкомолекулярного политрифторхлорэтилена сочетается с высокой конверсией мономера. Полимеризация в хлороформе протекает по схеме



или

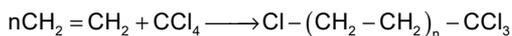


или



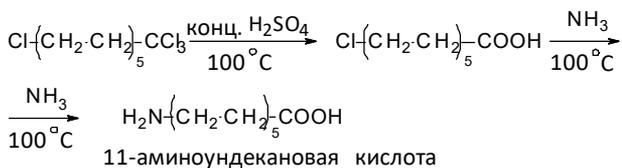
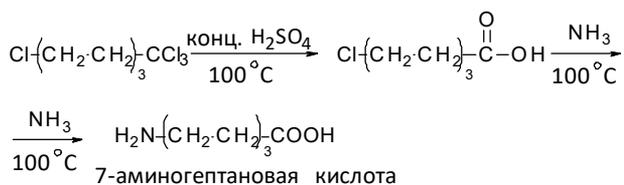
При концентрации трифторхлорэтилена 1,5 моль/л хлороформа в присутствии 1%-ной перекиси бензоила пятнадцатиминутная полимеризация сопровождается 66%-ной конверсией мономера.

Иногда процессы теломеризации имеют целью получение олигомеров, являющихся полупродуктами при получении новых малодоступных мономеров. Например, длительное время не был освоен в промышленном масштабе синтез аминокарбоновых кислот с числом углеродных атомов более шести. Выход был найден при использовании в качестве исходных продуктов этилена и четыреххлористого углерода. Первая стадия процесса включает в себя полимеризацию этилена в среде  $\text{CCl}_4$  под давлением 100...150 атм при 90...100°C в присутствии перекиси бензоила. В результате реакции теломеризации образуется смесь тетрахлоралканов:



Из смеси тетрахлоралканов в вакууме выделяют, например 1,1,1,7-тетрахлоргептан –  $\text{Cl} - (\text{CH}_2 - \text{CH}_2)_3 - \text{CCl}_3$  или 1,1,1,11-тетрахлорундекан –  $\text{Cl} - (\text{CH}_2 - \text{CH}_2)_5 - \text{CCl}_3$ .

При нагревании полученных тетрахлоралканов до 100°C в присутствии концентрированной серной кислоты получают 7-хлорэнантовую или 11-хлорундекановую кислоты соответственно, из которых затем при нагревании при 100°C с водным аммиаком получают 7-аминогептановую и 11-амиоундекановую кислоты по схеме



Гомополиконденсацией 7-аминогептановой и 11-амино-ундекановой кислот в промышленности получают полиамид-7 и полиамид-11 соответственно.

Неактивные растворители (бензол, толуол, бензин, гептан, циклогексан и др.), как правило, не участвуют в реакциях обрыва, но бывают исключения. Например, толуол, подобно спирту, замедляет полимеризацию винилацетата и снижает его молекулярную массу.

## 2. Получение полимеров радикальной полимеризацией

---

---

### Глава 1. Полимеризация в массе мономера

---

---

Полимеризация – экзотермический процесс, и это необходимо помнить при ее осуществлении. При электронной перестройке одного моля двойных связей освобождается порядка 80 кДж, поскольку  $\pi$ -электронный уровень расположен выше уровня  $\sigma$ -электронов. Таким образом, свободная атака мономера при инициировании полимеризации – экзотермический процесс, в то время как разложение инициатора – эндотермический. Одновременно существует ряд других физических аспектов полимеризации, которые определяют, например, полимеризуется ли мономер в конденсированной или газовой фазе, в массе или в присутствии других инертных компонентов: растворителя или осадителя. При этом природа мономера, тип выбранного механизма полимеризации, физическое состояние образующегося полимера, а также возможность проведения синтеза в промышленных условиях определяют физические условия, при которых следует проводить полимеризацию.

При полимеризации в массе исходный мономер находится в жидкой фазе в неразбавленном виде. При этом в систему часто вводят небольшие добавки модификаторов, агентов передачи цепи и т. д.

Механизм полимеризации может быть различным в зависимости от типов инициаторов (катализаторов) процесса и мономеров.

Различают гомогенные системы, в которых полимер полностью растворим в мономере, и гетерогенные. В конце процесса в гомогенной системе в зависимости от глубины превращения полимер может существовать либо в виде расплава, либо в виде концентрационного раствора. В гетерогенной системе полимер образует отдельную жидкую или твердую фазу.

В результате процесса полимеризации в массе образуются полимеры разветвленного или линейного строения. Возможно получение всех трех основных типов сополимеризационных структур – статистических, блок- и привитых сополимеров.

Данный способ проведения полимеризации обладает существенными недостатками, главным из которых является то, что процесс плохо

поддается регулированию вследствие огромных значений вязкости реакционной среды и затрудненного теплообмена.

В то же время полимеризация в массе получила широкое распространение в промышленности для производства линейных и разветвленных гомополимеров и сополимеров на основе этилена, стирола, метилметакрилата, капролактама и др. Существуют объективные факторы, заставляющие технологов искать пути дальнейшего развития этого процесса.

Прежде всего, в массе достигается максимальная концентрация мономера, т. е. максимальная скорость и часто максимальная степень полимеризации. Другое преимущество данного способа – отсутствие разбавителей, чем обеспечивается наибольшая чистота продукта и связанное с этим упрощение технологии.

### **1.1. Получение полимеров блочным способом при фотоиницировании**

*Цель работы:*

1. Изучить особенности процессов фотополимеризации и описать процесс полимеризации получаемого мономера (по заданию преподавателя).
2. Получить фотоиницированием один из полимеров полимеризацией в массе мономера (блочным способом).
3. Проанализировать полученный продукт (по заданию преподавателя) и процесс фотополимеризации.

Первой стадией процесса является очистка мономера от ингибитора и других примесей. Для очистки мономера необходимо залить в перегонную колбу установки для перегонки мономера (рис. 13) и перегнать при пониженном давлении (в вакууме водоструйного насоса) во избежание побочных процессов. Отобрать прозрачную, постоянно кипящую фракцию мономера, отбросив непрозрачную фракцию предгона.

Проконтролировать чистоту очищенного мономера по температуре кипения, показателю преломления или по плотности, сравнив результат анализа с литературными данными, приведенными в таблице 7. Очищенный (свежеперегнанный) мономер используют для полимеризации.

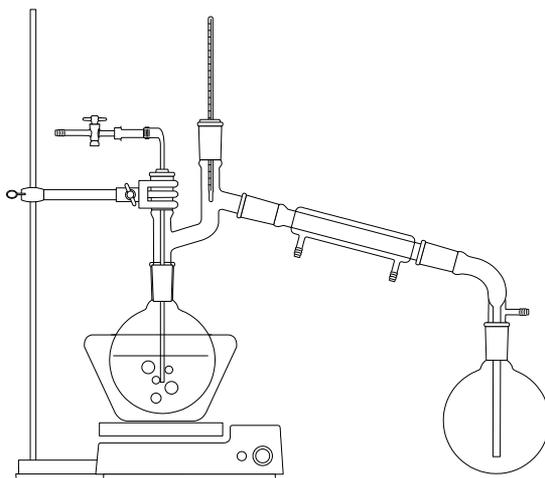


Рис. 13 – Установка для вакуумной перегонки мономера

Таблица 7

**Характеристики чистоты исходных мономеров**

Исходные мономеры	Молекулярная масса	Плотность, кг/м <sup>3</sup>	Температура кипения, °С	Показатель преломления
Хлоропрен	242,22	958,5	59,4	1,4583
Аллилметакрилат	126,15	934,2	67 (50 мм рт. ст.)	1,4365
Метилметакрилат	100,11	936	100,3	1,414

Вторая стадия – полимеризация в массе. Условия для блочной фотополимеризации приведены в таблице 8.

Таблица 8

**Условия для блочной фотополимеризации мономеров**

Условия полимеризации	Вариант 1	Вариант 2	Вариант 3
Мономер	Хлоропрен, 30 г	Аллилметакрилат, 10 г	Метилметакрилат, 30 г
Инициатор полимеризации	УФ-облучение ртутной лампой	Пероксид бензоила, 0,1 г; УФ-облучение ртутной лампой	УФ-облучение ртутной лампой
Температура среды, °С	30...35	20...25	20...25

Продолжение табл. 8

Условия полимеризации	Вариант 1	Вариант 2	Вариант 3
Продолжительность процесса облучения отдельной ампулы, ч	1, 2, 3, 8, 12 и 24 соответственно	До получения полимера в ампуле	2, 4, 8, 10, 12 и 24 соответственно
Условия сушки полимера (температура; давление)	30°C; 500...600 мм рт. ст.	30°C; 500...600 мм рт. ст.	30°C; 500...600 мм рт. ст.

**Методика проведения блочной фотополимеризации хлоропрена**

Для фотополимеризации хлоропрена (вариант 1, табл. 8) в шесть ампул помещают по 5 г хлоропрена. Ампулы запаивают и укрепляют их в водяной бане. Температуру воды с помощью электроплитки доводят до 30...35°C и начинают облучать ампулы светом ртутной лампы. Через определённые промежутки времени (1, 2, 3, 8, 12 и 24 ч) ампулы последовательно вынимают из бани, заворачивают полотенцем и осторожно вскрывают. Содержимое каждой ампулы переносят в отдельную фарфоровую чашку, которую помещают в вакуум-сушильный шкаф и доводят до постоянного веса (при 30°C и 500...600 мм рт. ст.). Взвешивают полимер и определяют выход полимера в каждой ампуле.

**Задание**

- Описать особенности фотополимеризации хлоропрена.
- Построить кинетическую зависимость выхода полимера от продолжительности полимеризации.



**Методика проведения блочной фотополимеризации аллилметакрилата**

Фотополимеризация аллилметакрилата (вариант 2, табл. 8) имеет свои особенности, обусловленные строением мономера. Аллилметакрилат содержит в своей структуре две двойные связи, отличающиеся своей активностью. При полимеризации этого мономера под действием ультрафиолетовых лучей

в присутствии перекиси бензола раскрывается только активированная сопряжением двойная связь метакрилового радикала и получается растворимый полимер  $\text{H}_2\text{C}=\overset{\text{O}}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{C}(\text{H})=\text{CH}_2$ . Этот линейный полимер в измененных условиях может быть превращён в нерастворимый полимер пространственного строения.

Для фотополимеризации аллилметакрилата в ампулу загружают 10 г свежеперегнанного мономера и 0,1 г перекиси бензола. Ампулу запаивают, укрепляют в штативе и направляют на неё свет ртутной лампы. Облучение проводят до образования полимера. Затем ампулу осторожно вскрывают, полимер переносят в фарфоровую чашку, взвешивают. Определяют выход полимера.

### Задание

- Объяснить фотополимеризацию аллилметакрилата в присутствии перекиси бензола в условиях проведения эксперимента.
- Определить качественную растворимость полученного полимера в органических растворителях.



### Методика проведения блочной фотополимеризации метилметакрилата

Для фотополимеризации метилметакрилата (вариант 3, табл. 8) в шесть ампул загружают по 5 г мономера. Ампулы запаивают, закрепляют в штативе и направляют на них свет ртутной лампы. Через 2, 4, 8, 10, 12 и 24 ч после начала облучения ампулы последовательно вскрывают. Для вскрытия ампулы ее заворачивают в полотенце, осторожно отпиливают запаянный конец. Содержимое ампулы переносят во взвешенную фарфоровую чашку, выдерживают чашку в вакуум-сушильном шкафу до постоянного веса. Определяют выход полимера.

### Задание

- Описать особенности фотополимеризации метилметакрилата.
- Построить кинетическую зависимость выхода полимера от продолжительности полимеризации.



## 1.2. Получение полимеров блочным способом при термическом иницировании

*Цель работы:*

1. Изучить особенности процессов термической полимеризации и описать процесс полимеризации одного из мономеров (по заданию преподавателя).
2. Получить термической полимеризацией один из полимеров полимеризацией в массе мономера (блочным способом).
3. Проанализировать полученный продукт (по заданию преподавателя) и процесс термической полимеризации.

Первая стадия процесса – очистка мономеров от ингибиторов и других примесей. Мономеры очищаются перегонкой под вакуумом. В колбу Кляйзена установки для перегонки (рис. 13) заливают мономер, подключают установку к водоструйному насосу. Первую фракцию, не имеющую постоянной температуры кипения, отбрасывают. Чистый продукт содержится в прозрачной фракции, кипящей при постоянной температуре при установившемся разрежении.

Чистоту свежеперегнанного мономера контролируют по температуре кипения, плотности и показателю преломления, сравнив с показателями чистоты для основных мономеров, приведенными в таблице 9. Очищенный мономер используют для полимеризации.

Таблица 9

Характеристики чистоты исходных мономеров и растворителей

Исходные вещества	Молекулярная масса	Плотность, кг/м <sup>3</sup>	Температура кипения, °С	Показатель преломления
Хлоропрен	242,22	958,5	59,4	1,4583
Стирол	104,14	906	145,2	1,5469
Бензол	78	879	80,1	1,50112
Этанол	46,07	793,56	78,39	1,3611
Гептан	100,21	683,76	98,427	1,38764

Вторая стадия – термическая блочная полимеризация. В таблице 10 приведены условия для блочной термической полимеризации.

Таблица 10

## Условия для проведения блочной термической полимеризации

Условия полимеризации	Вариант 1	Вариант 2
Мономер	Стирол, 50 г	Хлоропрен, 60 г
Температура полимеризации, °С	1) 145...150; 2) 165...170; 3) 185...190; 4) 210...215; 5) 235...240	При 60°С при разной выдержке для каждой из 6 ампул
Продолжительность полимеризации, ч	По 2 ч при разной температуре для разных ампул	1-я – 1 ч; 2-я – 2 ч; 3-я – 3 ч; 4-я – 4 ч; 5-я – 5 ч; 6-я – 6 ч.

**Методика проведения блочной терполимеризацией стирола**

Для получения блочного полистирола (вариант 1, табл. 10) при термическом иницировании в пять ампул помещают по 10 г стирола, вытесняют из ампул воздух азотом. Затем ампулы запаивают, вставляют в металлические патроны и помещают в термостат, выдерживая ампулы в течение 2 ч при разной температуре: первую ампулу при 145...150°С, вторую при 165...170°С, третью при 185...190°С, четвертую при 210...215°С и пятую при 235...240°С. После выдержки ампулы охлаждают на воздухе, осторожно вскрывают и разбивают, завернув в полотенце. Полимер из ампул переносят в фарфоровые чашки, измельчают и очищают переосаждением. Для этого измельченный полистирол растворяют в бензоле (каждую партию отдельно) и высаждают бензольный раствор полимера при помешивании в избыток бензина, гептана или петролейного эфира. Осадок полимера отфильтровывают и высушивают до постоянного веса.

**Задание**

- Определить выход полимера во всех 5 пробах в % от веса исходного мономера.
- Определить молекулярный вес всех образцов полистирола вискозиметрическим методом по уравнению Штаудингера.
- Проанализировать и объяснить влияние температуры на скорость процесса полимеризации стирола и молекулярный вес полистирола.



### Методика проведения блочной терполимеризацией хлоропрена

Для термической блочной полимеризации хлоропрена (вариант 2, табл. 10) свежеперегнанный хлоропрен охлаждают смесью льда с солью и сливают через воронку в 6 ампул по 10 г мономера в каждую ампулу. Затем ампулы запаивают, вставляют в металлические патроны и помещают в термостат с температурой 60°C. Каждый час вынимают из термостата по одной ампуле, охлаждают, вскрывают и берут пробу для определения содержания полимера рефрактометрическим или весовым способом.

### Определение содержания полихлоропрена в полимеризате рефрактометрическим способом

При определении используется линейная зависимость между показателем преломления раствора и содержанием полимера в этом растворе (рис. 14). Показатель преломления определяют с помощью рефрактометра. После каждого определения поверхность призм рефрактометра протирают кусочком фланели, смоченной хлороформом, и вытирают насухо. Затем повторяют определение с новой пробой вещества и берут средний результат двух определений.

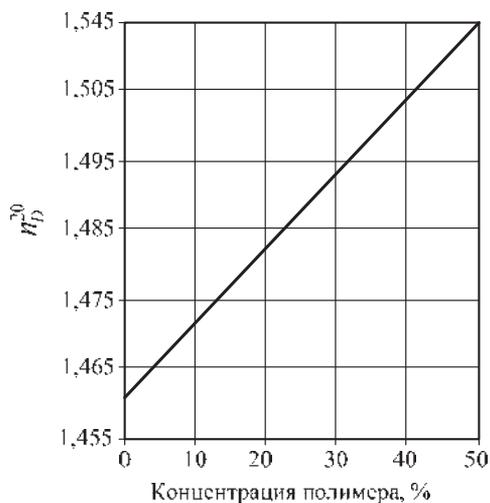


Рис. 14 – Зависимость показателя преломления от концентрации полимера

Необходимо учитывать возможность испарений незаполимеризованного хлоропрена во время нанесения пробы на поверхность призмы, что может служить причиной ошибок. Поэтому наносить пробу и производить определение следует по возможности быстро.

#### **Определение содержания полихлоропрена в полимеризате весовым способом**

Метод основан на различной растворимости хлоропрена и его полимера в спирте. Хлоропрен легко растворяется в спирте, полихлоропрен, не растворимый в спирте, выпадает в осадок.

Во взвешенную стеклянную пробирку с резиновой пробкой берут навеску полимеризата (около 1,0 г) и добавляют 15-кратное количество этилового спирта. При этом полихлоропрен выпадает в осадок, его отжимают стеклянной палочкой и сливают спирт. Осадок в пробирке промывают небольшим количеством спирта, сушат в той же пробирке 30 мин при 125...140°C, охлаждают до комнатной температуры и взвешивают.

Подбирая соответствующий осадитель можно применять весовой метод для определения выхода других полимеров.

#### **Задание**

- Определить выход полимера во всех 6 пробах рефрактометрическим и весовым способами.
- Проанализировать и объяснить влияние температуры на скорость процесса полимеризации хлоропрена.



### **1.3. Получение полимеров блочным способом при химическом иницировании**

*Цель работы:*

1. Изучить особенности процессов иницированной блочной полимеризации и описать процесс полимеризации мономеров (по заданию преподавателя).
2. Получить иницированной блочной полимеризацией один или несколько полимеров (по заданию преподавателя).
3. Проанализировать полученные полимеры и процесс их получения.  
Первая стадия процесса – очистка мономеров от ингибитора и других примесей. Очистку мономеров и контроль их чистоты после очистки

осуществляют так же, как при фотоинициированной и термической блочной полимеризации, сравнив характеристики очищенных мономеров с показателями, приведенными в таблице 11. Очищенные мономеры используют для полимеризации.

Таблица 11

Характеристики чистоты исходных веществ для проведения химически инициированной блочной полимеризации

Исходные вещества	Молекулярная масса	Плотность, кг/м <sup>3</sup>	Температура кипения, °С	Показатель преломления
Стирол	104,14	906	145,2	1,5469
Метилметакрилат	100,11	936	100,3	1,415
Винилацетат	86,05	956,8	73	1,3958
Бутилметакрилат	142,19	894	163...164	1,421
Этилметакрилат	114,14	910	116,5...118,9	1,412
Метилакрилат	86,09	955,8	80,3	1,404
Аллилметакрилат	126,15	933,5	67	1,4358
Бензол	78	879	80,1	1,50112
Толуол	92,134	866,94	110,625	1,49693
Гептан	100,21	683,76	98,427	1,38764
Дибутилфталат	278,25	1047...1050	330...340	1,490...1,493

Вариантов проведения второй стадии процесса – инициированной блочной полимеризации существует много, и они зависят от цели проводимого процесса. Типовым технологическим процессом инициированной блочной полимеризации является получение органического стекла.

В таблице 12 приведены возможные варианты проведения процессов блочной полимеризации при химическом инициировании.

#### Методика изготовления прозрачного органического стекла

Для изготовления прозрачного органического стекла (вариант 1, табл. 12) в трехгорлую колбу (рис. 15), снабженную гидрозатвором, термометром и обратным холодильником, загружают 10 г метилметакрилата, в котором растворяют 0,02 г пероксида бензоила и 1 г дибутилфталата. Включают мешалку, пускают воду в холодильник и нагревают содержимое колбы на водяной бане при температуре 80...85°С до образования густого сиропообразного продукта. После охлаждения полученный форполимер разливают в стеклянные формы и окончательно полимеризуют в термощкафу при температуре 55...65°С до образования твёрдых образцов органического стекла.

Таблица 12

Условия для проведения блочной термической полимеризации

Вариант	Мономер	Инициатор	Добавки	Температура полимеризации, °С	Продолжительность процесса, ч
Вариант 1	Метилметакрилат, 10 г	Пероксид бензоила, 0,02 г	Дибутилфталат, 1 г	1) 80...85; 2) 55...65	1. До образования густого сиропа. 2. До образования твердого органического стекла
Вариант 2	Метилметакрилат, 10 г	Пероксид бензоила, 0,02 г	Дибутилфталат, 1 г; судановый красный или судановый оранжевый, 0,05...0,07 г	1) 80...85; 2) 55...65	1. До образования густого сиропа. 2. До образования твердого цветного органического стекла
Вариант 3	Метилметакрилат, 10 г	Пероксид бензоила, 0,02 г	Полистирол, 0,3...0,5 г	1) 70...80; 2) 55...100	1. До сиропобразного состояния. 2. 8...10 ч до образования твердого оргстекла. 3. 0,5...1 ч
Вариант 4	Этилметакрилат, 10 г	Пероксид бензоила, 0,02 г	Дибутилфталат, 0,5 г	1) 80...85; 2) 55...65	1. До образования густого сиропа. 2. До образования твердого прозрачного полимера

Продолжение табл. 12

Вариант	Мономер	Инициатор	Добавки	Температура полимеризации, °С	Продолжительность процесса, ч
Вариант 5	Стирол, 30 г на 6 ампул	Пероксид бензоила, 0,6 г на 6 ампул	После полимеризации по 5...10 мл бензола в каждую ампулу	80	1-я ампула – 15 мин; 2-я ампула – 30 мин; 3-я ампула – 40 мин; 4-я ампула – 50 мин; 5-я ампула – 80 мин; 6-я ампула – 100 мин
Вариант 6	1) Метилметакрилат, 10 г; 2) этилметакрилат, 10 г; 3) бутилметакрилат, 10 г; 4) аллилметакрилат, 10 г	Пероксид бензоила, 0,05 г в каждую ампулу	–	80 для всех ампул	6 ч для всех ампул
Вариант 7	Бутилметакрилат, по 10 г в каждую ампулу	Пероксид бензоила (разные навески в каждую ампулу): 1-я – 0,05 г; 2-я – 0,075 г; 3-я – 0,125 г; 4-я – 0,2 г; 5-я – 0,5 г	–	80 для всех ампул	2 ч для всех ампул
Вариант 8	Винилацетат, 10 г	Пероксид бензоила, 0,01 г	–	70...75	2

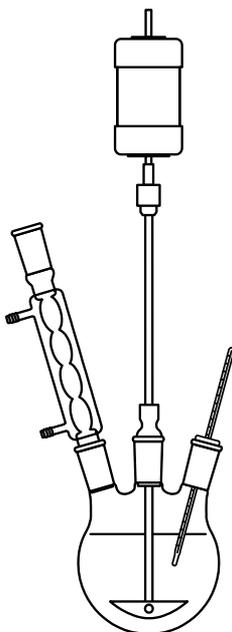


Рис. 15 – Установка для полимеризации метилметакрилата

Стеклянные формы изготавливают из предметных стёкол размером 75×25 мм с величиной просвета 1...3 мм.

На хорошо очищенную, промытую спиртом сухую поверхность предметного стекла укладывают по периметру трубку из поливинилхлоридного пластиката соответствующего диаметра. На это предметное стекло сверху кладут второе чистое сухое предметное стекло такого же размера так, чтобы края обеих пластинок совпали. Затем торцевые части стеклянных пластинок оклеивают полосками кальки, промазанной крахмальным или казеиновым клеем. Изготовленную форму высушивают в сушильном шкафу при температуре не выше 50°C.

Чтобы придать стеклянной форме прочность и устранить возможность утечки мономера, на кальку наклеивают таким же путём второй слой плотной бумаги и форму вновь высушивают при 50°C.

Проделав в форме небольшое отверстие, заливают в форму сиропообразный полимер, полученный при форполимеризации в колбе.

#### **Методика изготовления окрашенного и непрозрачного органического стекла**

Для получения окрашенного органического стекла (вариант 2, табл. 12) перед началом нагревания в мономер вводят краситель (судановый красный или судановый оранжевый) в количестве приблизительно 0,07 г (количество красителя можно варьировать в зависимости от желаемой интенсивности окраски) и после полного растворения красителя проводят полимеризацию, как описано выше.

Для получения непрозрачного органического стекла молочно-белого цвета (вариант 3, табл. 12) при слабом нагревании на водяной бане в метилметакрилате (10 г) растворяют полистирол (0,3...0,5 г), затем вводят пероксид бензоила (0,05 г) и после растворения последнего приготовленную смесь нагревают в трёхгорлой колбе, перемешивая при температуре 70...80°C до образования сиропообразного продукта. Полученный продукт охлаждают, заливают в форму и окончательно полимеризуют в термостате при постепенном повышении температуры с 55 до 100°C в течение 8...10 ч до получения твёрдых образцов органического стекла молочно-белого цвета. Для извлечения органического стекла формы размачивают в воде при температуре 70°C в течение 0,5...1 ч и разнимают.

Приготовление формы для полимеризации описано выше. Можно получить окрашенное непрозрачное органическое стекло. Для этого в мономер перед форполимеризацией вводят судановые красители и после их растворения проводят полимеризацию по вышеописанной методике.

Для получения твёрдого прозрачного полимера (вариант 4, табл. 12) можно также взять 10 г этилметакрилата, растворить в нём 0,02 г пероксид бензоила и 0,5 г дибутилфталата. Раствор загрузить в трёхгорлую колбу и на водяной бане при температуре 80...85°C получить форполимер как описано выше для метилметакрилата. Окончательную полимеризацию проводят в формах при 55...65°C в термостате до образования твёрдого прозрачного полимера.

Способ блочной иницированной полимеризации удобен для изучения кинетических параметров процесса с целью поиска оптимальных

условий для его проведения, а также условий для получения полимера с необходимыми свойствами. В этом случае целесообразно проводить синтез полимеров в лабораторных условиях в ампулах.

#### Методика изучения кинетических параметров процесса

В коническую плоскодонную колбу ёмкостью 50 мл (вариант 5, табл. 12) загружают 30 г стирола и 0,6 г пероксида бензоила, взвешенного с точностью 0,01 г. Полученный раствор разливают поровну в шесть ампул. Ампулы запаивают и помещают в термостат, предварительно нагретый до 80°C. Выдерживая при постоянной температуре, ампулы вскрывают по очереди через 15, 30, 40, 50, 80, и 100 мин от начала термостатирования. Полимер из ампул выделяют высаждением. Для удобства извлечения полимера ампулы ровно обрезают в широкой части, в каждую ампулу добавляют 5...10 мл бензола.

Полученный раствор медленно, тонкой струёй, количественно переносят в предварительно взвешенный стакан, содержащий 30 мл растворителя (гептана, бензина или петролейного эфира), при энергичном перемешивании. Полимер, выпавший в осадок, отделяют от жидкости декантацией, промывают осадителем и высушивают в вакуум-сушильном шкафу при 30...40°C и остаточном давлении 100...150 мм рт. ст. до постоянного веса.

#### Задание

- Определить выход полимера в каждой пробе в процентах к весу исходного мономера.
- Определить удельную вязкость 0,2%-ных растворов полученных полимеров в бензоле и рассчитать для каждого полимера

молекулярный вес по формуле Штаудингера  $M = \frac{1}{K_m} \cdot \frac{\eta_{уд}}{C}$ ,



где  $K_m$  – константа, характерная для данного полимергомологического ряда ( $K_m \cdot 10^4 = 1,06$  – для полистирола в бензоле);  $\eta_{уд}$  – удельная вязкость;  $C$  – концентрация раствора, г/мл.

- Построить графики зависимости молекулярного веса и выхода полимера от продолжительности реакции полимеризации.

Для установления влияния химического строения метакриловых эфиров на свойства полиметакрилатов (вариант 6, табл. 12) помещают в одну ампулу 10 г метилметакрилата и 0,05 г пероксида бензоила, в другую – 10 г этилметакрилата и 0,05 г пероксида бензоила, в третью – 10 г

бутилметакрилата и 0,05 г пероксида бензоила, в четвёртую – 10 г аллилметакрилата и 0,05 г пероксида бензоила. Ампулы запаивают, помещают в водяной термостат и выдерживают при 80°C в течение 6 ч. Наблюдают за скоростью превращения мономеров в полимер, периодически вынимая ампулы из термостата и визуально оценивая текучесть реакционной массы. Отмечают время, когда содержимое ампул теряет подвижность.

### **Задание**

- Сравнить скорости полимеризации мономеров и объяснить причину различия.
- Определить температуру стеклования или размягчения полученных полимеров и объяснить различия.



Для установления влияния концентрации инициатора (вариант 7, табл. 12) отвешивают по 10 г мономера, например бутилметакрилата, в пять ампул и добавляют в них пероксид бензоила (в первую ампулу 0,05 г, во вторую – 0,075 г, в третью – 0,125 г, в четвёртую – 0,20 г, в пятую – 0,50 г). Ампулы запаивают, помещают в водяную баню и выдерживают в ней при 80 °С в течение 2 ч. Установку для полимеризации закрывают предохранительным стеклом.

### **Задание**

- Написать схему реакции полимеризации.
- Качественными реакциями подтвердить строение образовавшегося полимера.
- Выделить полимер высаждением метиловым спиртом из раствора в ацетоне и определить выход полимера в процентах от массы мономера.
- Определить удельную вязкость 0,2%-ных растворов всех проб полимера.
- Построить график зависимости удельной вязкости и выхода полимера от количества инициатора.



Получение полимеров иницированной блочной полимеризацией можно проводить не только в ампулах или формах, но и в любом реакционном объёме при перемешивании и поддержании температуры.

Так, для получения поливинилацетата иницированной блочной полимеризацией (вариант 8, табл. 12) используется прибор, изображённый

на рисунке 15. В круглодонную трёхгорлую колбу, снабжённую обратным холодильником, мешалкой и термометром, загружают 10 г свежеперегнанного винилацетата и 0,01 г пероксида бензоила. Жидкость перемешивают до полного растворения инициатора. Затем колбу помещают в водяную баню, пускают воду в обратный холодильник, нагревают реакционную массу до 70...75°C. Эту температуру поддерживают в течение 2 ч (до образования в колбе прозрачной неперетекающей массы). Завершённость полимеризации контролируют по показателю преломления, который для полимера должен быть равен 1,4665. Пробы отбирают через каждые 15 мин от начала реакции полимеризации.

### Задание

- Написать схему реакции полимеризации.
- Определить выход полимера в процентах от массы мономера.
- Определить качественную растворимость полимера.
- Приготовить лак на основе полимерного поливинилацетата в подходящем растворителе.



## 1.4. Получение сополимеров химически инициированным блочным методом

Блочный метод пригоден также для получения сополимеров различного строения. Примеры рецептов для сополимеров приведены в таблице 13.

Таблица 13

Рецепты для получения блочных сополимеров при химическом инициировании

Компоненты, вес. ч.	Рецепт 1	Рецепт 2	Рецепт 3	Рецепт 4	Рецепт 5
Стирол	5	50	–	–	–
Метилметакрилат	95	–	80	65	20
Аллилметакрилат	–	50	20	–	–
Акрилонитрил	–	–	–	35	–
Бутилметакрилат	–	–	–	–	80
Пероксид бензоила	0,05	2	0,5	0,017	0,05

Для получения сополимеров можно использовать разные методики. Например, для получения сополимера по рецептам 1 и 5 (табл. 13) используется следующая методика.

**Методика получения блочных сополимеров  
при химическом иницировании**

В соответствии с рецептом (табл. 13) готовят смесь мономеров и растворяют в ней указанное в рецепте количество пероксида бензоила. После полного растворения инициатора раствор загружают в трёхгорлую колбу, снабжённую мешалкой с гидрозатвором, обратным холодильником и термометром. Включают мешалку, пускают воду в холодильник и нагревают содержимое колбы на водяной бане при температуре 70...80°C до образования сиропообразного продукта. Полученный продукт охлаждают, разливают в формы и окончательно полимеризуют в термошкафу при повышении температуры от 55 до 110°C в течение 8...10 ч до получения твёрдых образцов прозрачного органического стекла.

Для извлечения готовых изделий из форм последние помещают на 30 мин...1 ч в нагретую до 70°C воду для размачивания бумажной окантовки, после чего вынимают листы органического стекла. Формы подготавливают, как описано на с. 139.

Для получения сополимеров по рецептам со 2 по 4 (см. табл. 13) можно рекомендовать другую методику.

**Методика получения блочных сополимеров  
при химическом иницировании**

Пероксид бензоила растворяют в стироле или метилметакрилате при слабом нагревании на водяной бане. Затем туда же добавляют второй мономер (согласно рецепту аллилметакрилат или акрилонитрил), после чего получают смесь мономеров с инициатором заливают в 2 ампулы из прозрачного тугоплавкого сырья. По рецепту 2 (табл. 13) полимеризацию ведут вначале при температуре 80...90°C до образования гелеобразной массы (что определяется по прекращению перетекания продукта в ампуле при её наклонении), затем температуру повышают до 120...130°C и продолжают полимеризацию до образования совершенно твёрдого стекловидного продукта.

Для контроля завершенности процесса полимеризации через 4...6 ч нагрева при 120...130°C из шкафа осторожно вынимают одну ампулу и после охлаждения вскрывают её. Если в ампуле твёрдый продукт, нагревание прекращают. Если же продукт в ампуле недостаточно твёрд, нагревание второй ампулы продолжают ещё 4 ч.

Полученный сополимер представляет собой твёрдый стекловидный продукт, не растворимый и не набухающий в бензоле, не размягчающийся при нагревании.

По рецепту 3 (табл. 13) ампулы для полимеризации выдерживают в термощкафу при температуре 65°C 8 ч. По истечении указанного времени термощкаф выключают и дают ампулам охладиться до комнатной температуры. Охлаждённые ампулы вскрывают, извлекают продукт.

Сополимер представляет собой бесцветный прозрачный продукт, отличающийся высокой температурой размягчения (240°C) и большой устойчивостью к органическим растворителям.

Согласно методике для рецепта 4 (табл. 13) раствор инициатора в смеси мономеров помещают в ампулу, которую запаивают и выдерживают в водяном термометре при 80°C в течение 4 ч. Затем ампулу охлаждают и, завернув в полотенце, вскрывают. Извлекают из ампулы сополимер, измельчают его. Очищают сополимер высаждением из раствора в ацетоне метиловым спиртом.

### **Задание**

- Определить растворимость сополимеров в органических растворителях и сравнить с растворимостью гомополимеров.
- Определить состав сополимеров одним из способов.
- Определить температуру размягчения сополимеров.



## ***Глава 2. Получение полимеров растворным способом при химическом иницировании***

---

---

Полимеризация в растворе подразумевает реакционную систему, содержащую мономер, растворенный в подходящем растворителе. Исходная система может быть гомогенной (если возбудитель полимеризации и другие добавки растворимы в реакционной массе) или гетерогенной. Соответственно, в зависимости от растворимости полимера в реакционной среде система в ходе процесса также может быть гомогенной или гетерогенной.

Это практически единственный способ полимеризации газообразных мономеров на гетерогенных катализаторах. По сравнению с полимеризацией в массе этот способ обеспечивает более эффективный теплоотвод и позволяет достаточно гибко управлять процессом. Для мономеров, полимеризующихся по радикальному механизму, этих преимуществ в большинстве случаев недостаточно, чтобы сделать полимеризацию в растворе экономически выгодной для крупнотоннажного производства. Помимо дополнительных затрат на выделение полимера из реакционной смеси этот метод обуславливает проведение процесса с пониженной скоростью. Кроме того, разбавление мономера приводит к получению продуктов с меньшей молекулярной массой.

Наибольшее распространение метод радикальной полимеризации в растворе имеет в тех случаях, когда получаемый полимер используется в виде лака. Кроме того, этим способом получают ряд среднетоннажных продуктов специального назначения: некоторые полиакрилаты, поливинилацетат, пенополистирол, фторированные полимеры и т. д.

Проведение процесса полимеризации в растворе – практически единственный промышленный способ получения таких важнейших продуктов, как бутадиенстирольный каучук, полиэтилен высокой и средней плотности, полипропилен, полиформальдегид из мономерного формальдегида и др.

Так как во многих случаях мономеры в условиях проведения процесса находятся в газообразной форме, каталитическую систему обычно растворяют или суспендируют в инертном растворителе. Затем в реактор, где интенсивно перемешивается реакционная среда, непрерывно или периодически подают газообразный мономер по некоторым избы-

точным давлением. Мономер растворяется в реакционной среде и полимеризуется, причем в зависимости от соотношения скоростей подвода мономера, его растворения и собственно полимеризации процесс может протекать в диффузионной, кинетической или переходной области.

Наиболее употребительная аппаратура для проведения процесса полимеризации в растворе – различного типа аппараты смешения. Разбавление мономера позволяет относительно легко регулировать температурный режим процесса в аппаратах с внешним теплоотводом. При относительно низких скоростях процесса реакцию ведут или в аппаратах периодического действия, или непрерывно в каскаде последовательно соединенных аппаратов смешения.

## 2.1. Методики проведения процессов растворной полимеризации

*Цель работы:*

1. Изучить особенности растворного способа полимеризации и описать процесс полимеризации одного из мономеров (по заданию преподавателя).
2. Получить полимеризацией в среде растворителя один из полимеров.
3. Проанализировать полученный по заданию преподавателя полимер и процесс растворной полимеризации.

Первой стадией процесса является очистка мономера от ингибитора и других примесей. Очистку жидких мономеров проводят перегонкой так же, как описано в блочном способе получения полимеров. Твердые мономеры чаще очищают перекристаллизацией. Чистоту мономеров оценивают определением физических констант очищенных мономеров, сравнив результаты с характеристиками мономеров, приведенных в таблице 14.

Таблица 14

Характеристика свойств исходных веществ  
для растворной полимеризации

Исходные вещества	Молекулярная масса	Плотность, кг/м <sup>3</sup>	Температура кипения, °С	Показатель преломления
Стирол	104,14	906	145,2	1,5469
Метилметакрилат	100,11	936	100,3	1,415

Продолжение табл. 14

Исходные вещества	Молекулярная масса	Плотность, кг/м <sup>3</sup>	Температура кипения, °С	Показатель преломления
Винилацетат	86,05	956,8	73	1,3958
Бутилметакрилат	142,19	894	163...164	1,421
Бензол	78	879	80,1	1,50112
Толуол	92,134	866,94	110,625	1,49693
Гептан	100,21	683,76	98,427	1,38764
Метанол	32,04	786,87	64,509	1,3286
Четыреххлористый углерод	153,84	159	76,75	1,4607
Диоксан	88,10	1033,75	101,32	1,42241
Ацетон	58,08	790,8	56,24	1,3558
Хлористый метилен	84	1325,5	40	1,4337
Этанол	46,07	793,56	78,39	1,3611
Этилацетат	88,1	900	77,1	–
Хлороформ	119,5	1488	61,15	1,4455
Петролейный эфир	–	633	40...70	–
Пероксид бензола	242,22	–	106...408	–
Азоизобутиронитрил (порофор, ДАК)	164	–	105...106 (с разложением)	–
Дихлорэтан	99	1260	83	1,44759
N-винилсукцинимид	125	–	–	–
Флуорен	166	–	116...117 (температура плавления)	–
N-винилфталимид	173	–	–	–

Вторая стадия процесса – получение полимера в среде органического растворителя – может быть проведена в разных условиях.

В таблица 15 приведены рецепты для получения полимеров полимеризацией в среде органических растворителей.

Получение полимера в среде органического растворителя проводят, как правило, в круглодонной колбе с обратным холодильником. В колбу загружают мономер, растворяют в нем навеску инициатора, добавляют растворитель. Реакционную массу нагревают в течение заданного времени при постоянной температуре.

Таблица 15

## Рецепты для полимеризации в среде органических растворителей

Компоненты	Рецепты, г							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Стирол свежеперегнанный	30		20		20			
Метилметакрилат свежеперегнанный		50						10
Винилацетат свежеперегнанный				40		10	10	
Пероксид бензоила	0,25	0,5	0,4	0,5	0,4	0,05	0,05	0,05
Толуол	150 мл							
Диоксан		40						
Ацетон		40		10				
Хлористый метилен		40						
Бензол		40	10	10	10		10	10
Метилловый спирт (50%)		40						
Петролейный эфир или бензин		40						
Спирт этиловый				10				
Четыреххлористый углерод			10	10				
Бензин, не содержащий ароматических углеводородов, или метилловый спирт					10			
Этилацетат						10		

Выделяют полимер из раствора осаждением, вливая раствор тонкой струйкой в осадитель при помешивании, осадок полимера отфильтровывают, переносят во взвешенные фарфоровые чашки и высушивают в вакуум-сушильном шкафу до постоянного веса. Параметры процесса при получении полимера зависят от цели процесса и типа получаемого полимера.

#### Методика получения полистирола

При получении полистирола (рецепт 1, табл. 15) поставлена задача установить оптимальный расход растворителя. Для этого в 30 г стирола растворяют 0,25 г пероксида бензоила. Полученный раствор разливают поровну в три колбы и добавляют в колбы толуол: в первую – 90 мл, во вторую – 40 мл, в третью – 20 мл. Соединив колбы с обратными холодильниками, нагревают

их на водяной бане при 80°C в течение 6 ч. Полимеры высаждают из толуольного раствора в трехкратный избыток гептана, отфильтровывают и сушат во взвешенных фарфоровых чашках при 80°C до постоянного веса.

### Задание

- Определить выход полимеров во всех трех пробах в граммах и процентах от мономера, загруженного на полимеризацию.
- Определить молекулярный вес всех проб полимера вискозиметрическим методом в бензольном растворе.
- Объяснить различия проб.



При получении полимеров по рецептам 2 и 4 (табл. 15) можно установить влияние характера растворителя на скорость процесса и молекулярную массу полимера.

#### Методика получения полиметилметакрилата

При получении полиметилметакрилата (рецепт 2, табл. 15) в 50 г метилметакрилата растворяют 0,5 г пероксида бензоила, после чего раствор поровну разливают в пять круглодонных колб. В каждую колбу добавляют по 40 г разных растворителей (диоксан, ацетон, хлористый метилен, бензол, метанол). Колбы соединяют с обратными холодильниками и выдерживают их в водяной бане при 65°C 6 ч. Полимеры выделяют осаждением (из хлористого метилена и бензола – петролейным эфиром или бензином, а из диоксана и ацетона – водой). Выпавшие в осадок полимеры высушивают в вакуум-сушильном шкафу при 60°C и остаточном давлении 500...600 мм рт. ст. до постоянного веса. Согласно рецепту 4 в таблице 15, в 40 г винилацетата растворяют 0,5 г пероксида бензоила и поровну разливают в 4 круглодонные колбы, в которые добавляют по 10 г растворителей (этанол, ацетон, бензол, четыреххлористый углерод). Колбы соединяют с обратными холодильниками и нагревают в водяной бане при 80°C в течение 3 ч. Выделяют поливинилацетат из растворов путем испарения растворителей. Для этого полученные растворы полимеров переливают во взвешенные фарфоровые чашки и выпаривают растворители на водяной бане с закрытым электрообогревателем в вытяжном шкафу. Затем чашки помещают в вакуум-сушильный шкаф и окончательно удаляют растворители при 60°C и остаточном давлении 500...600 мм рт. ст. Пробы выдерживают в шкафу до постоянного веса, постоянно снимая давление до 100...200 мм рт. ст.

### Задание

- Определить выход полимеров в каждой пробе в граммах и в % от загруженного мономера.
- Определить молекулярные веса полимеров вискозиметрическим методом: для полистирола (рецепт 2) в бензольном растворе при 30°C ( $K = 1,06 \cdot 10^4$ ,  $\alpha = 0,735$ ), а для поливинилацетата (рецепт 4) в ацетоне при 25 °C ( $K = 1,88 \cdot 10^2$ ,  $\alpha = 0,69$ ).
- По результатам опытов составить таблицу (например, как показано в табл. 16) и объяснить причину различия выходов и молекулярных весов полимеров, полученных в разных растворителях.



Таблица 16

#### Результаты опытов

Растворитель	Выход полимера, %	Приведенная вязкость	Молекулярный вес

Влияние активного растворителя рассмотрено на примере полимеризации стирола (рецепт 3, табл. 15). Для этого в две круглодонные колбы загружают по 10 г стирола, по 0,2 г пероксида бензоила и по 10 г растворителя (в одну колбу – бензол, в другую – четыреххлористый углерод). Колбы соединяют с обратными холодильниками и нагревают на водяной бане при 90...95°C в течение 4 ч. Затем высаждают полимеры петролейным эфиром. Осадки переносят во взвешенные фарфоровые чашки и высушивают до постоянного веса при 80°C и остаточном давлении 500...600 мм рт. ст. в вакуум-сушильном шкафу.

### Задание

- Определить выход полимеров в каждой пробе в граммах и в % от загруженного мономера.
- Определить молекулярные веса полимеров вискозиметрическим методом.
- Объяснить различия, установленные в ходе экспериментов.
- Написать предполагаемую схему реакции в присутствии четыреххлористого углерода.



На примере рецепта 5 (табл. 15) можно убедиться в широких возможностях растворного способа проведения процесса полимеризации,

так как можно получить полимер либо в виде раствора, либо в виде суспензии. В зависимости от назначения полимера он может быть выделен в твердом виде либо непосредственно перерабатываться в виде раствора. В зависимости от характера органического растворителя изменится технология выделения полученного полимера в твердом виде из реакционной массы.

Согласно методике (рецепт 5, табл. 15) в одной колбе проводят полимеризацию стирола в среде бензина или метилового спирта, а в другой колбе – в бензоле. Обе колбы помещают в водяную баню с температурой 80°C и выдерживают в течение 4 ч, предварительно соединив колбы с обратными холодильниками. В холодильники подается охлаждающая вода. В первой колбе полимер выпадает в осадок, а во второй остается в растворе. Осадок из первой колбы отделяют декантацией, переносят в предварительно взвешенную фарфоровую чашку и высушивают в вакуум-сушильном шкафу при 80°C и 500...600 мм рт. ст. до постоянного веса. Полимер из раствора второй колбы осаждают метанолом при перемешивании, а затем поступают как с первой пробой.

### Задание

- Определить в обеих пробах выход полимера в % к весу исходного мономера.
- Определить удельную вязкость 0,2%-ных растворов полимеров в бензоле.
- Теоретически обосновать полученные результаты.



### Методика получения поливинилацетата

Согласно рецептам 6 и 7 (табл. 15) получают поливинилацетат на установке, представленной на рисунке 15. Пероксид бензоила растворяют в винилацетате и загружают в трехгорлую колбу емкостью 0,3 л, снабженную мешалкой, гидрозатвором, обратным холодильником и термометром. Затем туда же вносят растворитель, включают мешалку, пускают воду в холодильник и нагревают колбу на водяной бане при 74...76°C в течение 7...8 ч до получения сиропобразного полимера. Завершенность процесса контролируют по показателю преломления. В рецепте 6 (табл. 15) показатель преломления приближается к концу полимеризации к 1,6413 и не должен изменяться в течение часа, а в рецепте 7 – к 1,4730.

Показатель преломления определяют вначале через каждые 30 мин после начала нагревания, затем через час. Вычерчивают кривые изменения показателя преломления от продолжительности процесса.

### **Задание**

- Сравнить полученные зависимости и объяснить различия в протекании процессов.
- Получить на основе полученных растворов пленкообразующие композиции.
- Приготовить методом полива из раствора покрытия на стеклянные и металлические подложки.



Расширить возможности использования полученного раствора полимера можно на примере рецепта 8 (табл. 15). Согласно этому рецепту по методике, описанной для полимеризации винилацетата в рецептах 6 и 7 (табл. 15), получают раствор полиметилметакрилата.

### **Задание**

- Разделить полученный раствор полиметилметакрилата в метаноле на три равные части. Приготовить из первой части пленкообразующую композицию и методом полива ее из раствора приготовить покрытия на стеклянные и металлические подложки.
- Из второй части полученного растворителя приготовить клеевую композицию и использовать ее для склеивания пластинок органического стекла из полиметилметакрилата друг с другом.
- Оставшуюся третью часть раствора использовать для выделения полиметилметакрилата осаждением в твердом виде.



Растворный метод полимеризации широко используется для изучения влияния различных факторов на процесс полимеризации и свойства образующегося полимера.

При изучении влияния тех или иных факторов на процесс получения полимера в среде органического растворителя, реакцию, как правило, проводят в ампулах. В зависимости от поставленной цели возможны различные варианты.

### Методика проведения полимеризации. Вариант 1.

Для изучения полимеризации винилацетата в колбе готовят раствор инициатора в 13...14 мл мономера и загружают из микробюретки по 3 мл раствора в каждую ампулу, а затем добавляют необходимое количество указанного в задании растворителя. Запаянные ампулы помещают в термостат с заданной температурой и выдерживают необходимое время. По окончании полимеризации охлажденные ампулы вскрывают, если необходимо, добавляют растворитель и осаждают полимер, проверяя полноту осаждения. Из растворов в ароматических и хлорированных углеводородах осаждение проводят в петролейный эфир, из раствора в этиловом спирте – в горячую дистиллированную воду.

Полимеры отфильтровывают, промывают осадителем и сушат в предварительно взвешенных чашках Петри сначала на воздухе, а затем в термостате при 40°C или в вакуум-сушильном шкафу при комнатной температуре до постоянной массы.

Задания также можно варьировать. Так, при проведении полимеризации винилацетата при 75°C в течение 4 ч в присутствии 1 вес. % от мономера перексида бензоила, загружают в каждую ампулу по 3 мл мономера и добавляют растворитель.

1. По заданию 1. В первую ампулу добавляют 3 мл этилового спирта, во вторую – 3 мл толуола, в третью – 3 мл бензола, в четвертую – 3 мл этилацетата.
2. По заданию 2. В первую ампулу добавляют 3 мл дихлорэтана, во вторую – 3 мл четыреххлористого углерода, в третью – 3 мл этилацетата, в четвертую – 3 мл бензола.
3. По заданию 3. В первую ампулу добавляют 1 мл, во вторую – 2 мл, в третью – 3 мл, в четвертую – 4 мл этилового спирта или дихлорэтана.

### Задание

В каждой ампуле необходимо определить:

- выход полимера (в г и % от исходного мономера);
- скорость полимеризации (в %/ч или %/мин и в моль/л·сек);
- молекулярный вес полимера вискозиметрическим методом.



Условия проведения полимеризации оформить в виде таблицы 17, а полученные результаты свести в таблицу 18.

Таблица 17

## Условия проведения опытов

Номер опыта	Загрузка						Концентрация в растворе				
	Мономер			Инициатор		Растворитель		Мономер		Инициатор	
	мл	г	моль	г	%	мл	г	г/л	моль/л	г/л	моль/л

Таблица 18

## Результаты опытов

Номер опыта	Температура, °С	Время, ч	Выход полимера		Скорость полимеризации		Характеристика полимера	
			г	%	%/ч или %/мин	моль/л·с	г	молекулярный вес

При проведении полимеризации с различным количеством растворителя построить графики зависимости скорости полимеризации и молекулярного веса от количества растворителя.

Сделать выводы о влиянии исследуемого фактора на процесс.

**Вариант 2.** Для изучения влияния концентрации мономера в растворе на его полимеризацию процесс проводят по методике, приведенной в *варианте 1*. Например, проводят полимеризацию метилметакрилата или бутилметакрилата при 80°С в течение 4 ч в присутствии 2 вес. % инициатора (ДАК или ПБ) от массы мономера, загружая в каждую из 4 ампулы по 3 мл мономера и растворитель:

По заданию 1. В первую ампулу добавляют 3 мл бензола, во вторую – 3 мл толуола, в третью – 3 мл ксилола, в четвертую – 3 мл дихлорэтана;

По заданию 2. В первую ампулу добавляют 3 мл дихлорэтана, во вторую – 3 мл бензола, в третью – 3 мл этилацетата, в четвертую – 3 мл метилэтилкетона;

По заданию 3. В первую ампулу добавляют 1 мл, во вторую – 2 мл, в третью – 3 мл и в четвертую – 4 мл бензола или дихлорэтана.

## Задание

- В каждой ампуле необходимо определить:
- выход полимера (в г и % от исходного мономера);
  - скорость полимеризации (в %/ч или %/мин и в моль/л·с);
  - молекулярный вес полимера вискозиметрическим методом.



Условия проведения полимеризации оформить в виде таблицы 17, а полученные результаты свести в таблицу 18.

При проведении полимеризации с различным количеством растворителя построить графики зависимости скорости полимеризации и молекулярного веса полимера от количества растворителя.

Сделать выводы о влиянии исследуемого фактора на процесс.

*Вариант 3.* Для изучения влияния типа растворителя на полимеризацию стирола согласно методике, приведенной в варианте 1, провести полимеризацию стирола при 80°C в течение 4 ч в присутствии 3 вес. % (от мономера) ПБ или ДАК, загружая в каждую из четырёх ампул по 3 мл стирола и растворитель:

По заданию 1. В первую ампулу добавляют 3 мл бензола, во вторую – 3 мл дихлорэтана, в третью – 3 мл четырёххлористого углерода, в четвёртую – 3 мл этилацетата;

По заданию 2. В первую ампулу добавляют 3 мл бензола, во вторую – 3 мл толуола, в третью – 3 мл ксилола, в четвёртую – 3 мл этилацетата;

По заданию 3. В первую ампулу добавляют 1 мл, во вторую – 2 мл, в третью – 3 мл и в четвёртую – 4 мл толуола (или дихлорэтана).

## Задание

- В каждой ампуле определить:
- выход полимера (в г и % от исходного мономера);
  - скорость полимеризации (в %/ч или %/мин и в моль/л·сек);
  - молекулярный вес полимера вискозиметрическим методом.



Условия проведения полимеризации оформить в виде таблицы 17, а полученные результаты свести в таблицу 18.

При проведении полимеризации с различным количеством растворителя построить графики зависимости скорости полимеризации и молекулярного веса от количества растворителя. Сделать выводы.

## 2.2. Пример обработки экспериментальных данных

Проведена полимеризация стирола ( $M = 104,14$ ;  $\rho_4^{20} = 903 \text{ кг/м}^3$ ) в дихлорэтане с инициатором ДАК ( $M = 164$ ). Суммарный объём загрузки 4 мл.

В ампулу загружено:

- стирол – 3 мл или  $3 \cdot 0,903 = 2,71 \text{ г}$  или  $\frac{2,71}{104,14} = 0,026 \text{ моль}$ ;
- ДАК – 0,06г или  $\frac{0,06}{2,71} \cdot 100 = 2,21 \text{ вес. \%}$  (от стирола);
- дихлорэтан – 1мл

Концентрация мономера в растворе равна

$$\frac{2,71 \cdot 1000}{4} = 677,5 \text{ г/л или } \frac{677,5}{104,14} = 6,51 \text{ моль/л.}$$

Концентрация инициатора в растворе равна

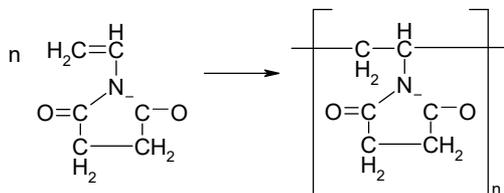
$$\frac{0,06 \cdot 1000}{4} = 15 \text{ г/л или } \frac{15}{164} = 0,0915 \text{ моль/л.}$$

Выход полимера составил 1,625 или  $\frac{1,625}{2,71} \cdot 100 = 60 \text{ \%}$ .

Скорость полимеризации равна  $\frac{60}{4} = 15\% \text{ в ч}$  или  $\frac{60}{4 \cdot 60} = 0,26\%$

в мин или  $\frac{6,51 \cdot 60}{4 \cdot 3600 \cdot 100} = 27,1 \cdot 10^{-6} \text{ моль/(л \cdot с)}$ .

*Вариант 4.* На примере полимеризации N-винилсукцинимида изучают влияние добавок флуорена на процесс растворной полимеризации этого мономера. Ниже представлена схема полимеризации N-винилсукцинимида:



Для проведения полимеризации N-винилсукцинимида в сухих чистых колбах готовят растворы необходимых количеств мономера, инициатора и флоурена в дихлорэтаноле и при помощи капиллярных воронок вносят растворы в ампулы. Ампулы запаивают и устанавливают в термостат, где выдерживают при заданной температуре определенное время. Затем ампулы охлаждают на воздухе, вскрывают и выделяют полимер осаждением в этиловый спирт. После тщательной промывки на фильтре Бюхнера полимер сушат при 60°C до постоянной массы.

Проводят полимеризацию N-винилсукцинимида при 65°C в течение 3 ч в присутствии 1 вес. % (от мономера) ПБ:

По заданию 1. Концентрация флоурена 4 вес. % (от мономера); весовое соотношение дихлорэтан: мономер = 6:1; 8:1; 10:1; 12:1.

По заданию 2. Концентрация флоурена 0,5; 1; 2 и 4 вес. % (от мономера); весовое соотношение дихлорэтан: мономер = 12:1.

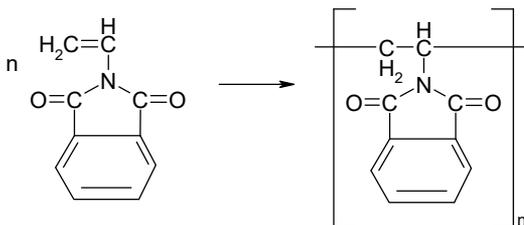
### Задание

- Определить растворимость полимеров.
- Определить влияние количества дихлорэтанола на выход и характеристическую вязкость полимера.
- Определить влияние концентрации флоурена на характеристическую вязкость полимера.
- Построить графики зависимости выхода полимера и характеристической вязкости от исследуемых факторов.



Условия проведения полимеризации оформить в виде таблицы 17, а полученные результаты свести в таблицу 18.

*Вариант 5.* Изучают особенности протекания растворной полимеризации N-винилфталимида. Полимеризацию N-винилфталимида можно представить схемой:



Для проведения полимеризации N-винилфталимида готовят раствор необходимого количества мономера и инициатора в соответствующем растворителе и заполняют ампулы из расчёта загрузки в каждую ампулу не более 3 мл раствора. Заполненные ампулы помещают в термостат и выдерживают при заданной температуре определённое время, охлаждают до комнатной температуры и вскрывают.

При полимеризации в бензоле полимер по мере образования выпадает в осадок в виде белого порошка, полимеризация в дихлорэтане протекает гомогенно.

В первом случае порошок отделяют от жидкой фазы, тщательно промывают бензолом и сушат в вакуум-шкафу при 60°C. Для более полной очистки полимер переосаждают в бензол из раствора в метиленхлориде с последующей сушкой в тех же условиях. Полимер из раствора в дихлорэтане выделяют высаждением в бензол.

Проводят полимеризацию N-винилфталимида при 65°C в течение 3 ч в присутствии 0,5 вес. % (от мономера) ПБ или ДАК.

По заданию 1. Весовое соотношение растворитель (дихлорэтан и бензол): мономер = 2:1; продолжительность 1, 2, 3 и 4 ч.

По заданию 2. Весовое соотношение растворитель: мономер = 0,5:1; 1:1; 2:1 и 3:1. Продолжительность полимеризации – 3 ч.

### **Задание**

- Определить влияние природы растворителя (дихлорэтан или бензол) на скорость полимеризации N-винилфталимида.
- Определить влияние количества растворителя (дихлорэтан или бензол) на скорость полимеризации.
- Построить графики зависимости скорости полимеризации (в %/ч) от природы и количества растворителя (дихлорэтан).
- Условия и результаты опытов оформить в виде таблиц 17 и 18 соответственно.



### *Глава 3. Получение полимеров эмульсионным способом*

---

---

Полимеризация в эмульсии является основным способом производства полиизопрена, полибутадиена, полихлоропрена и некоторых других.

Благодаря особому механизму протекания процесса в мицеллах эмульсионную полимеризацию можно вести с большой скоростью при относительно низких температурах и получать продукты с максимальной молекулярной массой. Так, при полимеризации стирола в эмульсии молекулярная масса продукта составляет около миллиона.

В кинетическом отношении эмульсии – весьма сложные и своеобразные системы. Исследования кинетики показало, что роль эмульгатора не ограничивается только повышением стабильности эмульсии мономера в воде. Он определяет размер суммарной поверхности дисперсной фазы и число частиц, влияя тем самым на скорость диффузии мономера в мицеллы и в конечном счете на скорость процесса полимеризации.

Недостаток этого метода – загрязнение продукта следами эмульгатора и других добавок, необходимость отделения водной фазы (на центрифуге или фильтре), отмычки от компонентов реакционной среды, сушки и первичной переработки (шнековании), что приводит к его удорожанию по сравнению с полимеризацией в массе. Наиболее широко применяется в производстве каучуков.

Особенности полимеризации в дисперсной среде диктуют применение реакторов с эффективными перемешивающими устройствами и внешними теплообменными поверхностями. Процесс обычно ведут периодически в кубовых реакторах, объем которых может достигать десятков кубометров (суспензионная полимеризация винилхлорида осуществлена в Японии периодическим способом в реакторе объемом 140 м<sup>3</sup>).

Для проведения непрерывных процессов используют каскады последовательно расположенных реакторов смешения. При производстве каучуков и некоторых сополимеров число ступеней в каскаде достигает 20 и более.

До сих пор речь шла о проведении радикальной полимеризации в дисперсной среде. Принципиально подобный процесс можно осуществить и при ионной полимеризации. Для этого могут быть использованы

несмешивающиеся жидкости. Мономер может преимущественно растворяться в одной из фаз. В качестве сильнополярной среды, хорошо растворяющей мономер (триоксан, окись этилена и др.), можно применять циклические карбонаты (при кислотном иницировании), диметилформамид и диметилсульфоксид (при анионном). В неполярных средах эти вещества образуют отдельную фазу уже при небольших концентрациях. В эту фазу экстрагируется мономер и катализатор из раствора, что позволяет получить весьма высокие скорости превращения при добавках 1–5% дисперсной фазы.

### 3.1. Особенности процессов получения полимерных латексов

*Цель работы:*

1. Ознакомиться с теоретическими особенностями эмульсионных процессов и проведением их в промышленности.
2. Изучить химическую сущность, последовательность операций в эмульсионных процессах полимеризации и получить один из полимеров эмульсионным способом.
3. Составить материальные балансы по стадиям проводимого процесса.
4. Изучить свойства полученного полимера.

В настоящее время эмульсионная полимеризация – основной промышленный метод получения полимеров и сополимеров на основе сопряженных диенов (бутадиена, изопрена и др.). Кроме того, большой практический интерес представляет эмульсионный способ полимеризации ряда винильных мономеров (винилацетата, винилхлорида, акрилатов и метакрилатов, их смесей).

Эмульсионные процессы имеют ряд преимуществ в сравнении с другими техническими способами проведения полимеризации. В отличие от полимеризации в массе в эмульсионном процессе, благодаря присутствию дисперсной среды (как правило, воды) облегчается отвод тепла из реакционной зоны. Довольно часто эмульсия полимера может быть использована как таковая (без выделения из нее полимера). Это относится к изготовлению покрытий, лаков, красителей и т. д. Для всех методов полимеризации, кроме эмульсионного, наблюдается обратная зависимость скорости полимеризации от молекулярной массы полимера, что существенно ограничивает практическую возможность регулирования

молекулярной массы. Эмульсионная полимеризация – уникальный процесс синтеза полимеров, позволяющий повысить молекулярную массу полимера без снижения скорости полимеризации, т. е. изменять эти параметры в широких пределах независимо друг от друга. Наконец, в эмульсионном процессе возможно применение более низких температур полимеризации (так называемая «холодная полимеризация»), чем при полимеризации в массе, среде органического растворителя, суспензии, а также возможность получения полимеров с более низкой степенью полидисперсности.

Чем обусловлены перечисленные выше особенности эмульсионных процессов?

Сущность эмульсионного процесса полимеризации состоит в том, что реакционную массу, представляющую собой эмульсию мономера в дисперсионной среде с водорастворимым инициатором, выдерживают при перемешивании и определенном режиме до заданной конверсии с образованием конечного продукта в виде латекса с размером частиц полимера не выше 5 мкм.

Таким образом, полимеризация в эмульсии предполагает наличие следующих основных компонентов: мономера (или нескольких мономеров при сополимеризации), дисперсионной среды, эмульгатора, инициатора.

Дисперсную фазу образуют мономеры, природа и количество которых определяют основной комплекс свойств получаемого полимера.

Дисперсионной средой обычно является вода – дешевый, нетоксичный, пожаробезопасный растворитель, подвергаемый специальной подготовке. Чаще всего в промышленности используют умягченную или деионизированную на ионообменных смолах воду, которую иногда подвергают также деаэрации для удаления растворенного в ней кислорода, способного ингибировать радикальную полимеризацию многих мономеров.

Соотношение дисперсионной и дисперсной фаз определяется условиями проведения процесса и назначением получаемого латекса. При уменьшении количества дисперсионной фазы или понижении температуры процесса повышается вязкость латекса и ухудшаются технические свойства полимера, т. к. возрастает роль реакций, приводящих к разветвлению и сшиванию. Увеличение количества воды благоприятно сказывается на условиях теплообмена, облегчает автоматический контроль и ре-

гулирование процесса, положительно влияет на кинетику полимеризации и свойства полимера, но одновременно снижается эффективность использования оборудования, повышается расход материалов при выделении полимера из латекса. При высокотемпературной полимеризации (~50°C) и при получении латексов с высокой концентрацией используют соотношение вода:мономер – 1,05...1:1 масс. ч., а при низкотемпературной – 1,3...2:1.

Обязательным компонентом в эмульсионной полимеризации является эмульгатор.

Наиболее часто в качестве эмульгаторов используют мыла (соли жирных кислот и натриевые соли ароматических и алифатических сульфокислот). Мыла карбоновых кислот могут представлять собой индивидуальные вещества (соли олеиновой, стеариновой и др. кислот), но чаще они являются смесями на основе природных или синтетических продуктов. Широкое применение нашли парафинаты – мыла синтетических жирных кислот фракции C<sub>10</sub>...C<sub>16</sub>. При выделении полимеров из латекса большая часть жирных кислот остается в полимере и снижает его физико-механические показатели. Поэтому часто парафинаты применяют совместно с эмульгаторами других типов, из которых наибольший практический интерес представляют мыла на основе канифоли.

Мыла на основе канифоли при коагуляции латекса практически полностью остаются в полимере, не загрязняя сточных вод и не ухудшая свойств полимера.

Из солей сульфокислот наибольшее значение имеют мыла на основе дибутилнафталинсульфокислот (некаль) и алкилсульфонаты, полученные при омылении продуктов сульфохлорирования синтетических парафинов или газойлевой фракции нефти. Последний эмульгатор получил название СТЭК – стандартный контактный эмульгатор или контакт Петрова. Основным недостатком некаля и СТЭК является высокая стойкость к биологическому окислению, что сильно затрудняет очистку сточных вод. Поэтому некаль, в прошлом важнейший промышленный эмульгатор, постепенно заменяется другими.

Молекулярная растворимость мыла в воде очень незначительна, и при увеличении концентрации его выше определенного (критического) значения происходит агрегирование молекул мыла в коллоидальные кластеры или мицеллы. Критическая концентрация мицеллообразования (ККМ) зависит от природы эмульгатора, температуры и многих других факторов. Обычно ККМ составляет около 0,05%. Между частицами

эмульгатора в растворе и мицеллах существует динамическое равновесие. Каждая мицелла состоит из 50...100 молекул эмульгатора. Мицеллы (с. 116) могут иметь сферическую (а) или пластинчатую формы (б).

В обоих случаях полярные группы эмульгатора располагаются во внешней части мицеллы и обращены к воде, а углеводородные радикалы – во внутренней. Длина пластинчатых мицелл равна 0,05...0,2 мкм, а диаметр шарообразных мицелл равен удвоенной длине молекул эмульгатора. Число и размер мицелл зависит от соотношения между количествами эмульгатора и мономера. При увеличении количества эмульгатора возрастает число мицелл меньшего размера, т. е. возрастает поверхность мицелл.

При введении мономера, нерастворимого или плохо растворимого в воде, лишь очень небольшая часть его растворяется и переходит в раствор. Основная часть мономера диспергирована в виде капель, размер которых зависит от скорости перемешивания. Диаметр таких капель не менее 1 мкм, т. е. значительно больше, чем размер мицелл. Так, методами электронной микроскопии, светорассеяния и ультрацентрифугирования установлено, что концентрация мицелл в типовом эмульсионном процессе составляет  $10^{18}$  частиц/мл, а каплеь мономера в 1 мл не менее  $10^{10}$ ... $10^{11}$ . При наличии мицелл мыла часть молекул мономера диффундирует во внутреннюю часть мицелл. Эту часть мономера можно рассматривать как бы растворившуюся в воде.

Явление, когда труднорастворимое гидрофобное вещество поглощается мицеллами мыла и стабильно существует в водной фазе, называется солюбилизацией. Эмульгатор играет двоякую роль: во-первых, понижает натяжение на границе раздела фаз «мономер–вода», что облегчает эмульгирование мономера в воде; во-вторых, эмульгаторы солюбилизируют мономеры. При увеличении концентрации эмульгатора в реакционной системе скорость полимеризации возрастает.

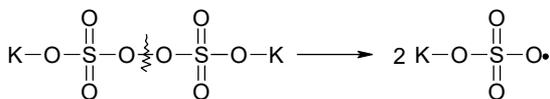
Где и как развивается процесс эмульсионной полимеризации, удобно рассмотреть с помощью рисунка 12.

Несмотря на наличие в системе большого количества мицелл, суммарное количество мицеллярно-растворимого мономера относительно невелико (1 мицелла может вобрать в себя лишь около 100 молекул мономера). Остальной мономер существует в виде капель эмульсии, на внешней поверхности которых адсорбируются молекулы эмульгатора гидрофобной группой к углеводороду, а гидрофильной – к воде.

Иницирование эмульсионной полимеризации, как правило, осуществляется веществами, растворимыми в воде, например пероксида водорода



или



персульфат калия

При использовании такого инициатора свободные радикалы образуются в водном растворе и могут встречаться с каплями мономера и мицеллами, содержащими солюбилизированный мономер.

Именно в мицеллах мыла, во внутренней части которых растворен мономер, а в поверхностный слой диффундируют свободные радикалы, образовывавшиеся в водной фазе в результате распада водорастворимого инициатора, и начинается полимеризация.

Протеканию реакции полимеризации в мицеллах благоприятствует высокая концентрация в них мономера. И значительно большее, чем в капельках мономера, отношение поверхности к объему.

Рост полимерных цепей начинается в небольшой части мицелл (0,1%), присутствующих в системе, и развивается за счет солюбилизированных молекул мономера.

По мере протекания полимеризации мицеллы растут, пополняясь мономером из капель путем диффузии через водный раствор.

По мере роста размеров активных мицелл, содержащих наряду с мономером образовавшийся полимер, они поглощают все больше и больше молекул эмульгатора из раствора. При этом быстро наступает состояние, когда концентрация эмульгатора в растворе становится ниже его ККМ, и тогда неактивные мицеллы (те, в которых полимеризация не идет) становятся неустойчивыми, а эмульгатор, содержащийся в таких мицеллах, переходит в раствор.

При степени превращения 2...15%, которая зависит от условий полимеризации, размер активных мицелл становится значительно больше, чем исходных мицелл. Их уже нельзя считать мицеллами, а правильнее

говорить о частицах полимера, набухших в мономере. Все мицеллы и практически весь эмульгатор сорбируются частицами полимера. Вследствие этого капельки мономера становятся неустойчивыми и при прекращении перемешивания начинают коалесцировать (сливаться).

В гомогенных условиях полимеризация протекает при постоянной концентрации мономера в частицах за счет диффузии мономера из капель. В процессе полимеризации число полимерных частиц не меняется. С увеличением размера полимерных частиц величина капель мономера уменьшается. Наконец, при степени превращения 50...80% капельки мономера исчезают, а частицы полимера содержат весь непрореагировавший мономер. По мере уменьшения концентрации мономера в частицах полимера скорость полимеризации непрерывно падает.

Полимер представляет собой частицы диаметром 0,05...0,2 мкм, промежуточные по размеру между исходными мицеллами и капельками мономера.

Согласно теории Медведева, образование первичных радикалов, активация мономера, рост и обрыв цепей происходят в поверхностных слоях мицелл эмульгатора или в адсорбционных слоях эмульгатора на поверхности латексных частиц.

В настоящее время нет достаточно надежных данных, позволяющих сделать однозначный вывод о месте протекания реакций полимеризации в эмульсионном процессе. Но в ряде случаев можно утверждать, что рост цепей идет на поверхности латексных частиц. Это относится к системам, в которых образующийся полимер не способен заметно набухать в собственном мономере, в частности, если полимер совершенно нерастворим в мономере (полимеризация этилена, акрилонитрила и др.), ограниченно растворим (винилхлорид, винилиденхлорид) или если при полимеризации образуется сетчатый полимер, возможности набухания которого сильно ограничены плотной сеткой межмолекулярных связей.

Такой сложный характер формирования латексных частиц делает ход эмульсионной полимеризации в значительной мере зависящим от условий ее проведения.

К числу существенных недостатков эмульсионной полимеризации относится многокомпонентность. Это вызывает необходимость тщательной отмывки полимера от примесей, влияющих на эксплуатационные свойства полимерных материалов. Кроме основных компонентов эмульсионной системы, в ней могут присутствовать другие вещества, например, регуляторы молекулярной массы полимера, из которых большое

практическое применение нашли диизопропилксантогендисульфид (ди-проксид, применяемый при высокотемпературной полимеризации) и третдодecilмеркаптан (при низкотемпературной полимеризации).

В качестве инициаторов могут быть применены окислительно-восстановительные иницирующие системы, и в этом случае необходимы добавки веществ, облегчающих растворимость солей металлов переменной валентности (восстановителей). Для создания определенного значения pH среды вводят буферы (фосфаты, ацетаты, бикарбонаты щелочных металлов), а для поддержания определенного поверхностного натяжения и снижения вязкости латекса в конце полимеризации в реакцию систему вводят электролиты (KCl, NaCl, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и др.).

Если же латекс полимера не является товарным продуктом, то возникает необходимость дополнительных операций выделения полимера из латекса (коагуляция латекса, промывка полимера, его сушка, очистка маточников), что усложняет технологический процесс эмульсионной полимеризации, удорожает полимер.

## 3.2. Экспериментальная часть

В таблице 19 приведена характеристика исходных веществ.

Таблица 19

Характеристика исходных веществ для эмульсионной полимеризации

Исходные вещества	Молекулярная масса	Плотность, кг/м <sup>3</sup>	Температура кипения (плавления), °С	Показатель преломления
Стирол	104,14	906	145,2	1,5469
Метилметакрилат	100,11	936	100,3	1,415
Винилацетат	86,05	956,8	73	1,3958
Бутилметакрилат	142,19	894	163...164	1,421
Акрилонитрил	53,06	806	77,3	1,3911
Метилакрилат	86,09	956	80,3	1,404
Вода дистиллированная	18	998,23 (20°С)	100	1,33299
Персульфат калия	270,33	2480	–	–
Персульфат аммония	226,21	1982	120 (разложение)	–
Пероксид водорода	34,02	1450	80,2 (47 мм рт. ст.)	1,4067
Пероксид бензоила	242,23	–	106-108 (с разложением)	–



## **Методика проведения эксперимента**

### **Стадия подготовки компонентов**

Целью этой стадии является очистка мономеров от ингибитора и других примесей, а также приготовление растворов, необходимых на разных стадиях проведения эксперимента.

Для отмывки стирола от ингибитора необходимо приготовить 10%-ный водный раствор гидроксида натрия. А для выделения полимеров из латекса необходимо приготовить 10%-ные водные растворы электролитов (хлорида натрия, алюмокалиевых квасцов или железоаммониевых) в соответствии с заданным рецептом или перегонкой при остаточном давлении 1...2 мм рт. ст.

Винилацетат, акрилонитрил и метилакрилат имеют сравнительно невысокие температуры кипения, а поэтому могут быть очищены перегонкой при атмосферном давлении, отбирая прозрачные фракции с постоянными температурами кипения (73, 77 и 80°C соответственно).

Метилметакрилат и бутилметакрилат очищают перегонкой при пониженном давлении. Для создания вакуума установку для перегонки (рис. 5) соединяют с водоструйным насосом.

N-винилкарбазол очищают перекристаллизацией из метилового (этилового, изопропилового) спирта.

В колбу для перегонки загружают 30...50 мл стабилизированного мономера (в соответствии с заданным рецептом), а затем измеряют количество предгона и целевой фракции (очищенного мономера). Перегонку нельзя осуществлять досуха, а поэтому будет еще остаток после перегонки, количество которого также фиксируют. Составляют материальный баланс стадии в виде таблицы.

Например, для стадии очистки бутилметакрилата материальный баланс приведен в таблице 20.

Процесс очистки стирола включает две стадии:

- отмывку мономера от ингибитора путем воднощелочной экстракции.
- осушку стирола, отмытого от ингибитора.

Для отмывки стирола от ингибитора готовят 200 г (186,8 мл) 10%-го водного раствора едкого натра и делят его на 5 порций (~37 мл).

Таблица 20

## Материальный баланс очистки бутилметакрилата (на одну операцию)

Приход	г	%	Расход	г	%
Бутилметакрилат стабилизированный, в т. ч.	44,75	100	1. Предгон	1,34	2,99
а) бутилметакрилат	44,30	99	2. Очищенный бутилметакрилат	30,6	68,34
б) ингибитор	0,45	1	3. Остаток после перегонки (в том числе ингибитор)	8,2	18,32
			4. Механические потери	4,31	10,35
ИТОГО	44,75	100	ИТОГО	44,75	100

**Методика очистки стирола**

В делительную воронку с герметично притертым краном и пробкой заливают 50 мл стирола (45,3 г) и первую порцию (~37 мл) 10%-ного водного раствора едкого натра. Воронку закрывают пробкой (кран также закрыт!) и встряхивают 5...10 раз. Далее воронку закрепляют в штативе в вертикальном положении и выдерживают до четкого разделения содержимого воронки на две фазы – верхнюю, содержащую стирол, и нижнюю, содержащую водно-солевой раствор. Затем открывают верхнюю пробку воронки и плавно открывают кран, осторожно сливая водный слой в предварительно взвешенный стакан. Оставшийся в делительной воронке органический слой подвергают повторным промывкам, всякий раз добавляя новую порцию раствора щелочи. Отмывку проводят до тех пор, пока цвет промывных вод не перестанет изменяться. Все промывные воды, собранные в стакане, взвешивают. Они содержат примеси стирола, а поэтому взвешивание необходимо проводить в вытяжном шкафу (так же, как и весь процесс очистки стирола). Оставшийся в делительной воронке стирол, отмытый от ингибитора, сливают в предварительно взвешенную коническую колбу или в стакан и взвешивают с целью определения выхода отмытого мономера. Составляют материальный баланс стадии. Результаты взвешиваний заносят в таблицу 21.

Стирол, отмытый от ингибитора, увлажнен, а потому подвергается далее осушке. Для этого к отмытому стиrolу добавляют порциями гранулированный безводный хлористый кальций до тех пор, пока последняя добавленная порция хлорида кальция не перестанет расплываться.

Таблица 21

**Материальный баланс отмывки стирола от ингибитора  
(на одну операцию)**

Приход	г	%	Расход	г	%
1. Стирол стабилизированный, в том числе	45,3	18,47	1. Стирол, отмытый от ингибитора, в том числе	47,4	19,32
а) стирол	44,85		а) стирол	38,5	
б) ингибитор	0,45		б) H <sub>2</sub> O	8,9	
2. Водный раствор едкого натрия, в том числе	200	81,53	2. Промывные воды, в том числе	197,9	80,27
а) H <sub>2</sub> O	180		а) H <sub>2</sub> O	170,1	
б) NaOH	20		б) ингибитор	0,45	
			в) NaOH	20	
			г) стирол	6,35	
			3. Механические потери	1,0	0,41
<b>ИТОГО</b>	<b>245,3</b>	<b>100</b>	<b>ИТОГО</b>	<b>245,3</b>	<b>100</b>

Массу израсходованного осушителя контролируют взвешиванием. После осушки мономер отфильтровывают и взвешивают, а также взвешивают увлажненный хлорид кальция. Материальный баланс стадии осушки оформляют в виде таблицы 22.

Таблица 22

**Материальный баланс осушки стирола (на одну операцию)**

Приход	г	%	Расход	г	%
1. Стирол, отмытый от ингибитора, в том числе	47,4	73,15	1. Осушенный стирол	37,6	58,02
а) стирол	38,5		2. Увлажненный хлорид, в том числе	27,2	41,98
б) ингибитор	8,9		а) CaCl <sub>2</sub>	17,4	
		б) H <sub>2</sub> O	8,9		
2. Осушенный агент (безводный хлорид кальция)	17,4	26,85	в) стирол	0,9	
<b>ИТОГО</b>	<b>64,8</b>	<b>100</b>	<b>ИТОГО</b>	<b>64,8</b>	<b>100</b>



Таблица 23

Рецепты для «горячей» полимеризации  
эмульсионным способом

Компоненты	Рецепт, вес. ч.											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Винилацетат	100	100	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Стирол	–	–	100	100	–	–	–	100	–	–	100	–
Метилакрилат	–	–	–	–	–	–	–	100	–	–	–	–
Метилметакрилат	–	–	–	–	100	100	–	–	100	–	–	–
Бутилметакрилат	–	–	–	–	–	–	–	–	–	100	–	–
Вода дистиллированная	600	600	160	180	600	200	1000	320	200	200	180	500
Олеат калия	0,4	–	–	–	0,4	2	–	–	–	2	–	–
Стеарат калия	–	0,5	–	4,5	–	–	–	–	–	–	4,5	–
Персульфат калия	0,8	0,8	0,7	0,7	1,0	2	–	1,0	–	2	–	–
Едкий натр	–	–	0,16	–	–	–	–	1,6	–	–	–	–
Олеиновая кислота	–	–	1,2	–	–	–	–	6,4	–	–	–	–
Персульфат аммония	–	–	–	–	–	–	1,0	–	1,0	–	0,7	–
N-винилкарбазол	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	100
Некаль	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	2
Пероксид водорода	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	3
Гидроксид аммония (25%-ный)	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	до pH 7,5
Ализариновое масло	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	1

### Методика эмульсионной полимеризации стирола

В трехгорлую колбу, снабженную обратным холодильником, мешалкой, термометром и капельной воронкой (рис. 16), загружают дистиллированную воду и эмульгатор. При температуре 60°C и непрерывном перемешивании добиваются полного растворения эмульгатора. Затем при перемешивании к раствору эмульгатора из капельной воронки медленно прикапывают мономер и через 10 мин после его загрузки в колбу вводят инициатор, предварительно растворенный в дополнительном количестве воды, равном половине ранее загруженного. После загрузки инициатора реакционную массу выдерживают при 60°C и непрерывном перемешивании 6 ч (до четкой коагуляции пробы из реакционной смеси раствором хлористого натрия или квасцов).

После завершения полимеризации латекс разрушают добавлением 10%-ного раствора NaCl.

Выпавший полимер отфильтровывают на воронке Бюхнера через матерчатый фильтр и промывают водопроводной водой (последнюю промывку проводят дистиллированной водой) до отсутствия хлор-иона в промывных водах (проба с азотнокислым серебром).

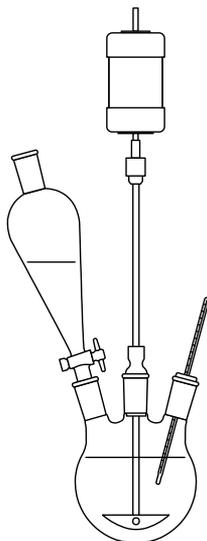


Рис. 16 – Установка для эмульсионной полимеризации

Сушат полимер в вакуум-шкафу при 30°C (или при комнатной температуре и атмосферном давлении в течение 7...10 дней) до постоянной массы. Определяют выход полимера в граммах и в процентах от загруженного мономера. Выделение полимера из латекса можно осуществлять также добавлением к реакционной массе раствора квасцов или ледяной уксусной кислоты. При использовании для коагуляции латекса ледяной кислоты в рецептах 5 и 6 (табл. 24) полимер растворяется в ней и должен быть выделен осаждением из раствора в воду с последующей отмывкой полимера теплой дистиллированной водой до нейтральной среды.

При синтезе полимеров согласно рецептам 3 и 8 (табл. 23) в трехгорлую колбу, снабженную обратным холодильником, мешалкой, термометром и капельной воронкой, заливают указанное в рецепте количество дистиллированной воды и едкий натр. После растворения щелочи добавляют олеиновую кислоту. Содержимое колбы тщательно перемешивают при 50...60°C в течение 20 мин, проверяют pH раствора универсальным индикатором (pH должно быть равно 9). К раствору олеата натрия через капельную воронку добавляют мономер и энергично перемешивают до образования эмульсии.

Затем вводят в реакционную смесь инициатор, предварительно растворенный в дополнительной порции дистиллированной воды (половина от ранее загруженного количества).

После загрузки инициатора содержимое колбы подогревают в течение 1 ч до 75°C, затем повышают температуру до 85°C и поддерживают ее в течение 5...6 ч.

Образовавшийся латекс разрушают раствором квасцов при 60°C (или 10%-м раствором NaCl). Осадок полимера отфильтровывают, многократно отмывают дистиллированной водой до отсутствия реакции на сульфат-анион (проба с раствором хлорида бария). Полимер высушивают до постоянной массы, определяют выход полимера в граммах и в процентах от загруженного мономера.

При синтезе полимеров согласно рецептам 3 и 8 (табл. 23) в трехгорлую колбу, снабженную обратным холодильником, мешалкой, термометром и капельной воронкой, загружают инициатор, дистиллированную воду и перемешивают при 80°C до полного растворения инициатора. Не прекращая перемешивания, реакционную массу при 80°C по каплям из капельной воронки загружают мономер. Через 4...6 ч процесс

прекращают и в эмульсию пропускают пар из парообразователя до коагуляции полимера. В случае плохой коагуляции добавляют небольшое количество 10%-ного раствора хлористого натрия или соляной кислоты. Осадок отделяют, промывают и сушат, как описано для предыдущих рецептов.

Получение поливинилкарбазола полимеризацией в эмульсии согласно рецепту 12 (табл. 23) проводят по нижеследующей методике.

#### **Методика эмульсионной полимеризации винилкарбазола**

В трехгорлой колбе, снабженной мешалкой с герметичным затвором, обратным холодильником и термометром (рис. 16), при перемешивании растворяют в указанном количестве воды некаль и ализариновое масло. После полного растворения последних при тщательном перемешивании вводят растертый в тонкий порошок N-винилкарбазол, затем добавляют несколько капель водного раствора аммиака и интенсивным перемешиванием эмульгируют содержимое колбы.

Реакционную смесь нагревают при перемешивании до температуры 95...98°C и медленно прибавляют указанное количество пероксида водорода. Во время полимеризации необходимо следить, чтобы раствор оставался слабощелочным, при необходимости добавляют еще небольшое количество раствора аммиака.

Реакция продолжается 30 ч, после чего для коагуляции полимера в реакционную массу вводят небольшое количество соляной кислоты. Выпавший осадок отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают на фильтре сначала метанолом, затем водой до исчезновения реакции на ион (проба с раствором азотнокислого серебра) и сушат при температуре 40...45°C.

По результатам проведенных синтезов составляем таблицы материальных балансов по стадиям. Например, как показано в таблицах 24, 25 и 26 для процесса эмульсионной полимеризации стирола с бутилметакрилатом.

При синтезе сополимеров основные стадии эмульсионных процессов проводят по методикам, приведенным выше для синтеза гомополимеров. В реакционный сосуд на стадию сополимеризации загружают смесь мономеров, предварительно приготвленную в соответствии с заданным рецептом.

Типовые рецепты для синтеза сополимеров эмульсионным способом приведены в таблице 27.

Таблица 24

Материальный баланс синтеза и коагуляции латекса

Приход	г/опер	%	Расход	г/опер	%
1. Мономеры, в том числе	10	3,6	1. Латекс	259,6	94,77
а) стирол	8,5		2. Механические потери	14,34	5,23
б) бутилметакрилат	1,5				
2. Раствор эмульгатора, в том числе	32,80	12			
а) вода	32,0				
б) NaOH	0,16				
в) олеиновая кислота	0,64				
3. Раствор инициатора, в том числе	17,0	6,2			
а) K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	1,0				
б) вода	16,0				
4. Раствор коагулянта, в том числе	214,14	78,2			
а) NaCl	21,41				
б) H <sub>2</sub> O	192,73				
ИТОГО	273,94	100	ИТОГО	273,94	100

Таблица 25

Материальный баланс фильтрования и отмывки сополимера

Приход	г/опер	%	Расход	г/опер	%
1. Скоагулированный латекс	259,6	11,49	1. Влажный сополимер	22,7	1,0
2. Вода на промывку	2000	88,51	2. Маточник	2220,2	98,26
			3. Механические потери	16,7	0,74
ИТОГО	2259,6	100	ИТОГО	2259,6	100

Таблица 26

## Материальный баланс сушки сополимера

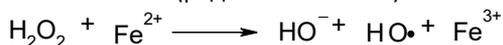
Приход	г/опер	%	Расход	г/опер	%
1. Влажный сополимер	22,7	100	1. Сополимер после сушки	9,8	43,2
			2. Влага и летучие продукты	12,67	55,8
			3. Механические потери	0,23	1,0
ИТОГО	22,7	100	ИТОГО	22,7	100

Таблица 27

## Рецепты для получения сополимеров эмульсионным способом

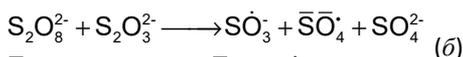
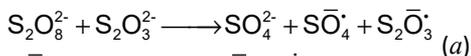
Компоненты	Номер рецепта										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Стирол	80	80	40	70	80	85	80	85	40	–	80
Винилацетат	–	–	–	–	20	15	–	–	–	–	20
Метилметакрилат	–	–	60	30	–	–	–	–	52,5	30	–
Бутилметакрилат	–	–	–	–	–	–	20	15	–	70	–
Акрилонитрил	20	20	–	–	–	–	–	–	7,5	–	–
Вода дистиллир.	200	320	180	200	320	200	320	320	200	600	600
Персульфат калия	0,8	1,0	1,0	0,8	2,0	1,0	1,0	1,0	2,0	–	–
Олеат калия	–	–	2	2	–	1,5	–	–	2,0	–	–
Стеарат калия	4,5	–	–	–	2,0	–	–	4,5	–	–	2,0
Едкий натрий	–	1,6	–	–	–	–	1,6	–	–	1,6	–
Олеиновая кислота	–	6,4	–	–	–	–	6,4	–	–	6,4	–
Персульфат аммония	–	–	–	–	–	–	–	–	–	1,0	1,0

При низкой температуре получают более высокомолекулярные и менее полидисперсные полимеры. Однако распад инициаторов при низких температурах протекает медленно. Было найдено, что распад  $H_2O_2$  на свободные радикалы ускоряется в присутствии ионов двухвалентного железа —  $Fe^{2+}$ . Ион  $Fe^{2+}$  является восстановителем, а пероксид водорода — окислителем, поэтому такие системы были названы окислительно-восстановительными (редокс-системами).

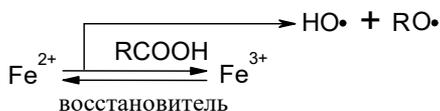


Иницирование реакции полимеризации в системе «мономер–пероксид водорода–ионы металла» сводится к образованию радикалов  $\dot{\text{O}}\text{H}$ , которые, присоединяясь к молекуле мономера, иницируют полимеризацию. Энергия активации окислительно-восстановительного иницирования полимеризации на 10...20 ккал/моль ниже, чем при термическом распаде инициатора.

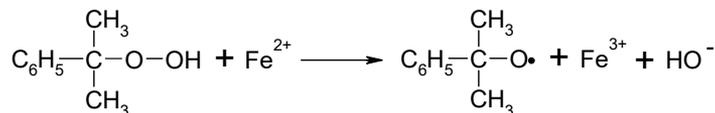
В системе «мономер–вода–персульфат–тиосульфат» реакция иницирования происходит более энергично, чем без восстановителя. Этот процесс может быть представлен схемой (а), а в системе «персульфат–сульфит» – схемой (б):



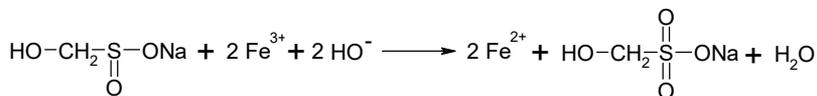
Действие пероксида бензоила, гидропероксида изопропилбензола и других также может быть активировано:



Например:



При добавлении восстановителей окислительно-восстановительная система становится обратимой. В качестве восстановителей в таких системах известны многие вещества: глюкоза, мальтоза, фруктоза и другие сахара, аскорбиновая кислота, сульфаты, бисульфаты, гидрохинон, пирогаллол, ронгалит. Так, действие ронгалита можно представить схемой



Применение смесей восстанавливающего сахара и соли Fe<sup>2+</sup> позволяет свести к минимуму примесь иона железа в полимере и тем самым улучшить его диэлектрические свойства, повысить термостабильность и т. п.

В таблице 28 приведены рецепты для получения полимеров эмульсионным способом при окислительно-восстановительном иницировании («холодным» способом).

Таблица 28

Рецепты для получения сополимеров эмульсионным способом при окислительно-восстановительном иницировании

Компоненты, вес. ч.	Номер рецепта						
	1	2	3	4	5	6	7
Акрилонитрил	100	–	–	–	–	–	–
Винилацетат	–	100	–	–	–	100	–
Стирол	–	–	100	100	–	–	100
Метилметакрилат	–	–	–	–	100	–	–
Вода дистиллированная	200	300	200	200	200	400	300
Персульфат аммония	–	–	–	–	–	–	1,5
Персульфат натрия (калия)	2,0	–	–	–	–	–	–
Тиосульфат натрия	1,4	–	–	–	–	–	1,0
Сульфит натрия	–	–	–	0,5	–	–	–
Пирофосфат натрия (калия)	–	3	0,5	–	3	10	–
Стеарат натрия (калия)	–	–	5,0	–	–	10	–
Олеат калия	–	0,5	–	–	0,5	–	–
Некаль	–	–	–	4,5	–	–	4,5
Пероксид бензоила	–	0,25	0,5	–	0,25	1	–
Гидропероксид изопропилбензола	–	–	–	0,3	–	–	–
Глюкоза	–	–	0,5	–	–	1	–
Железоаммониевые квасцы	–	0,5	0,5	–	–	1	–

**Методика получения полимеров эмульсионным способом при окислительно-восстановительном иницировании**

В трехгорлую колбу, снабженную обратным холодильником, капельной воронкой и термометром, загружают воду, при перемешивании и температуре 40...50°C растворяют эмульгатор и добавляют водорастворимую часть инициатора в зависимости от заданного рецепта (глюкоза, пирофосфат натрия, сульфит натрия).

При интенсивном перемешивании и заданной температуре из капельной воронки постепенно вводят мономер с растворенным в нем пероксидом бензоила (гидропероксидом изопропилбензола). При 40...50°C полимеризацию проводят в течение 4...5 ч. Образовавшийся латекс разрушают раствором электролита (соляная кислота, 10%-ный раствор NaCl или  $KAl(SO_4)_2$ ).

Выпавший осадок полимера отфильтровывают на воронке Бюхнера и промывают на фильтре водой до нейтральной реакции (при коагуляции латекса соляной кислотой), до отрицательной реакции на Cl-ионы (проба с азотнокислым серебром при коагуляции латекса раствором NaCl), до отрицательной реакции на сульфат-ион (проба с гидроксидом бария при коагуляции латекса алюмокалиевыми квасцами).

Осадок полимера высушивают до постоянного веса. Определяют выход полимера в граммах и в процентах от массы загруженного мономера (смеси мономеров).

Изучают свойства полученного полимера. Условия и результаты проведения процесса заносят в таблицу 29.

Таблица 29

Условия и результаты получения полимера в эмульсии при окислительно-восстановительном иницировании

Загрузка									Температура, °C	Продолжительность полимеризации, мин	Выход полимера	
Мономер			Инициатор			Эмульгатор					г	%
вес, г	г	моль/л	вес, г	г	моль/л	вес, г	г	моль/л				

### 3.3. Изучение свойств полимеров и сополимеров, полученных эмульсионным способом

Отношение полимера к тому или иному растворителю часто указывает на тип материала. Данные по растворимости, которые можно найти в литературе, имеют слишком общий характер, и, следовательно, их довольно трудно применить в конкретных условиях. Частичная растворимость некоторых полимеров в различных растворителях, а также высокая концентрация различных добавок, таких как пластификаторы, также затрудняют идентификацию полимера по его растворимости. Тем не менее тест на растворимость может оказаться очень полезным для установления разницы между различными производными одного и того же базового полимера.

Например, этим методом можно отличить ацетат целлюлозы от ацетат-бутирата целлюлозы, поскольку ацетат полностью растворим в фурфуроловом спирте, а бутират растворим лишь частично. Аналогичным образом можно идентифицировать различные типы полиамидов и полистиролов.

#### Методика определения качественной растворимости

В штативе устанавливают серию сухих чистых стеклянных пробирок. В каждую пробирку вносят 10...20 мг образца полученного полимера, а затем приливают в каждую пробирку по 1...2 мл растворителей, принадлежащих к разным классам органических соединений (гептан или гексан; этанол, бутанол или изопропанол; бензол или толуол; четыреххлористый углерод, хлороформ или дихлорэтан; ацетон или метилэтилкетон; бутилацетат или этилацетат; уксусная кислота или муравьиная кислота), с обязательной пометкой каждой пробирки. Содержимое пробирок выдерживают при комнатной температуре в течение 0,5...1 ч и заносят в лабораторный журнал состояние испытуемого образца (растворим (Р), набухает (НБ), частично растворим (ЧР), нерастворим (НР)). Пробирки, в которых не произошло растворение при комнатной температуре, выдерживают при температуре кипения растворителя 10...15 мин и также фиксируют состояние полимерного образца.

Результаты определения растворимости оформляют в виде таблицы 30.

Таблица 30

## Результаты определения качественной растворимости

Растворитель	Комнатная температура	Температура кипения
Гептан	НР	НР
Изопропанол	НР	НР
Толуол	Р	Р
Четыреххлористый углерод	Р	Р
Ацетон	ЧР	Р
Этилацетат	Р	Р

**Очистка полимера переосаждением**

По результатам определения растворимости подбирают наиболее подходящую пару «растворитель–осадитель». Для этого проводят новую серию экспериментов. Готовят растворы образцов полимеров (10 мг в 1 мл) и высаждают эти растворы в 3-кратный избыток осадителя при помешивании. При полном высаждении полимер выпадает в виде осадка, а раствор становится прозрачным. В случае неполного осаждения (раствор мутный) в раствор добавляют новые порции осадителя при помешивании. Фиксируют полный расход осадителя для достижения полного высаждения полимера. Если по результатам определения растворимости выявлены три растворителя (например, толуол, четыреххлористый углерод и этилацетат) и два нерастворителя (например, гептан и изопропанол), то необходимо проверить сочетания трех растворителей с обоими нерастворителями. Лучшей будет являться такая пара «растворитель–осадитель», применение которой позволяет достигнуть полного высаждения полимера в твердом виде при минимальном избытке осадителя. Результаты подбора условий для переосаждения полимера оформить в виде таблицы 31.

Таблица 31

## Результаты подбора условий для высаждения полимера

Раствор полимера для высаждения	Осадитель, мл	Результаты высаждения
10 мг в 1 мл толуола	Гептан, 3	Осадок твердый, раствор прозрачный
10 мг в 1 мл толуола	Изопропанол, 5	Раствор мутный
10 мг в 1 мл этилацетата	Гептан, 5	Раствор мутный
10 мг в 1 мл этилацетата	Изопропанол, 8	Раствор мутный

Продолжение табл. 31

Раствор полимера для высаждения	Осадитель, мл	Результаты высаждения
10 мг в 1 мл $CCl_4$	Гептан, 8	Осадок твердый, раствор прозрачный
10 мг в 1 мл $CCl_4$	Изопропанол, 12	Раствор мутный

По результатам, представленным в таблице 31, в качестве пары «растворитель–осадитель» для очистки полимера выбирается пара «толуол–гептан». Осадок полимера, полученного после высаждения, отфильтровывают и высушивают, после чего используют для дальнейших исследований.

### ***Изучение поведения полимера при нагревании***

Рабочую поверхность латунного блока зачищают наждачной шкуркой, обезжиривают и помещают на электроплитку. Вставляют термометр в отверстие в блоке. На поверхность блока при помощи скальпеля наносят тонкий слой образца полимера. Наблюдают за поведением полимера при нагревании, фиксируют изменения цвета образца, начало и конец размягчения, деструкцию, отмечая соответствующую этим изменениям температуру.

На основании проделанной работы оформляют отчет, сделав выводы о полученных результатах и соответствии полученных результатов с литературными сведениями о полученном полимере. В отчете отразить поэтапные химические превращения реагентов в соответствии с заданным рецептом.

## *Глава 4. Получение полимеров суспензионным способом*

---

---

Суспензионная полимеризация – способ проведения радикальной полимеризации, заключающийся в диспергировании мономерной фазы с растворенными в ней инициатором и другими ингредиентами в дисперсионной среде (обычно воде) и последующей полимеризации мономера в образовавшихся каплях. При проведении суспензионной полимеризации могут быть получены полимерные суспензии с диаметром частиц 20...200 мкм, в ряде случаев до 1 мм, что намного больше размера частиц, образующихся при эмульсионной полимеризации (до 0,3 мкм).

В суспензии можно осуществить синтез в более узком температурном интервале, регулируя молекулярную массу концентрацией инициатора. С экономической точки зрения периодический процесс в суспензии выгоден тем, что позволяет быстро менять режим и получать различные марки продуктов. Для перестройки непрерывного режима нужны недели.

При полимеризации в водной суспензии реакционная система представляет собой фактически множество микрореакторов, в которых процесс протекает в массе. Из-за малых размеров блока отношение его поверхности к объему велико, и теплоотвод реакционного тепла протекает без затруднения. Регулируя отношение полимерной фазы к водной, можно контролировать температурный режим процесса с высокой точностью. Правильнее процесс этого типа называть бисерной полимеризацией. В начальной стадии реакции система представляет собой эмульсию капель стирола в воде. Инициатор растворим в мономере. Эмульсия нестабильна, существует за счет интенсивного перемешивания. Образование полимера в ходе процесса приводит к повышению его концентрации в каплях мономера и увеличению их вязкости. Суспензия как таковая образуется, только когда конверсия достигает приблизительно 70%. Конечно, при суспензионной полимеризации метилметакрилата или винилхлорида твердые частицы образуются уже на ранних стадиях процесса из-за нерастворимости полимера.

Суспензионная полимеризация, проводимая в изотермических условиях, позволяет получить более однородный продукт, чем полимеризация в массе. Обычно ее проводят при температурах ниже 100 °С, но применение повышенного давления позволяет повысить температуру

до 150°C. Гибкое регулирование температуры процесса имеет решающее влияние, например, при полимеризации винилхлорида, при которой молекулярная структура продукта необыкновенно чувствительна к изменению температурного режима.

Устойчивость суспензии на начальных стадиях процесса относительно мала, при нарушении температурного режима возможна коагуляция частиц, сопровождающаяся ухудшением теплоотвода и ускорением реакции. Это приводит к весьма неприятным в технике последствиям – образованию твердого неплавкого блока в объеме реактора.

Кинетика суспензионной полимеризации описывается теми же уравнениями, что и полимеризация в массе. Обычно размер капель мономера значительно больше, чем при эмульсионной полимеризации и составляет 20...200 мкм. Для получения больших степеней превращения мономера часто приходится в конце процесса повышать температуру, что приводит к расширению ММР продукта.

#### **4.1. Особенности суспензионного способа проведения процессов полимеризации**

*Цель работы:*

1. Ознакомиться с теоретическими особенностями и технологией суспензионных процессов.
2. Получить один из полимеров суспензионным способом.
3. Изучить свойства полученного полимера.

Полимеризация в суспензии представляет собой гетерогенный технический способ синтеза полимеров и находит широкое применение в промышленности. Этим способом получают поливинилхлорид, полистирол, полиметилметакрилат, поливинилацетат, сополимеры.

Сущность суспензионного процесса состоит в том, что мономер в виде капель, диаметр которых 0,01...0,5 см, диспергируют в воде. Устойчивость дисперсии обеспечивается механическим перемешиванием и введением в реакционную массу специальных добавок – стабилизаторов суспензии. Назначение стабилизаторов – предотвратить слияние капель диспергированного в виде мономера. В качестве стабилизаторов используют две группы веществ:

1) водорастворимые полимеры – желатин, поливиниловый спирт, метилцеллюлоза;

2) водонерастворимые неорганические соединения – каолин, силикаты магния, гидроокись алюминия.

Для возбуждения процесса полимеризации в суспензии применяют инициаторы, растворимые в мономере, среди которых чаще других используют пероксид бензоила и динитрил азо-бис-изомасляной кислоты (диниз, ДАК). Реакционную массу выдерживают при постоянном (обязательном) перемешивании и определенном температурном режиме до заданной конверсии с образованием конечного продукта в виде твердых шарообразных частиц (гранул, бисера), а потому суспензионный процесс называют также гранульной, бисерной или жемчужной полимеризацией.

В процессе суспензионной полимеризации каждая капля мономера представляет собой отдельный изолированный объем (блок), в котором и протекает процесс образования полимера. Поэтому кинетика полимеризации внутри капли полимера практически не отличается от кинетики полимеризации в массе.

В отличие от полимеризации в массе, каждая капля мономера в суспензии окружена дисперсионной средой (водой). Отсюда главное преимущество суспензионной полимеризации в сравнении с блочной – хороший отвод тепла. Другое преимущество суспензионного процесса – легкость выделения полимера из реакционной массы. Полимер к концу полимеризации выпадает в виде твердой фазы и может быть выделен фильтрованием или центрифугированием. Наконец, суспензионный процесс полимеризации дает возможность получить полимер в виде частиц шарообразной формы разного диаметра, в том числе пористой структуры, что очень важно, например, в случае синтеза полимеров (сополимеров) для ионитов.

Недостаток суспензионного способа в сравнении с блочным – полимер загрязнен остатками стабилизатора, что приводит к необходимости промывок и сушки гранул. Кроме того, существуют и технологические трудности организации процесса по непрерывному циклу на стадии полимеризации, обусловленные тенденцией частиц к слипанию.

## 4.2. Экспериментальная часть

В таблице 32 приведена характеристика исходных веществ для получения полимеров суспензионной полимеризацией.

Таблица 32

Характеристика исходных веществ для суспензионной полимеризации

Исходные вещества	Молекулярная масса	Плотность, кг/м <sup>3</sup>	Температура кипения (плавления), °С	Показатель преломления
Стирол	104,14	906	145,2	1,5469
Метилметакрилат	100,11	936	100,3	1,415
Винилацетат	86,05	956,8	73	1,3958
Бутилметакрилат	142,19	894	163...164	1,421
Акрилонитрил (НАК)	53,06	806	77,3	1,3911
Дивинилбензол	130,18	829	210,55	1,560
Поливиниловый спирт	≈50000	1293	130...150 – размягчение	1,49...1,53
Крахмал	32000...160000	–	–	–
Пероксид бензоила (ПБ)	242,23	–	106-108 (с разложением)	–
Динитрил азобисизомасляной кислоты (ДАК)	164,2	–	105...106 – плавление с разложением	–
Бензол	78	879	80,1	1,50112
Ацетон	58,08	790,8	56,24	1,3558
Толуол	92,134	866,94	110,625	1,49693
Гептан	100,21	683,76	98,427	1,38764
Хлороформ	119,5	1488	61,15	1,4455
Этанол	46,07	793,56	78,39	1,3611
Этилацетат	88,1	900	77,1	–
Уксусная кислота ледяная	60,05	1055	118,1	1,3720
Бикарбонат натрия	81	2160...2220	100...150 – разложение	–

Продолжение табл. 32

Исходные вещества	Молекулярная масса	Плотность, кг/м <sup>3</sup>	Температура кипения (плавления), °С	Показатель преломления
Натрия гидроксид	40	2160 (1109 – 10%-ный водный раствор)	320	–
Кальций хлористый безводный	111,08	2512	772 – плавление	–
Метилэтилкетон	72,1	804,7	79,57	1,3789
Гексан	86,18	660,3	68,95	1,3751
Четыреххлористый углерод	153,84	1593	76,75	1,4607
Изопропанол	60,09	785	82,4	1,3776
Бутилацетат	116,16	881	126,1	1,3941
N-винилкарбазол	193,24	1094	65 – плавление	–
Дихлорэтан	98,97	1260	83,48	1,44759
Вода дистиллированная	18	998,23 (20°С)	100	1,33299

### **Методики получения полимеров суспензионным способом**

#### **Стадия подготовки компонентов**

Как и описанные выше способы полимеризации, суспензионные процессы начинаются с подготовки компонентов.

Винилацетат и НАК перед полимеризацией очищают перегонкой при атмосферном давлении на установке, представленной на рисунке 17, собирая фракции с постоянной температурой кипения, близкой к температуре кипения винилацетата и акрилонитрила 73 и 77°С соответственно. Чтобы предотвратить полимеризацию в процессе перегонки метилметакрилата, бутилметакрилата и стирола, в перегонную колбу необходимо добавить гидрохинон, а установку для перегонки подключить к водоструйному насосу.

N-Винилкарбазол очищают перегонкой при остаточном давлении 1...2 мм рт. ст.

Если стирол не содержит других примесей, кроме ингибитора, то он может быть очищен от него водно-щелочной экстракцией по методике, описанной выше для подготовки компонентов в эмульсионном способе. Из-за большой чувствительности к нагреванию дивинилбензол также целесообразно очистить водно-щелочной экстракцией. Для этой цели готовят 200 мл 10%-ного водного раствора едкого натрия. В делительную воронку с притертым краном (герметичность предварительно проверить наливом ацетона) заливают 10...50 мл дивинилбензола и 40 мл приготовленного водно-щелочного раствора. Воронку закрывают пробкой, встряхивают 10...15 раз, закрепляют в штативе до четкого разделения фаз «органический слой–вода». Водный слой сливают в склянку для сливов, а органический слой подвергают последующим 4 промывкам свежими пропорциями щелочного раствора. После последней промывки органический слой промывают дистиллированной водой, а затем сушат гранулированным безводным хлористым кальцием. Мономер сливают декантацией или отфильтровывают от осадка хлорида кальция. Очищенные мономеры используют для полимеризации, сравнив их свойства с характеристиками, приведенными в таблице 32 для чистых веществ.

#### **Методика синтеза и выделения полимера**

В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой (рис. 17), заливают дистиллированную воду. Включают мешалку и при температуре 50...60°C растворяют в ней стабилизатор суспензии. Затем из капельной воронки по каплям добавляют при перемешивании мономер с растворенным в нем инициатором. При равномерном и непрерывном перемешивании температуру постепенно поднимают и ведут полимеризацию 3...4 ч при 80°C и затем при 90...95°C до образования твердых, неслипающихся гранул (всего 5...6 ч). По окончании полимеризации реакционную массу выливают в стакан с холодной водой. Осажденные гранулы промывают водой 2...3 раза, сливая промывные воды декантацией. После последней промывки гранулы переносят в воронку Бюхнера и промывают теплой водой (дистиллированной), тщательно отфильтровывают. Промытые гранулы переносят в чашку Петри и сушат до постоянной массы.

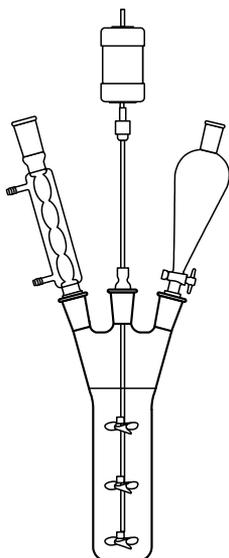


Рис. 17 – Прибор для получения полимеров в суспензии

Рецепты для получения полимеров суспензионным способом приведены в таблице 33.

Таблица 33

Рецепты для получения полимеров суспензионным способом

Компоненты, вес. ч.	Номер рецепта									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Стирол	100	100	–	–	–	–	100	–	–	–
Винилацетат	–	–	–	–	100	100	–	–	–	–
Бутилметакрилат	–	–	–	–	–	–	–	–	100	–
Вода дистиллированная	250	250	250	250	500	500	250	250	250	600
Пероксиз бензола	1,5	–	1	–	1	–	1,5	–	2–3	–
ДАК	–	1	–	1	–	1,5	–	1	–	1
Поливиниловый спирт	3	5	5	5	3	0,6	–	–	3,5	–
Бентонит	–	–	–	–	–	–	10	10	–	–
Крахмал	–	–	–	–	–	–	–	–	–	32
N-винилкарбазол	–	–	–	–	–	–	–	–	–	100

### Методика получения поливинилкарбазола в суспензии

Для получения поливинилкарбазола согласно рецепту 10 (табл. 33) в трехгорлую колбу, снабженную обратным холодильником, мешалкой и термометром, загружают дистиллированную воду (500 мл), затем загружают 32 г крахмала, предварительно растворенного в 100 мл воды. После полного растворения крахмала загружают в реактор 100 в. ч. N-винилкарбазола и затем загружают навеску инициатора в виде 1%-ного раствора в этаноле. Реакционную массу нагревают при непрерывном перемешивании до 80°C и выдерживают при этой температуре 8 ч, после чего температуру повышают до 98°C и продолжают полимеризацию еще в течение 2 ч.

Полученную суспензию поливинилкарбазола из реакционной колбы переносят на фильтр. Гранулы отфильтрованного полимера промывают горячей дистиллированной водой для удаления крахмала и сушат.

Сухие гранулы поливинилкарбазола растворяют в дихлорэтаноле и осаждают равным объемом этанола (метанола), отфильтровывают и сушат в вакуум-сушильном шкафу при температуре 50...60°C до постоянного веса.

Очищенные сухие гранулы полученных полимеров затем используют для изучения свойств по заданию преподавателя.

### **Синтез и выделение сополимеров, полученных суспензионным способом**

Рецепты для получения сополимеров суспензионным способом приведены в таблице 34.

Таблица 34

Рецепты для получения полимеров суспензионным способом

Компоненты, вес. ч	Номер рецепта						
	1	2	3	4	5	6	7
Стирол	100	100	100	–	80	95	–
Дивинилбензол	2,5	8,75	15	–	–	–	–
Метилметакрилат	–	–	–	75	–	5	–
Бутилметакрилат	–	–	–	25	–	–	–
Вода дистиллированная	600	600	600	200	600	700	600
Пероксид бензоила	2	2,2	2,3	0,75	2,0	2,5	–

Продолжение табл. 34

Компоненты, вес. ч	Номер рецепта						
	1	2	3	4	5	6	7
ДАК	–	–	–	–	–	–	2,0
Поливиниловый спирт	3,5	3,5	3,5	–	3,5	5	3,5
Крахмал	–	–	–	2,0	–	–	–
Хлористый натрий	–	–	–	1,5	–	–	–
Нитрил акриловой кислоты	–	–	–	–	20	–	60
Винилацетат	–	–	–	–	–	–	40

#### Методика получения сополимеров в суспензии

Сополимеризацию в суспензии по рецептам 1, 2 и 3 (табл. 34) проводят по методике, описанной выше для синтеза полимеров. В дистиллированной воде при нагревании до 95°C растворяют поливиниловый спирт. Отдельно в стироле растворяют пероксид бензоила и после полного растворения последнего туда же добавляют дивинилбензол. Смесь мономеров с инициатором заливают в охлажденный до комнатной температуры раствор поливинилового спирта. Далее процесс ведут 3...4 ч, не превышая температуру в бане выше 80°C. Остановка мешалки и повышение температуры недопустимы, так как приводят к слипанию гранул. Если по истечении указанного срока гранулы не опускаются на дно, то процесс полимеризации продолжают.

При синтезе сополимера по рецептам 5 и 6 (табл. 34) ведут процесс аналогично, но после 3...4 ч полимеризации при 80°C в течение 1 ч ведут процесс при 90...95°C.

При синтезе сополимера по рецепту 4 (табл. 34) в смеси мономеров растворяют пероксид бензоила, а затем в отдельном сосуде при нагревании растворяют в дистиллированной воде крахмал и хлористый натрий. После охлаждения крахмальный раствор заливают в реакционную колбу, включают мешалку и при энергичном перемешивании в неё подают смесь мономеров и инициатора. После 10 мин перемешивания определяют pH раствора. Если pH равно 6, то добавлением 20%-ного рас-

творя едкого натра рН доводят до 7. Затем включают холодильник и содержимое колбы постепенно в течение 2 ч нагревают на водяной бане до 74...76°C при энергичном и равномерном перемешивании. При 76°C полимеризацию продолжают ещё около 3,5...4 ч. Выделяют сополимер по методике, описанной выше для полимеров.

При синтезе сополимера по рецепту 7 (табл. 34) в реакционной колбе при 50...60°C растворяют поливиниловый спирт в дистиллированной воде. Затем готовят раствор инициатора в смеси мономеров и заливают в реакционную колбу с охлажденным до комнатной температуры водным раствором поливинилового спирта. Процесс ведут при 65°C в начале процесса и до 95°C в конце, выдерживая постоянную скорость перемешивания 3...4 ч, пока бисер не станет оседать на дно колбы. В процессе полимеризации поддерживают рН = 3...4, добавляя уксусную кислоту или бикарбонат натрия в зависимости от рН раствора.

После фильтрования и промывки полученные сополимеры сушат, определяют выход полимера в граммах и в процентах от загруженного мономера (суммы мономеров при сополимеризации).

Далее изучают свойства полимеров (сополимеров), полученных суспензионным способом по заданию преподавателя.

### **4.3. Изучение свойств полимеров и сополимеров**

#### ***Подбор подходящего растворителя для приготовления раствора полимера***

Находят из литературных источников 2...3 растворителя, рекомендованных для промышленных полимеров, идентичных полученным в суспензионном процессе в данной работе.

В рекомендуемых растворителях определяют качественную растворимость полученных полимеров. Для этого в стеклянные пробирки помещают 10...20 мг измельченного полимера в каждую и приливают по 1...2 мл одного из рекомендованных растворителей. Пробирки выдерживают при комнатной температуре в штативе. Периодически перемешивая содержимое пробирок, добиваются полной растворимости полимера. Из полученных растворов полимеров стеклянной палочкой наносят капли на обезжиренную стеклянную поверхность.

Подходящим считается растворитель, в котором хорошо растворяется при комнатной температуре полученный полимер (сополимер), из

которого методом полива на стеклянной подложке образуются прозрачные качественные пленки и для которого известны значения констант  $K$  и  $\alpha$ , необходимых при определении молекулярного веса полимера.

### **Определение молекулярной массы полимера вискозиметрическим методом**

Время истечения раствора через капилляр изменяется пропорционально изменению вязкости раствора. В основе вискозиметрического метода лежит сравнение времени истечения раствора полимера в органическом растворителе и времени истечения чистого растворителя, через один и тот же капилляр при постоянной температуре. Рассчитывают относительную вязкость по формуле

$$\frac{\tau_1}{\tau_2} = \eta_{\text{отн}},$$

где  $\eta_{\text{отн}}$  – относительная вязкость полимера;  $\tau_1$  – время истечения раствора полимера в органическом растворителе, сек;  $\tau_2$  – время истечения чистого растворителя (без полимера), с.

Сопоставление  $\tau_1$  и  $\tau_2$  корректно в том случае, если концентрация раствора сравнительно невелика. Рекомендуется приготовить 0,5%-ный, 0,25%-ный и 0,125%-ный растворы очищенного полимера в таком органическом растворителе, который хорошо растворяет полимер (лучше при комнатной температуре) и для которого имеются в литературе константы  $K$  и  $\alpha$ . Для определения  $\tau_1$  и  $\tau_2$  необходим вискозиметр и секундомер. Вискозиметр (лучше с диаметром капилляра 0,5...0,6 мм) промывают ацетоном, сушат на воздухе, закрепляют в строго вертикальном положении в лапке штатива и пускают в рубашку теплоноситель из термостата (рис. 18).

В резервуар вискозиметра заливают выбранный растворитель в таком объеме, чтобы при помощи груши растворитель свободно засасывался выше верхней метки измерительного объема. При достижении верхней метки этого объема включают секундомер, а после достижения нижней метки его выключают и измеряют таким образом  $\tau_2$ . Эту процедуру повторяют 3 раза и высчитывают среднее значение. Затем в резервуар вискозиметра последовательно заливают 0,5%-ный, 0,25%-ный и

0,125%-ные растворы полимеров в тех же объемах, что и чистый растворитель, и определяют  $\tau_1$ . Зная  $\tau_2$  и  $\tau_1$ , определяют  $\eta_{\text{отн}}$ , а затем по формуле рассчитывают удельную вязкость  $\eta_{\text{уд}}$ :

$$\frac{\tau_1 - \tau_2}{\tau_2} = \eta_{\text{отн}} - 1 = \eta_{\text{уд}},$$

где  $\eta_{\text{уд}}$  – удельная вязкость.

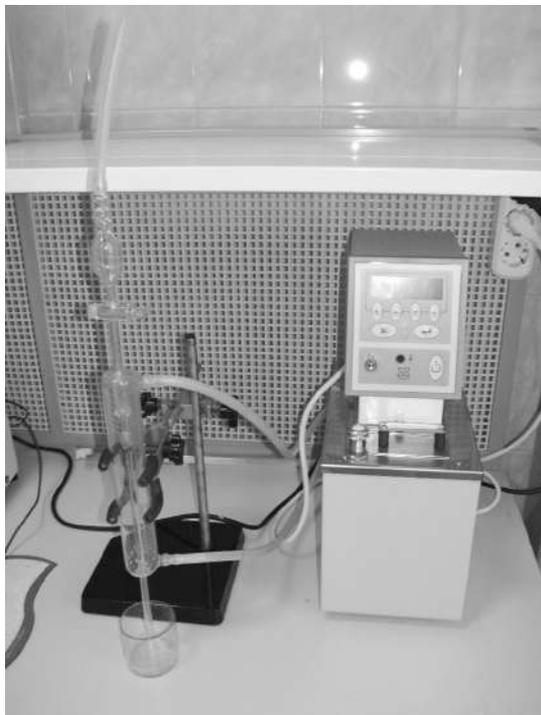


Рис. 18 – Установка для определения молекулярного веса полимера вискозиметрическим методом

Далее вычисляют  $\frac{\eta_{\text{уд}}}{C}$ , т. е. приведенную вязкость ( $C$  – концентрация раствора полимера в г/мл или в г/100 мл раствора). Результаты заносят в таблицу 35.

Результаты вискозиметрических экспериментов

Показатели	Результаты			
	1-е значение	2-е значение	3-е значение	Среднее значение
Время истечения растворителя, с				
Время истечения 0,5%-ного раствора полимера, с				
Время истечения 0,25%-ного раствора полимера, с				
Время истечения 0,125%-ного раствора полимера, с				

Исходя из средних значений времени истечения растворителя и растворов полимеров, вычисляют относительные вязкости растворов полимеров, затем удельные вязкости и далее приведенные вязкости.

Затем строят график в координатах  $\frac{\eta_{уд}}{C} - C$ . Экстраполируя прямую на ось ординат, находят характеристическую вязкость  $[\eta]$ , которая равна  $\lim_{C \rightarrow 0} \frac{\eta_{уд}}{C}$ . Зная  $[\eta]$ , рассчитывают молекулярную массу полимера по формуле

$$[\eta] = K \cdot M^\alpha,$$

где  $K$  – справочная константа, характерная для данного полимергомологического ряда;  $\alpha$  – константа, характеризующая взаимодействие полимера с растворителем (также справочная величина).

Константа  $\alpha$  зависит от свойств растворителя и имеет значение от 0,5 до 1.

Величину  $K$  можно вычислить, определив молекулярную массу полимера каким-либо другим методом.

### **Подбор концентрации раствора полимера**

Полимеры и сополимеры, полученные в суспензионном процессе в данной работе по разным рецептам, а потому имеют разное строение и

среднюю длину полимерных цепей (молекулярную массу). Вязкость таких растворов при одной и той же концентрации будет различна. Это приводит к необходимости для каждого из полученных полимеров (сополимеров) подобрать подходящую концентрацию раствора (лака) для приготовления пленок.

Вначале готовят 5 г 10%-ного раствора полимера (сополимера) в подходящем растворителе и оценивают равномерность и толщину пленки. Концентрацию лака постепенно увеличивают добавлением в него дополнительной навески полимера (сополимера), а если пленки слишком толстые, то лак постепенно разбавляют добавлением в него новой порции растворителя.

### **Приготовление полимерных пленок**

Приготовить 5...15%-ный раствор полученного полимера в выбранном органическом растворителе. 6 стеклянных пластинок 20×50 мм (предметные стекла) обезжиривают, протирая их ваткой, смоченной ацетоном или бензином, и высушивают на воздухе в вытяжном шкафу.

Методом полива из раствора полимера наносят пленки на подготовленные стеклянные подложки. Пленки сушат в вытяжном шкафу в горизонтальном положении при комнатной температуре до полного высыхания.

Три узких пластинки тонкой алюминиевой фольги размером 8×100×0,02 мм обезжиривают и сушат подобно стеклянным подложкам. Держа за один конец, полоски погружают в раствор полимера для нанесения на них пленки методом окунания. Полоски с пленками сушат в вертикальном положении (подвесить на штатив) при комнатной температуре в вытяжном шкафу.

### **Определение адгезии пленок методом решетчатого надреза**

Стеклянную подложку с пленкой укладывают на лист миллиметровки и лезвием безопасной бритвы наносят решетку 10×10 мм с шагом 1 мм (рис. 19). Решетка состоит из 100 квадратиков 1×1 мм. На каждой пластинке нарезают по 2...3 решетки. Легким надавливанием приклеивают полоску синей изоленты, снимают ее и подсчитывают количество разрушенных квадратов  $n$ . Тогда количество прочно сцепленных квадратов, характеризующих адгезию, равно  $100 - n$  или адгезия  $A$  в процентах:  $A = 100 - n$ .

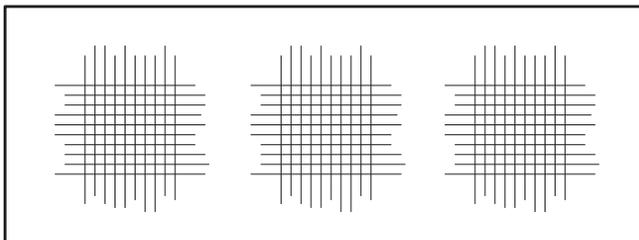


Рис. 19 – Нанесение надрезов на полимерные пленки

Рассчитывают  $A$  для каждой из трех решеток на пластинке и вычисляют среднее значение.

### **Определение эластичности пленок**

Пленки полимера на алюминиевой фольге изгибают двумя руками вокруг стержня диаметром 1 мм до нарушения целостности пленки. Концы подложки должны натягиваться при изгибании равномерно и с небольшим усилием. За количественную оценку эластичности принимают число полных циклов «сгиб-разгиб».

### **Определение химической стойкости пленок**

Полимерные пленки, нанесенные на 5 стеклянных подложек, нарезают лезвием как для определения адгезии. Затем пленки вместе с подложками выдерживают при комнатной температуре в разных средах: вода, 10%-ный водный раствор углекислого натрия (сода), бензин, минеральное масло, 10%-ный водный раствор серной кислоты. Через 1 ч пленки вынимают, слегка промокают фильтрованной бумагой и приклеивают синюю изоленту. Считают  $n$ , затем  $A$  в процентах. Сравнивают адгезию до выдержания в указанных средах и после. Эта разница и является оценкой химической стойкости пленок.

### **Определение набухаемости сополимеров**

Для определения набухаемости необходимо подготовить 5...6 мерных цилиндров емкостью 25 см<sup>3</sup>. В каждый из них насыпают 1 см<sup>3</sup> ( $V_1$ ) одного и того же сополимера и приливают до 10 см<sup>3</sup> растворителей, принадлежащих разным классам: гептан или гексан, бензол или толуол, четыреххлористый углерод или хлороформ, ацетон или метилэтилкетон,

этанол или изопропанол, уксусная кислота. Закрыв цилиндрики пробками (лучше стеклянными пришлифованными), выдерживают их при комнатной температуре до полного набухания. За полноту набухания принимают объем ( $V_2$ ), который практически не изменяется. Результаты измерений  $V_2$  вносят в таблицу 36 и рассчитывают набухаемость  $H$  в процентах:

$$H = \frac{V_2 - V_1}{V_1} \cdot 100, \%$$

Сравнивают набухаемость одного и того же сополимера в разных растворителях и делают вывод об устойчивости сополимеров в изученных растворителях.

Таблица 36

Результаты определения набухаемости сополимеров

Сополимер, $V_1$	Растворитель для набухания	Объем набухшего сополимера, $V_2$	$V_2 - V_1$ , $\text{см}^3$	$H$ , %

Сравнивают набухаемость разных сополимеров в одном и том же растворителе и объясняют различия в их набухаемости.

### 3. Получение полимеров методом ионной полимеризации

---

---

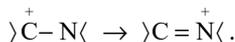
#### Глава 1. Катионная полимеризация N-винилкарбазола

---

---

Способность алкенов к катионной полимеризации зависит от термодинамического и кинетического факторов [1]. Если полимеризация мономеров термодинамически не разрешима, то ее невозможно осуществить ни в каких условиях. В частности, полимеризация возможна, если только разность свободных энергий мономера и полимера, определяемая уравнением  $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$  меньше нуля, т. е. величина отрицательная. Здесь  $\Delta H$  и  $\Delta S$  соответственно энтальпия и энтропия полимеризации.

Однако возможность осуществления термодинамически разрешимой полимеризации зависит от ее кинетической разрешимости, т. е. от того, протекает ли данный процесс с заметной скоростью в выбранных условиях. На реакционную способность в реакции полимеризации N-винильных соединений сильно влияет структура фрагмента, связанного с гетероатомом. Известно, что алифатические виниламины не активны в полимеризации. Это объясняет это инертностью растущей цепи вследствие резонанса

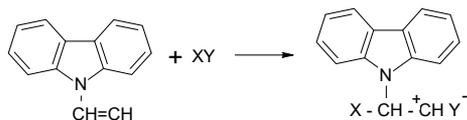


В случае 9-винилкарбазола (ВК) эта трудность преодолевается за счет тенденции к сохранению ароматических свойств карбазолильного фрагмента. ВК очень легко полимеризуется по катионному механизму. Например, скорость роста цепи при катионной полимеризации ВК под действием стабильных органических катионов более чем в 100 раз выше аналогичной величины для простых виниловых эфиров.

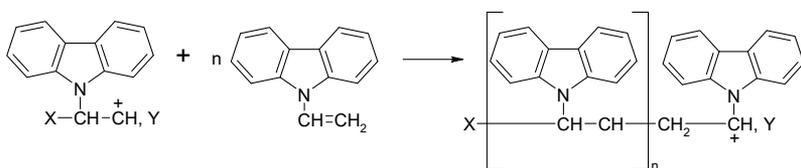
Эффективными катализаторами катионной полимеризации являются разнообразные активирующие системы, среди которых можно выделить следующие основные группы:

- протонные кислоты (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, CF<sub>3</sub>COOH, и др.);
- кислоты Льюиса (AlCl<sub>3</sub>, SnCl<sub>4</sub>, FeCl<sub>3</sub>, BF<sub>3</sub>, BF<sub>3</sub>O(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> и др.);
- катализаторы Циглера–Натта (Al(изо–C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>3</sub> + TiCl<sub>4</sub>; Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> + TiCl<sub>3</sub>; Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Cl–TiCl<sub>3</sub> и др.).

Основной процесс, протекающий в присутствии таких катализаторов, начинается с образования активного центра в молекуле N-винилкарбазола:



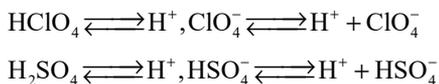
Растущая цепь поливинилкарбазола при катионной полимеризации винилкарбазола несет положительный заряд, т. е. является макрокатионом:



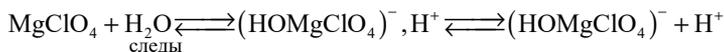
В таких процессах большое влияние оказывает полярность растворителя.

Активации мономера предшествует образование, тем или иным способом, активного центра катализатора.

Действие протонных кислот, как катализаторов катионной полимеризации винилкарбазола, связывают с их диссоциацией на ионы:



В случае перхлората магния, кислот Льюиса образованию атакующей частицы предшествует образование комплекса с последующей его диссоциацией:



### 1.1. Получение поливинилкарбазола ионной полимеризацией

В таблице 37 приведены условия ионной полимеризации N-винилкарбазола.

Условия ионной полимеризации N-винилкарбазола

Варианты и рецепты синтезов	Условия полимеризации N-винилкарбазола					
	Мономер	Растворитель, мл	Активатор полимеризации	Температура, °С	Продолжительность процесса, ч	Осадитель, мл
Вариант 1	ВК, 100 в. ч.	Толуол, 150	HCl – газ	40	24	Метанол (этанол), 150
Рецепт 1	ВК, 0,129 моль/л	Бензол, 10	Ацетилацетонат Fe (II), 0,01 моль/л	60	3	Метанол, 10...15
Рецепт 2	ВК, 0,421 моль/л	Бензол, 10	Ацетилацетонат Fe (II), 0,01 моль/л	60	3	Метанол, 10...15
Рецепт 3	ВК, 0,518 моль/л	Бензол, 10	Ацетилацетонат Fe (II), 0,01 моль/л	60	3	Метанол, 10...15
Рецепт 4	ВК, 0,712 моль/л	Бензол, 10	Ацетилацетонат Fe (II), 0,01 моль/л	60	3	Метанол, 10...15
Рецепт 5	ВК, 1,004 моль/л	Бензол, 10	Ацетилацетонат Fe (II), 0,01 моль/л	60	3	Метанол, 10...15
Рецепт 6	ВК, 1,295 моль/л	Бензол, 10	Ацетилацетонат Fe (II), 0,01 моль/л	60	3	Метанол, 10...15
Рецепт 7	ВК, 0,5181 моль/л	Бензол, 10	Ацетилацетонат Fe (II), 0,0097 моль/л	60	3	Метанол, 10
Рецепт 8	ВК, 0,5181 моль/л	Бензол, 10	Ацетилацетонат Fe (II), 0,0098 моль/л	60	3	Метанол, 10
Рецепт 9	ВК, 0,5181 моль/л	Бензол, 10	Ацетилацетонат Fe (II), 0,0099 моль/л	60	3	Метанол, 10
Рецепт 10	ВК, 0,5181 моль/л	Бензол, 10	Ацетилацетонат Fe (II), 0,01 моль/л	60	3	Метанол, 10
Вариант 2						
Вариант 3						

Продолжение табл. 37

Варианты и рецепты синтезов	Условия полимеризации N-винилкарбозола					
	Мономер	Растворитель, мл	Активатор полимеризации	Температура, °С	Продолжительность процесса, ч	Осадитель, мл
Вариант 4	Рецепт 11	ВК, 10%-ный раствор	Хлористый метилен, 10	$\text{VF}_3, 2 \cdot 10^{-3}$ моль/моль загруженного ВК	-80	До полного превращения мономера в полимер Метанол, 10
	Рецепт 12	ВК, 10%-ный раствор	Хлористый метилен, 10	$\text{VF}_3, 2 \cdot 10^{-3}$ моль/моль загруженного ВК	-60	До полного превращения мономера в полимер Метанол, 10
	Рецепт 13	ВК, 10%-ный раствор	Хлористый метилен, 10	$\text{VF}_3, 2 \cdot 10^{-3}$ моль/моль загруженного ВК	-40	До полного превращения мономера в полимер Метанол, 10
Вариант 5	Рецепт 14	ВК, 10%-ный раствор	Хлористый метилен, 10	$\text{VF}_3, 1 \cdot 10^{-3}$ моль/моль загруженного ВК	-40	До полного превращения мономера в полимер Метанол, 10
	Рецепт 15	ВК, 10%-ный раствор	Хлористый метилен, 10	$\text{VF}_3, 1,5 \cdot 10^{-3}$ моль/моль загруженного ВК	-40	До полного превращения мономера в полимер Метанол, 10
	Рецепт 16	ВК, 10%-ный раствор	Хлористый метилен, 10	$\text{VF}_3, 2 \cdot 10^{-3}$ моль/моль загруженного ВК	-40	До полного превращения мономера в полимер Метанол, 10

### Методика получения поливинилкарбазола

Согласно варианту 1 (табл. 37) в четырехгорлой колбе, снабженной мешалкой с герметическим затвором, обратным холодильником, термометром и трубкой для ввода хлористого водорода (рис. 20), растворяют в толуоле при нагревании на водной бане до  $40^{\circ}\text{C}$  и перемешивании указанное количество N-винилкарбазола.

После полного растворения мономера включают холодильник. Через стеклянную трубку, опущенную в жидкость, подают небольшое количество газообразного хлористого водорода и ведут полимеризацию при  $40^{\circ}\text{C}$  в течение 24 ч.

По окончании полимеризации, не останавливая мешалки, осаждают полимер из раствора спиртом. Выпавший белый мелкий порошок полимера отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают метиловым спиртом, затем водой и сушат при температуре  $40\text{...}45^{\circ}\text{C}$  в вакуум-сушильном шкафу до постоянного веса.

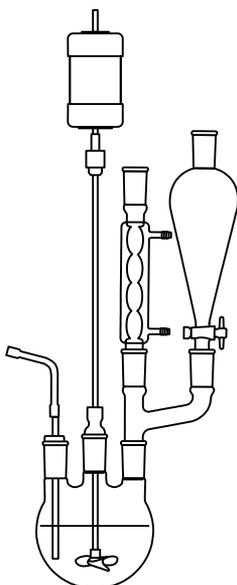


Рис. 20 – Установка для получения поливинилкарбазола

Целью варианта 2 (табл. 37) является изучение влияния концентрации ВК на процесс его полимеризации в бензоле в присутствии ацетилацетоната Fe (II). Концентрацию мономера варьируют от 0,129 моль/л до 1,295 моль/л, оставляя концентрацию ацетилацетоната постоянной (0,01 моль/л), а также не изменяя температуру и продолжительность процесса. Для этого 5 ампул с пришлифованными пробками из термостойкого толстостенного стекла промывают хромовой смесью, тщательно промывают дистиллированной водой, сушат при 120°C 6...8 ч и нумеруют по порядку от 1 до 5. Далее в каждую ампулу заливают бензол, ацетилацетонат Fe (II) из расчета его концентрации 0,01 моль/л, затем загружают ВК в различных концентрациях, согласно рецептам 2...6 (вариант 2, табл. 37) соответственно.

Целью варианта 3 (табл. 38) является изучение влияния концентрации ацетилацетоната при постоянной концентрации мономера, неизменной температуре и продолжительности полимеризации. В обоих случаях (варианты 2 и 3) ампулы помещают в термостат и выдерживают в течение 3 ч при температуре 60 °С. По истечении указанного времени ампулы вынимают, охлаждают до комнатной температуры и высаждают реакционную массу равным объемом метанола. Осадок отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают, сушат до постоянного веса.

Целью варианта 4 (табл. 37) является изучение зависимости процесса полимеризации ВК в среде метиленхлорида и при активации  $\text{VF}_3$  от температуры. Для этого в 3 предварительно подогретые ампулы вносят 10%-ный раствор ВК в метиленхлориде, захлаживают содержимое ампул до  $-20^\circ\text{C}$  и вносят  $\text{VF}_3$  (активатор полимеризации) до его содержания в каждой ампуле  $2 \cdot 10^{-3}$  моль на моль загруженного ВК. Ампулы помещают в термостат и выдерживают при постоянной температуре до полного превращения мономера в полимер: 1-ю ампулу при  $-80^\circ\text{C}$ , 2-ю – при  $-60^\circ\text{C}$ , а 3-ю – при  $-40^\circ\text{C}$ . По достижении заданной завершенности ампулы вынимают из термостата и выделяют полимер так же, как описано в вариантах 1...3.

Согласно варианту 5 (табл. 37) процесс проводят при  $-40^\circ\text{C}$  и постоянной концентрации мономера, но каждая из трех ампул содержит разные концентрации катализатора: 1-я –  $1 \cdot 10^{-3}$  моль на моль загруженного ВК, 2-я –  $1,5 \cdot 10^{-3}$  моль/моль и 3-я –  $2 \cdot 10^{-3}$  моль/моль. В результате этих опытов устанавливается зависимость процесса полимеризации ВК от концентрации  $\text{VF}_3$  (активатора).

## **Задание**

- Получить полимер по одному из вариантов.
- Определить выход полимера в граммах и процентах от загруженного мономера.
- Определить качественную растворимость всех проб полимеров в заданном варианте.
- Определить приведенную вязкость всех проб полимеров в заданном варианте.
- Проанализировать и объяснить влияние концентрации мономера (вариант 2), концентрации катализатора (варианты 3 и 5) и температуры (вариант 4) на выход полимера и его приведенную вязкость.
- Сравнить выход и свойства полимеров, полученных по разным вариантам.





Таблица 38

Условия полимеризации  $\epsilon$ -капролактама

Варианты и рецепты	Условия полимеризации							Длительность процесса, ч
	Мономер, г	Активатор полимеризации, г	Ускоритель, г	Стабилизатор, г	Среда	Температура, °С		
Вариант 1	$\epsilon$ -капролактама, 2,5	Вода дистиллированная, 2,5	Соль АГ, 0,5	–	Осушенный и очищенный азот, CO <sub>2</sub> или аргон	1. T <sub>Н</sub> =100...110 2. T <sub>РАБ</sub> =260 3. T <sub>ДОП</sub> =260	1. 1,5; 2. 2; 3. 1	
Вариант 2	$\epsilon$ -капролактама, 40	Вода дистиллированная, 10	Адипиновая кислота, 0,25	$\epsilon$ -аминокарбонная кислота, 10	Осушенный и очищенный азот	240...260	4...5	
Вариант 3	Рецепт 1	$\epsilon$ -капролактама, 5	Вода дистиллированная, 0,025	–	–	Осушенный и очищенный азот	250	6
	Рецепт 2	$\epsilon$ -капролактама, 5	Вода дистиллированная, 0,075	–	–	Осушенный и очищенный азот	250	6
	Рецепт 3	$\epsilon$ -капролактама, 5	Вода дистиллированная, 0,125	–	–	Осушенный и очищенный азот	250	6
	Рецепт 4	$\epsilon$ -капролактама, 5	Вода дистиллированная, 0,175	–	–	Осушенный и очищенный азот	250	6
	Рецепт 5	$\epsilon$ -капролактама, 5	Вода дистиллированная, 0,25	–	–	Осушенный и очищенный азот	250	6

Продолжение табл. 38

Варианты и рецепты		Условия полимеризации							Длительность процесса, ч
		Мономер, г	Активатор полимеризации, г	Ускоритель, г	Стабилизатор, г	Среда	Температура, °С		
Вариант 4	Рецепт 6	ε-капролактамы, 5	Вода дистиллированная, 0,05	–	–	Уксусная кислота, 0,025	Осушенный и очищенный азот	250	6
	Рецепт 7	ε-капролактамы, 5	Вода дистиллированная, 0,05	–	–	Уксусная кислота, 0,075	Осушенный и очищенный азот	250	6
	Рецепт 8	ε-капролактамы, 5	Вода дистиллированная, 0,05	–	–	Уксусная кислота, 0,125	Осушенный и очищенный азот	250	6
	Рецепт 9	ε-капролактамы, 5	Вода дистиллированная, 0,05	–	–	Уксусная кислота, 0,175	Осушенный и очищенный азот	250	6
	Рецепт 10	ε-капролактамы, 5	Вода дистиллированная, 0,05	–	–	Уксусная кислота, 0,25	Осушенный и очищенный азот	250	6
	Рецепт 11	ε-капролактамы, 5	Вода дистиллированная, 0,05	Адипиновая кислота, 0,025	–	–	Осушенный и очищенный азот	250	6
	Рецепт 12	ε-капролактамы, 5	Вода дистиллированная, 0,05	Адипиновая кислота, 0,075	–	–	Осушенный и очищенный азот	250	6
	Рецепт 13	ε-капролактамы, 5	Вода дистиллированная, 0,05	Адипиновая кислота, 0,125	–	–	Осушенный и очищенный азот	250	6
	Рецепт 14	ε-капролактамы, 5	Вода дистиллированная, 0,05	Адипиновая кислота, 0,175	–	–	Осушенный и очищенный азот	250	6
	Рецепт 15	ε-капролактамы, 5	Вода дистиллированная, 0,05	Адипиновая кислота, 0,25	–	–	Осушенный и очищенный азот	250	6
Вариант 6	ε-капролактамы, 100	–	Натрий металлический, 0,128	–	–	–	Осушенный и очищенный азот	T <sub>1</sub> = 90...124 T <sub>2</sub> = 250...270	1.0,2,5; 2.1,5

Согласно варианту 1 (табл. 38) в трехгорную колбу помещают 25 г  $\epsilon$ -капролактама и раствор 0,5 г соли АГ в 2,5 мл дистиллированной воды. Реакционную смесь постепенно нагревают в течение полутора часов до 100...110°C при периодически работающей мешалке. При этом над жидкостью пропускают инертный газ, вводимый через трубку, которая должна находиться на 5...10 мм выше уровня реакционной смеси.

Азот следует предварительно освободить от кислорода, для чего газ предварительно пропускают через две склянки Дрекселя: одну – заполненную медной стружкой, а другую – щелочным раствором пирогаллола. Очистка углекислоты и аргона не требуется. Трубку для инертного газа может быть пропущена через обратный холодильник или через отдельное горло трехгорной колбы. Нагревание колбы проводят на песочной, воздушной бане или в бане со сплавом Вуда.

Через 1,5 ч отбирают пробу реакционной массы (~2 г). Затем постепенно в течение двух часов повышают температуру до 260°C, отбирая пробы (~2 г) через каждые полчаса. В отобранных пробах определяют удельную вязкость 0,5%-ных растворов полимера в крезоле или диметилформамиде при 20°C.

Если после двухчасового нагревания при 260°C реакционная смесь не кристаллизуется, процесс считают законченным. В противном случае нагревание продолжают еще 1 ч, после чего отбирают еще одну пробу для анализа в фарфоровую чашку или тигель. Раствор полимера выливают в фарфоровую чашку, охлаждают до комнатной температуры, взвешивают.

### **Задание**

- Рассчитать выход полимера в процентах от загруженного мономера.
- Написать схему реакции полимеризации  $\epsilon$ -капролактама в присутствии соли АГ.
- Определить удельную вязкость 0,5%-ных растворов, отобранных проб полимера в крезоле или диметилформамиде.
- Построить кривую зависимости удельной вязкости от продолжительности реакции.



Согласно варианту 2 (табл. 38) в трехгорную колбу с обратным холодильником и мешалкой загружают капролактam, аминокaproновую кислоту, 10 мл дистиллированной воды и адипиновую кислоту. В один из

тубусов колбы через трубку подают предварительно высушенный азот (трубка должна находиться на 5...10 мл выше уровня реакционной смеси). Колбу нагревают на бане сплавом Вуда, песочной или воздушной бане до 240...260°C в течение 4...5 ч, непрерывно пропуская азот. Затем расплав быстро выливают в фарфоровую чашку. Твердый продукт измельчают и кипятят с водой для очистки от невступившего в полимеризацию мономера в течение 2 ч в колбе с обратным холодильником. После фильтрования полимер сушат при 105°C, взвешивают и анализируют.

### **Задание**

- Рассчитать выход полимера в процентах от загруженного мономера.
- Определить качественную растворимость полученного поликапролактама.
- Написать схему реакции полимеризации  $\epsilon$ -капролактама.
- Объяснить роль воды, адипиновой кислоты и  $\epsilon$ -аминокапроновой кислоты.
- Определить удельную вязкость полученного поликапролактама в крезоле или диметилформамиде.
- Сравнить удельную вязкость и выход полимеров, полученных согласно вариантам 1 и 2 (табл. 38) и объяснить их различия.



Полимеризацию капролактама согласно вариантам 3, 4 и 5 (табл. 38) проводят в ампулах по методике, описанной ниже. По варианту 3 в каждой из 5 ампул варьируется количество воды, по варианту 4 – количество уксусной кислоты, а по варианту 5 – количество адипиновой кислоты. Это позволяет изучить влияние каждого из перечисленных компонентов на процесс полимеризации.

#### **Методика проведения полимеризации**

В тщательно очищенные и высушенные ампулы с двумя отводами помещают по 5 г капролактама, рассчитанное количество воды и уксусной кислоты. Ампулы запаивают в атмосфере азота и помещают в футляр. Нагревание ампул проводят в бане до 250°C в течение 6 ч. Вся установка должна быть изолирована щитом. После 6 ч нагревания ампулы осторожно охлаждают (пользоваться очками и перчатками!) до комнатной температуры и вскрывают.

Один отвод присоединяют к линии азота, а другой оставляют свободным. Ампулу снова помещают в футляр, переносят в баню и нагревают в интенсивном токе азота при 250...255°C в течение 2 ч для удаления большей части воды. Затем ампулу осторожно вынимают, охлаждают до комнатной температуры, разбивают и очищают полимер от стекла. Для анализа используют стружку полученного полимера или мелко нарезанные кусочки.

### Задание

- Определить выход полимера в граммах и процентах от загрязненного мономера.
- Определить вязкость 1%-ного раствора полимера в концентрированной серной кислоте при 25°C, рассчитать молекулярный вес полимера по формуле:  $[\eta] = 2,9 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0,78}$ .
- Определить растворимость полимера.
- Установить влияние уксусной кислоты (вариант 4), воды (вариант 3) или адипиновой кислоты (вариант 5) на выход полимера и вязкость 1%-ного раствора его в серной кислоте.



В отличие от рассмотренных выше процессов гидролитической полимеризации капролактама, полимеризация его согласно варианту 6 (табл. 38) протекает по анионному механизму. Использование в качестве активатора процесса металлического натрия требует тщательной осушки расплава капролактама, реакционной инертной среды (азот), а также иного аппаратурного оформления процесса полимеризации. Процесс проводят по методике, описанной ниже.

### Методика проведения полимеризации

В автоклав ёмкостью 0,5 л, выполненный из нержавеющей стали, загружают 100 г ε-капролактама и 0,128 г металлического натрия. Автоклав закрывают, вытесняют воздух инертным газом и нагревают при 90...124°C в течение 15 мин. После этого повышают температуру до 250...270°C и поддерживают ее в течение 1,5 ч для завершения полимеризации. Образовавшийся полимер имеет вид твердой прочной массы.

### **Задание**

- Определить выход полимера в граммах и в процентах от загруженного капролактама.
- Написать схему реакции полимеризации  $\epsilon$ -капролактама в присутствии металлического натрия.
- Провести идентификацию полученного полимера (определить его качественную растворимость, плотность, температуру плавления, содержание азота).



### Глава 3. Получение полиметиленоксида

В таблице 39 приведена характеристика свойств алкиленоксидов и некоторых других мономеров, используемых в процессах ионной полимеризации.

Таблица 39

#### Характеристика компонентов для ионной полимеризации

Исходные вещества	Молекулярная масса	Плотность, кг/м <sup>3</sup>	Температура кипения (плавления), °С	Показатель преломления
Оксид пропилена	58,081	859	34,5...34,9	1,3667
1,2-Эпокси-3-(9'-карбазол-лил)-пропан	223,2	–	(109...110)	–
1,2-Тиоэпокси-3-(9'-карбазол-лил)-пропан	239,2	–	(101)	–
9-Аллилкарбазол	207,2	–	(54)	–
Этилбензол	106,17	867,05	136,19	1,49604
Дихлорэтан	98,97	1260	83,48	1,44759
Нитрометан	61,012	1138,16	101,186	1,38188
Нитробензол	123,11	1203,2	210,8	1,55257
Олово четыреххлористое	260,69	2230	113,9	–
Соляная кислота	36,5	1190	108,6	–
Петролейный эфир	Смесь легких углеводородов C <sub>5</sub> ...C <sub>6</sub>	633...670	39...40	–
1,2-Диоксолан	74	–	82,5	–
Триоксан	90	1170 (65 °С)	114...115	–
Стирол	104,14	906	145,2	1,5469
Метилметакрилат	100,11	936	100,3	1,415
Калия гидроксид	56	2120	(380)	–
Ксилол	106,16	868,5	140,62	1,49946
Четыреххлористый углерод	153,84	1593	76,75	1,4607
Уксусная кислота ледяная	60,05	1055	118,1	1,3720
Вода дистиллированная	18	998,23 (20 °С)	100	1,33299
Бензол	78	879	80,1	1,50112
Этанол	46,07	793,56	78,39	1,3611
Диэтиламин	73,14	705,6	55,2	1,38637

Исходные вещества	Молекулярная масса	Плотность, кг/м <sup>3</sup>	Температура кипения (плавления), °С	Показатель преломления
Толуол	92,134	866,94	110,625	1,49693
Гексан	86,18	660,3	68,95	1,37506
Трифторида бора эфират	–	2690	90,6	–
Хлороформ	119,5	1488	61,15	1,4455
Диоксан	88,1	1033,75	101,32	1,42241
Диметилформамид	73,09	968,3	153	1,46269
Триэтаноламин	149,19	1124	360	1,4852
Дифенилолпропан	228,29	–	(156...157)	–
Дициандиамид	84,08	1386	(209)	–
Ацетон	58,08	790,8	56,24	1,3558
Гептан	100,21	683,76	98,427	1,38764
Трифторуксусная кислота	112,03	1489	72,4	1,2850
Трихлоруксусная кислота	163,4	1630 (60°С)	(59,2)	–

### Методика эксперимента

Мономерный формальдегид получают пиролизом суспензии параформальдегида в диоктилфталате (1:1) при 150°С в течение 2 ч (параформальдегид предварительно сушат в вакууме над P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> в течение 24...36 ч). Схема установки для получения полиметиленаоксида приведена на рисунке 21.

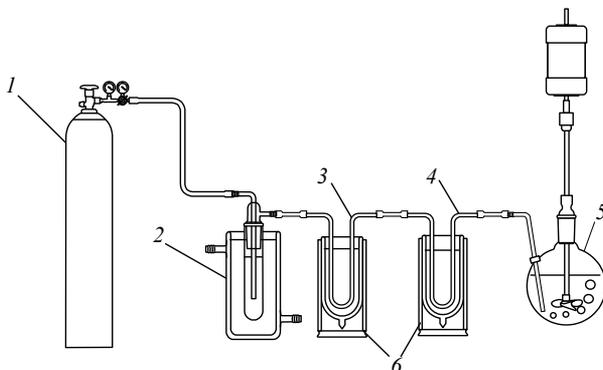


Рисунок 21 – Установка для получения полиоксиметилена:  
 1 – баллон с азотом; 2 – реакционная пробирка; 3, 4 – U-образные трубки для очистки паров формальдегида; 5 – реактор полимеризации; 6 – жидкостной термостат.

В таблице 40 приведены условия для получения полиметиленаоксида.

Таблица 40

Условия для полимеризации формальдегида

Исходные компоненты	Вариант 1	Вариант 2	Вариант 3
Параформальдегид	30	30	25
Диоктилфталат	30	30	25
Катализатор	Дифениламин 0,02 г	Трибутиламин 0,03 г	Трифенилфосфин 0,005 г
Растворитель для промывки	Этанол 200 мл	Этанол 200 мл	Пентан 150 мл
Четыреххлористый углерод	200	200	200
Температура синтеза, °С	25	25	25
Продолжительность, мин			

Газообразный формальдегид захватывается током азота и проходит через две ловушки, охлаждаемые до  $-15^{\circ}\text{C}$ , в реакционную колбу, содержащую раствор катализатора в четыреххлористом углероде (рис. 21). Реакционную смесь энергично перемешивают, поддерживая температуру  $25^{\circ}\text{C}$ .

Полимеризация протекает в течение всего периода пропускания формальдегида с образованием взвеси полимера. Полимер отделяют на воронке Бюхнера, промывают растворителем и сушат в вакуум-шкафу при  $60^{\circ}\text{C}$  (остаточное давление 5...15 мм рт. ст.).

### Задание

- Получить полиметиленаксид по одному из вариантов.
- Определить выход полимера в граммах и в процентах к загруженному мономеру.
- Написать схему реакции образования полиметиленаоксида.
- Определить качественную растворимость полученного полимера.
- Определить температуру плавления полимера.
- Определить молекулярную массу вискозиметрическим методом полученного полиметиленаоксида.



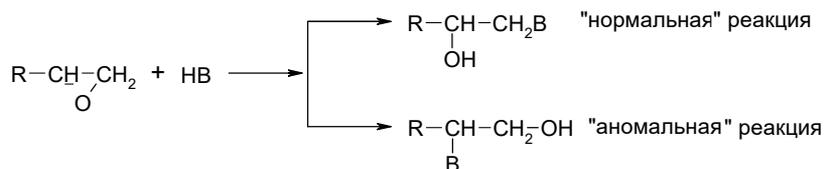
## Глава 4. Получение полиалкиленоксидов

### 4.1. Особенности полимеризации алкиленоксидов

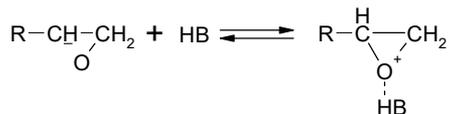
Высокая реакционная способность  $\alpha$ -оксидов обусловлена большой напряженностью трехчленного цикла. Так, в молекуле оксида этилена, простейшем представителе эпоксидных соединений, энергия напряжения цикла равна 54,4 кДж/моль.

Раскрытие эпоксидного цикла представляет собой реакцию нуклеофильного замещения ( $S_N2$ ) при атоме углерода, причем группой, которая замещается, является атом кислорода цикла.

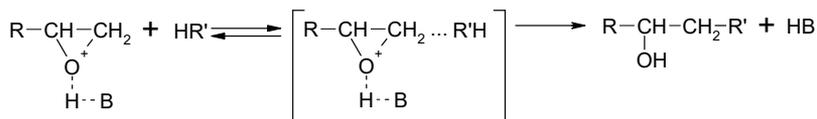
При атаке производных оксида этилена нуклеофильный реагент НВ преимущественно атакует менее замещенный атом углерода кольца, т. е. место, где  $\alpha$ -заместители не создают пространственных препятствий («нормальная» реакция). «Аномальное» замещение, т. е. у более замещенного атома углерода, происходит лишь в незначительной степени.



Протекание реакции облегчается в присутствии протонодонорных соединений (реагента НВ или растворителя), осуществляющих электрофильную сольватацию атома кислорода эпоксидного цикла:



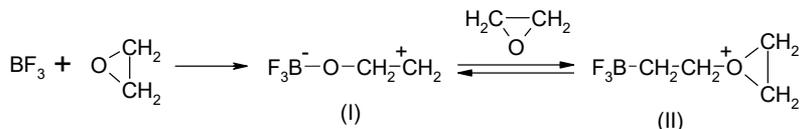
Поляризация С–О связи при образовании водородно–связанных комплексов облегчает последующую атаку нуклеофильным агентом  $\text{HR}'$ . С учетом электрофильного содействия НВ (или растворителя) реакция протекает по многоцентровому механизму через тримолекулярное переходное состояние:



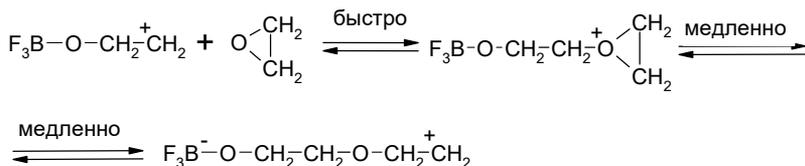
Реакция раскрытия  $\alpha$ -окисленного цикла катализируется как кислотами, так и основаниями. Высокая напряженность трехчленного цикла обуславливает активность  $\alpha$ -оксидов в процессах ионной полимеризации. Полимеризация легко протекает в присутствии кислот и оснований Льюиса как по катионному, так и по анионному механизму.

Катионная полимеризация инициируется такими кислотами Льюиса, как  $\text{BF}_3$ ,  $\text{SnCl}_4$  и др. Широко применяются также комплексы трифторида бора, например, эфират –  $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ .

Механизм катионной полимеризации  $\alpha$ -оксидов на примере оксида этилена, инициируемой трифторидом бора, можно представить следующим образом. На первой стадии происходит быстрое комплексообразование трифторида бора с кислородом оксидного цикла с образованием неустойчивого комплекса, который быстро превращается в цвиттер-ион карбониевого (I) или оксониевого (II) типа:

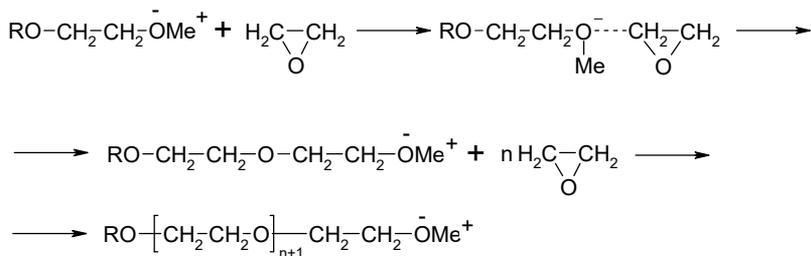


Наиболее вероятно образование карбониевого иона, который и является активным центром, ответственным за полимеризацию. Реакция роста цепи подчиняется закономерностям реакции  $\text{SN}1$  с лимитирующей стадией раскрытия цикла:



Особенностью катионной полимеризации  $\alpha$ -оксидов является ее равновесный характер, обусловленный образованием циклических продуктов в результате передачи цепи на эфирный кислород основной цепи:



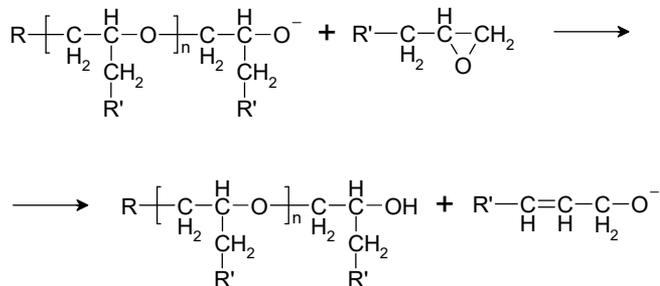


Процесс анионной полимеризации осложняется реакцией передачи цепи на любой реагент, содержащий достаточно подвижный атом водорода. Такими реагентами могут быть гидроксилсодержащие соединения (вода, спирты, гликоли), иногда специально вводимые в реакционную систему для регулирования молекулярной массы полимера:



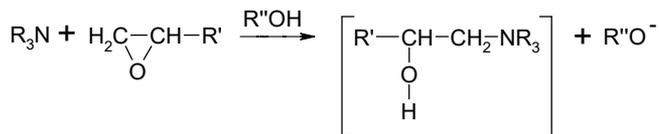
Образовавшийся алкоксианион  $\text{R}'\text{O}^-$  начинает новую цепь.

В случае замещенных алкиленоксидов возможна передача цепи на мономер с образованием алкоксианионов ненасыщенных спиртов – продуктов изомеризации  $\alpha$ -оксидов:



Эта реакция приводит к ограничению молекулярной массы полимера и к появлению в структуре его молекулы ненасыщенности аллильного типа.

Полимеризация в присутствии третичных аминов протекает по аналогичному механизму. Активный центр, ответственный за полимеризацию алкокси-анион, образуется в этом случае по реакциям  $\alpha$ -оксида с третичным амином в присутствии спирта  $\text{R}''\text{OH}$ :



Спирты могут быть специально введены в систему или образовываться по реакции. Образовавшийся алкогольат четвертичного аммония является истинным инициатором процесса полимеризации.

## 4.2. Получение полипропиленоксида

В общем виде процесс полимеризации можно представить схемой



Первой стадией процесса является приготовление комплексного катализатора с хлорным железом.

### Методика проведения эксперимента

В широкогорлую реакционную пробирку (рис. 22) помещают навеску безводного хлорного железа, добавляют необходимое количество этилового эфира. Помещают пробирку в сосуд Дьюара с охлаждающей смесью (-60...-70°C) и добавляют при перемешивании навеску жидкого оксида пропилена. Через 45...60 мин продукт нагревают в вакууме при 30...40°C для удаления летучих. Полученный продукт (катализатор) представляет собой массу коричневого цвета. Его используют на стадии полимеризации оксида пропилена.

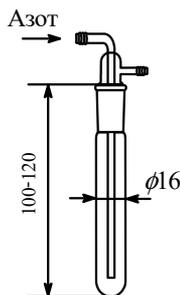


Рис. 22 – Пробирка для приготовления катализатора

В чистой сухой колбе взвешивают необходимое количество катализатора (0,5 г) и помещают ее в сосуд Дьюара с охлаждающей смесью. Затем к навеске катализатора приливают 10...15 г оксида пропилена, тщательно взбалтывают смесь и через капиллярную воронку вносят в чистую сухую ампулу. Ампулу помещают в сосуд Дьюара с охлаждающей смесью  $-60...-70^{\circ}\text{C}$ , добавляют остальное количество оксида пропилена (всего должно быть загружено 25 г оксида пропилена) и запаивают ампулу в атмосфере азота.

Полимеризацию проводят при  $80^{\circ}\text{C}$  в течение 80 ч. После этого ампулу извлекают из термостата, охлаждают на воздухе и осторожно вскрывают. Полученный каучукоподобный продукт коричневого цвета растворяют в 200...300 мл горячего ацетона ( $30...40^{\circ}\text{C}$ ). В раствор добавляют 1...2 мл соляной кислоты для разложения катализатора.

Раствор переносят в стакан и охлаждают до  $-20^{\circ}\text{C}$ , после чего твердый полимер отделяют от раствора фильтрованием на воронке Бюхнера. После двухкратного переосаждения из ацетона, в результате чего полимер приобретает белый цвет, его сушат в вакуум-шкафу при  $30...40^{\circ}\text{C}$  до постоянной массы.

### Задание

- Написать химизм образования полимера.
- Определить выход полимера (в граммах и в процентах от загруженного мономера).
- Определить растворимость полипропиленоксида и его характеристическую вязкость в бензоле при  $20^{\circ}\text{C}$ .
- Рассчитать молекулярный вес полимера по формуле  $[\eta] = 1,4 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0,8}$ .
- Определить температуру плавления полимеров.

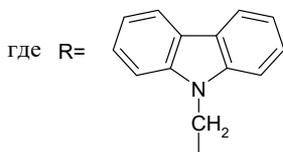
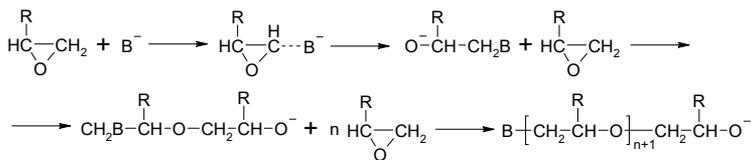


### 4.3. Анионная полимеризация эпоксикарбазолилпропана и карбазолилтирана

Полимеризация 1,2-эпокси-3-(9'-карбазолил)-пропана (ЭКП) может быть активирована разными катализаторами: анионными, катионными и координационными.

### Анионная полимеризация эпоксикарбазолилпропана

Этот процесс носит ступенчатый характер и может быть представлен схемой:



В качестве иницирующих анионов ( $\text{B}^-$ ) применяют гидроксиды, феноляты и алколяты щелочных металлов, третичные амины.

В табл. 41 приведены условия для анионной полимеризации 1,2-эпокси-3-(9'-карбазолил)-пропана (ЭКП) и 1,2-эпитео-3-(9'-карбазолил)-тирана (КТ).

Полимеризацию ЭКП в присутствии гидроксида калия в качестве катализатора согласно рецепту 1 (табл. 41) проводят по нижеприведенной методике.

Таблица 41

Условия анионной полимеризации эпоксикарбазолилпропана и карбазолилтирана

Условия проведения процесса	Рецепт 1	Рецепт 2	Рецепт 3
Мономер, г	ЭКП, 12,5	ЭКП, 8,5	КТ, 10
Среда, мл	Ксилол, 19	Азот	Этанол, 100
Активатор полимеризации	Калия гидроксид, 0,25 г	Триэтиламин, 0,2 мл; вода дистиллированная, 0,2 мл	Диэтиламин, 0,75 г
Растворитель, мл	Четыреххлористый углерод, 50	Бензол, 105	Толуол, 104
Другие добавки	Уксусная кислота, 0,3 мл	—	—

Продолжение табл. 41

Условия проведения процесса	Рецепт 1	Рецепт 2	Рецепт 3
Осадитель, л	Гексан или петролейный эфир, 0,4...0,5	Этанол, 1,05	Гексан, 1,04
Температура полимеризации, °С	1. 108...109 2. 120...130	145	80±0,5
Продолжительность процесса, ч	1. 2 2. 4	100	2...2,5
Температура сушки, °С	Не более 50	20	20

### Методика проведения эксперимента

В трехгорлую колбу с мешалкой, контактным термометром и обратным холодильником, установленную в масляную баню, помещают 12,5 г ЭКП и 19 мл ксилола. Содержимое колбы при включенной мешалке подогревают до 108...109°С и после полного растворения мономера порциями (~0,025 г) через каждые 8...10 мин прибавляют 0,25 г измельченного едкого кали. В процессе прибавления щёлочи температура смеси может подняться до 140±2°С. В этом случае необходимо убрать источник нагрева, прекратить прибавление щёлочи, снизить температуру смеси до 120...130°С и затем продолжать загрузку КОН.

По окончании прибавления гидроксида калия смесь выдерживают при 125...135°С в течение 4 ч. Затем дают реакционной смеси охладиться до 40...45°С и прибавляют к ней 50 мл CCl<sub>4</sub>. Смесь перемешивают при комнатной температуре до полного растворения полимера. После этого раствор нейтрализуют прибавлением к нему 0,3 мл уксусной кислоты при интенсивном перемешивании (нейтральность определяют по универсальной индикаторной бумаге). После нейтрализации раствор отфильтровывают через складчатый бумажный фильтр.

Полимер высаждают медленным (в течение 0,5 ч) прибавлением раствора его в CCl<sub>4</sub> при перемешивании в 0,4...0,5 л гексана или петролейного эфира при комнатной температуре.

Выпавший в осадок полимер отфильтровывают, промывают на фильтре гексаном и сушат вначале на воздухе, а затем в вакуум-сушильном шкафу при температуре не выше 50°С.

## Задание

- Определить выход полимера в граммах и в % от загруженного мономера.
- Определить качественную растворимость полимера.
- Определить температуру размягчения полимера.
- Определить молекулярную массу ПЭПК.
- Охарактеризовать химизм процесса.



Согласно рецепту 2 (табл. 41) проводят полимеризацию эпоксикарбозолилпропана в массе.

Для этого в ампулу из термостойкого стекла (рис. 23) помещают 8,5 г эпоксикарбозолилпропана, добавляют 0,2 мл этиламина 0,2 мл воды.

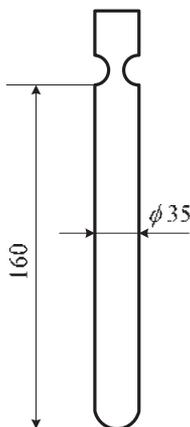


Рис. 23 – Пробирка для полимеризации

Вытеснив из ампулы азотом воздух, её запаивают и помещают в термошкаф, где выдерживают при 145°C в течение 100 ч. Перед нагреванием ампулу помещают в металлический защитный чехол. По истечении указанного времени ампулу вынимают из шкафа, охлаждают до комнатной температуры и осторожно вскрывают. Продукт реакции взвешивают и растворяют в бензоле до образования 10%-ного раствора. Раствор отфильтровывают через складчатый бумажный фильтр и вливают при перемешивании в десятикратный избыток этилового спирта. Выпавший осадок полимера отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают на

филт্রে этанолм и сушат на воздухе при комнатной температуре до постоянного веса.

### Задание

- Определить выход полимера в граммах и в процентах от загруженного мономера.
- Определить температуру плавления ПЭКП.
- Определить качественную растворимость полимера.
- Определить гидроксильное число полимера по Верлею.
- Определить содержание азота в полимере в %.
- Определить молекулярную массу полимера.
- Охарактеризовать химизм процесса полимеризации.



#### Методика проведения анионной полимеризации карбазолилтирана

Получение полиэпоксикарбазолилпропана (поликарбазолил-тирана) согласно рецепту 3 (табл. 41) проводят следующим образом.

В трехгорлую колбу, снабженную термометром, обратным холодильником и мешалкой, загружают 10 г карбазолилтирана (КТ), добавляют 100 мл этанола и 0,75 г (7,5% вес от КТ) диэтиламина. При интенсивном перемешивании и температуре  $80 \pm 0,5^\circ\text{C}$  реакционную массу выдерживают до полного расходования КТ, контролируя завершенность процесса методом тонкослойной хроматографии (ТСХ; силуфол, бензол). Поликарбазолилтиран (ПКТ) в этаноле нерастворим, поэтому по мере протекания процесса (2...2,5 ч) полимер выпадает в осадок. После завершения полимеризации (через 2...2,5 ч от начала процесса) этанол декантируют, а полимер растворяют добавлением в реакционную колбу при перемешивании толуол до образования ~10%-ного раствора ПКТ.

ПКТ высаждают вливанием охлажденного толуольного раствора в десятикратный избыток гексана. Осадок полимера отфильтровывают на воронке Бюхнера и сушат до постоянного веса при комнатной температуре в вытяжном шкафу.

### Задание

- Определить выход полимера в граммах и в процентах от загруженного мономера.
- Определить температуру размягчения ПКТ.
- Определить содержание серы в полимере.
- Определить качественную растворимость полимера.
- Охарактеризовать химизм процесса.



### 4.4. Катионная полимеризация 9-аллилкарбазола, эпоксикарбазолилипрана и карбазолилтирана

Ионная полимеризация 9-аллилкарбазола (9-АК), ЭКП и КТ изучена в присутствии различных катализаторов ( $\text{HClO}_4$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{BF}_3 \cdot (\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ ,  $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ ,  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$  и др.), как в массе мономеров, так и в среде растворителей. Было установлено, что наиболее целесообразно проведение полимеризации в среде толуола в присутствии  $\text{BF}_3 \cdot (\text{OC}_2\text{H}_5)_2$  или в присутствии диэтилалюминийхлорида.

Условия для катионной полимеризации 9-АК, ЭКП и КТ приведены в таблице 42 с учетом рецепта загрузки компонентов и режима полимеризации.

Методики полимеризации для всех вариантов, приведенных в таблице 42, не имеют принципиальных отличий.

Толстостенные пробирки из термостойкого стекла тщательно промывают хромовой смесью, затем водой и сушат в сушильном шкафу. В сухую пробирку помещают навеску мономера, приливают отмеренное количество предварительно осушенного толуола, закрывают пробирку и добиваются растворения мономера при взбалтывании.

Таблица 42  
Условия для проведения полимеризации 9-АК, ЭКП и КТ

Вариант	Мономер, г	Катализатор	Растворитель, мл	Температура, °С	Продолжительность, ч
1	КТ; 2,39 г	$\text{BF}_3 \cdot (\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ , 3,0% масс.	Толуол, 2	90	12
2	АК; 2,07 г	$\text{BF}_3 \cdot (\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ ; 30% масс.	Толуол, 2	90	12
3	ЭКП; 2,23г	$\text{BF}_3 \cdot (\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ ; 30% масс.	Толуол, 2	90	12
4	АК; 2,07 г	ДЭАХ; $0,6 \cdot 10^{-3}$ моль/л	Толуол, 2	80	18

Продолжение табл. 42

Вариант	Мономер, г	Катализатор	Растворитель, мл	Температура, °С	Продолжительность, ч
5	КТ; 2,39 г	ДЭАХ; $0,6 \cdot 10^{-3}$ моль/л	Толуол, 2	80	14
6	ЭКП; 2,23г	ДЭАХ; $0,6 \cdot 10^{-3}$ моль/л	Толуол, 2	80	12
7	АК; 2,07 г	SnCl <sub>4</sub> ; 3,0% масс	Толуол, 2	80	12
8	КТ; 2,39 г	SnCl <sub>4</sub> ; 3,0% масс	Толуол, 2	80	12
9	ЭКП; 2,23г	SnCl <sub>4</sub> ; 3,0% масс	Толуол, 2	80	12

Продувают содержимое пробирки азотом и добавляют точно отмеренное количество катализатора. Пробирку закрывают пробкой и тщательно герметизируют, после чего помещают в вертикальном положении в глицериновой бане. Температуру в бане поддерживают с точностью  $\pm 0,5^\circ\text{C}$  с помощью контактного термометра. Содержимое пробирок выдерживают при постоянной температуре до полного расходования исходного мономера. Завершенность полимеризации контролируют методом тонкослойной хроматографии (ТСХ: силуфол, бензол).

После завершения полимеризации пробирку вынимают из бани, охлаждают и выделяют полимер высаждением из толуольного раствора в гексан.

Осадок полимера отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают на фильтре гексаном и сушат до постоянной массы при комнатной температуре в вытяжном шкафу.

### Задание

- Описать химизм протекания реакции полимеризации.
- Определяют выход полимера в граммах и в процентах от загруженного мономера.
- Определить температуру плавления полимера.
- Определить молекулярную массу полимеров криоскопическим методом по Рауэ.
- Приготовить плёнки полимеров методом полива из раствора на стеклянные подложки.
- Определить адгезию плёнок методом решетчатого надреза.



#### 4.5. Получение сополимеров 9-аллилкарбазола

Для проведения сополимеризации 9-аллилкарбазола с эпоксикарбазолилпропаном и карбазолилтирираном используют методику, приведенную выше для проведения катионной полимеризации 9-аллилкарбазола, эпоксикарбазолилпропана и карбазолилтирирана. Полимеры получают при температуре 90°C в толуоле. Толуол, как и при синтезе гомополимеров, должен быть тщательно осушен. Пробирки перед загрузкой реагентов также тщательно промывают хромовой смесью, дистиллированной водой, после чего сушат в сушильном шкафу.

В таблице 43 приведены условия для получения сополимеров.

Завершенность сополимеризации контролируют методом тонкослойной хроматографии (ТСХ: силуфол, бензол). Процесс ведут до полной завершенности, выделяя сополимеры высаживанием из толуольного раствора в гексан. Осадки сополимеров отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают на фильтре гексаном, сушат до постоянной массы при комнатной температуре в вытяжном шкафу.

Таблица 43

Условия синтеза сополимеров АК

Вариант	Толуол, мл	Мономеры		Катализатор, моль/л	Продолжительность, ч
		Соотношение мольное	Загрузка, г		
1	4,5	АК:КТ; 1:1	2,07+2,39	ДЭАХ 100·10 <sup>-2</sup>	14
	6,85	АК:КТ; 1:2	2,07+4,78		6
	6,5	АК:КТ; 2:1	4,14+2,39		6
2	4,5	АК:КТ; 1:1	2,07+2,39	BF <sub>3</sub> ·(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> 60·10 <sup>-2</sup>	14
	6,85	АК:КТ; 1:2	2,07+4,78		6
	6,5	АК:КТ; 2:1	4,14+2,39		6
3	4,3	АК:ЭКП; 1:1	2,07+2,23	ДЭАХ 100·10 <sup>-2</sup>	14
	6,5	АК:ЭКП; 1:2	2,07+4,46		14
	6,4	АК:ЭКП; 2:1	4,14+2,23		14
4	4,3	АК:ЭКП; 1:1	2,07+2,23	BF <sub>3</sub> ·(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> 60·10 <sup>-2</sup>	14
	6,5	АК:ЭКП; 1:2	2,07+4,46		14
	6,4	АК:ЭКП; 2:1	4,14+2,23		14

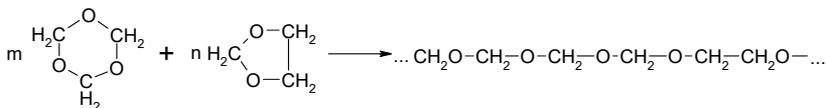
### **Задание**

- Определить выход сополимеров в граммах и в % от загруженных мономеров.
- Определить растворимость полученных сополимеров.
- Определить температуру размягчения сополимеров.
- Сравнить выход и свойства сополимеров, полученных с разными катализаторами и при разном соотношении мономеров.



## Глава 5. Получение сополимера триоксана с 1,3-диоксоланом

Процесс сополимеризации можно представить схемой:



В таблице 44 приведены условия для получения сополимеров триоксана с диоксоланом.

Таблица 44

Условия для получения сополимеров триоксана с диоксоланом

Исходные компоненты	Вариант 1	Вариант 2	Вариант 3
Триоксан, г	30	50	10
Диоксолан, г	9	15	3
Эфират VF <sub>3</sub> (10 <sup>-3</sup> М раствор в гептане), мл	0,3...0,6	–	0,1...0,2
Триэтаноламин (30%-ный раствор в ацетоне)	–	+	+
Дифенилолпропан, г	0,25	0,25	0,1
Дициандиамид, г	0,25	0,25	0,1
Ацетон	+	+	+
Фторборат п-нитрофенилдиазания, г	–	0,1	–
Гептан, мл	–	–	30
Температура, °С	70	70	70
Продолжительность, ч	0,5	0,5	2...3

### Методика проведения сополимеризации

Сополимеризацию триоксолана с диоксоланом проводят в пробирке из термостойкого стекла (диаметром 45...50 мм, длиной 150...170 мм), снабженной мешалкой, термометром, обратным холодильником. Прибор для проведения сополимеризации приведен на рисунке 24.

В толстостенную пробирку из термостойкого стекла загружают триоксан и помещают пробирку в баню с полиэтилсилоксановой жидкостью,

предварительно нагретую до 70°C. После расплавления триоксана в пробирку добавляют диоксолан и катализатор, после чего реакцию массу тщательно перемешивают.

Согласно варианту 1 (табл. 44) после введения катализатора происходит почти мгновенная полимеризация. После 30-минутной выдержки содержимого пробирки при 70°C полимер извлекают из пробирки, дробят в фарфоровой ступке, в ней же промывают горячей водой, 30%-ным раствором триэтанолamina в ацетоне и, наконец, ацетоном. Промывные растворы сливают в склянку для последующей регенерации. Продукт сополимеризации высушивают в вытяжном шкафу при температуре 20°C.

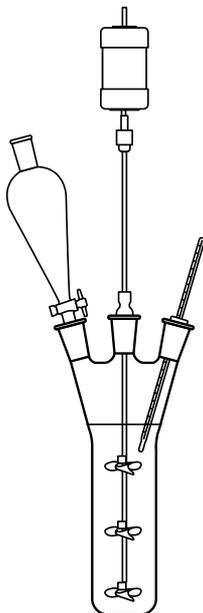


Рис. 24 – Прибор для проведения сополимеризации триоксана с диоксоланом

Для стабилизации полученного полиформальдегида к нему добавляют 0,5% дифенилолпропана и 0,5% дициандиамида. Стабилизацию осуществляют, пропуская смесь полимера и стабилизаторов через экс-трудер.

Согласно варианту 2 (табл. 44) после смешения расплава триоксана с диоксоланом и катализатором имеет место индукционный период (около 4 мин). Затем реакционная масса быстро полимеризуется и выдерживается 30 мин при 70°C. Продукт выделяют, промывают и стабилизируют так же, как в первом варианте.

Согласно варианту 3 (табл. 44) в пробирку при перемешивании загружают триоксан, диоксолан, гептан и нагревают смесь до 70°C на бане, закрыв холодильник хлоркальциевой трубкой, до образования суспензии. Затем вводят катализатор через боковой тубус, который закрывают, после этого смесь перемешивают еще 2...3 ч.

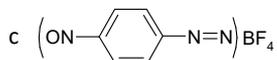
Образовавшийся продукт выделяют из реакционной массы фильтрованием, промывают и стабилизируют, как описано в первом варианте.

### Задание

- Определить выход сополимеров в граммах и в процентах от смеси мономеров.
- Определить растворимость сополимера.
- Определить индекс расплава сополимера.
- Определить стабильность полимеров.

Стабильность определяют по времени разложения на воздухе 1% образца при 222°C.

- Описать химизм процессов сополимеризации с  $\text{BF}_3 \cdot (\text{OC}_2\text{H}_5)_2$  и



## Глава 6. Ионная полимеризация стирола

В таблице 45 приведены условия ионной полимеризации стирола блочным способом.

Таблица 45

Условия ионной полимеризации стирола блочным способом

Варианты и рецепты		Условия полимеризации			
		Мономер, г	Активатор полимеризации, % масс. от стирола	Температура, °С	Длительность процесса, ч
Вариант 1	Рецепт 1	Стирол, 25	Трифторуксусная кислота, 10	20	1
	Рецепт 2	Стирол, 25	Трифторуксусная кислота, 20	20	1
	Рецепт 3	Стирол, 25	Трифторуксусная кислота, 30	20	1
	Рецепт 4	Стирол, 25	Трифторуксусная кислота, 50	20	1
Вариант 2	Рецепт 5	Стирол, 25	Трифторуксусная кислота, 40	20	2
	Рецепт 6	Стирол, 25	Трифторуксусная кислота, 30	20	2
	Рецепт 7	Стирол, 25	Трифторуксусная кислота, 50	20	2
	Рецепт 8	Стирол, 25	Трифторуксусная кислота, 100	20	2
Вариант 3	Рецепт 9	Стирол, 25	Трифторуксусная кислота, 10	0	2
	Рецепт 10	Стирол, 25	Трифторуксусная кислота, 30	0	2
	Рецепт 11	Стирол, 25	Трифторуксусная кислота, 50	0	2
	Рецепт 12	Стирол, 25	Трифторуксусная кислота, 100	0	2
Вариант 4	Рецепт 13	Стирол, 25	Трифторуксусная кислота, 10	10	2
	Рецепт 14	Стирол, 25	Трифторуксусная кислота, 30	10	2
	Рецепт 15	Стирол, 25	Трифторуксусная кислота, 50	10	2
	Рецепт 16	Стирол, 25	Трифторуксусная кислота, 100	10	2

### Методика ионной полимеризации стирола блочным способом

В колбу, снабженную мешалкой, капельной воронкой, обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой и термометром (рис. 25), поме-

щают стирол или трифторуксусную кислоту (при 100%-ной концентрации по отношению к стиролу) и термостатируют при заданной температуре 20 мин. Из капельной воронки или шприца быстро вводят рассчитанное количество кислоты (или стирола) при перемешивании реакционной массы. Капельную воронку заменяют на обратный холодильник и проводят полимеризацию в соответствии с заданием. Пробы реакционной массы отбирают точно по объему (3...4 мл) шприцем или градуированной пипеткой и осаждают полимер 20 мл этилового спирта. Если масса вязкая, то можно взять пробу по весу, поместить её в предварительно взвешенную колбу с осадителем.

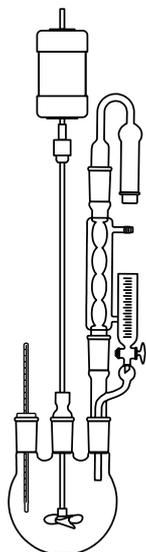


Рис. 25 – Прибор для ионной полимеризации стирола и метилметакрилата

Полимер растворяют в 15...20 мл бензола и осаждают в 100...120 мл спирта. Осажденный полимер отфильтровывают, промывают на воронке с предварительно взвешенным фильтром и сушат в вакуум-сушильном шкафу при 30°C до постоянной массы.

Для очистки полимера, полученного за 1 ч, его растворяют. Согласно варианту 1 (табл. 45) полимеризацию стирола проводят при 20°C в течение 1 ч в присутствии 10, 20, 30 и 50 вес. % (от стирола) трифторуксусной кислоты.

### **Задание**

- Получить полистирол по одному из рецептов таблицы 45.
- Определить выход полимеров (в граммах и в процентах от загруженного мономера).
- Определить характеристическую вязкость и рассчитать молекулярный вес полученных полимеров.
- Построить график зависимости выхода и молекулярного веса полистирола от количества катализатора (воспользоваться результатами опытов, проведенных по рецептам 1...4 варианта 1 табл. 45).



Согласно варианту 2 (табл. 45) полимеризацию стирола проводят при 20°C в течение двух часов в присутствии 10, 30, 50 или 100 вес. % (от стирола) трифторуксусной кислоты, отбирая пробы через 10, 20, 40, 60 и 120 мин после загрузки катализатора.

### **Задание**

- Получить полистирол по одному из рецептов таблицы 45.
- Определить выход полимера (в граммах и в процентах от загруженного мономера).
- Определить характеристическую вязкость продуктов, полученных за 20, 60 и 120 мин.
- Построить график зависимости выхода и молекулярного веса полистирола от продолжительности процесса.



Согласно варианту 3 (табл. 44) полимеризацию стирола проводят при 0°C в течение двух часов в присутствии 10, 30, 50 или 100 вес. % (от стирола) трифторуксусной кислоты, отбирая пробы через 10, 20, 40, 60 и 120 мин после загрузки катализатора.

### **Задание**

- Получить полистирол по одному из рецептов табл. 45.
- Определить выход полимеров (в граммах и в процентах от загруженного мономера).
- Определить характеристическую вязкость продуктов, полученных за 20, 60 и 120 мин.
- Построить график зависимости выхода и молекулярного веса полистирола от продолжительности процесса.



Согласно варианту 4 полимеризацию стирола проводят при 10°C в течение двух часов в присутствии 10, 30, 50 или 100% (от стирола) трифторуксусной кислоты, отбирая пробы через 10, 20, 40, 60 и 120 мин после загрузки катализатора.

### **Задание**

- Получить полистирол по одному из рецептов таблицы 45.
- Определить выход полимеров (в граммах и в процентах от загруженного мономера).
- Определить характеристическую вязкость продуктов, полученных за 20, 60 и 120 мин.
- По результатам вариантов 2, 3 и 4 построить графики зависимости выхода полимеров и характеристической вязкости от продолжительности процесса, от температуры полимеризации, от концентрации катализатора.



### **6.1. Ионная полимеризация стирола в растворе**

В таблице 46 приведены условия для проведения ионной полимеризации стирола в среде органических растворителей.

#### ***Методика проведения ионной полимеризации стирола растворным способом***

В трехгорлую колбу с обратным холодильником, термометром и мешалкой загружают 50%-ный раствор стирола в заданном растворителе. Раствор термостатируют при заданной температуре в течение 20 мин и при перемешивании быстро вводят из капельной воронки раствор кислоты-катализатора в заданном растворителе. После добавления раствора катализатора количество растворителя должно соответствовать заданному по рецептуре. Через указанные в задании промежутки времени после введения катализатора отбирают пробы по 5...10 мл шприцем или градуированной пипеткой. Полимеры осаждают этиловым спиртом, промывают на предварительно взвешенном фильтре этиловым спиртом и сушат до постоянной массы в вакуум-шкафу при 20...30°C.

Согласно варианту 1 (табл. 46) полимеризацию стирола проводят при 20°C в присутствии трифторуксусной кислоты в качестве катализатора и отбором проб из реакционной массы через 10, 20, 30, 40, 60 и 120 мин после загрузки катализатора.

Таблица 46

## Условия ионной полимеризации стирола растворным способом

Варианты и рецепты	Условия полимеризации						Длительность процесса, ч
	Мономер, г	Активатор полимеризации, г	Растворитель, г	Температура, °С			
Вариант 1	Рецепт 1	Стирол, 100	Трифторуксусная кислота, 50	Этилбензол, 70	20	2	
	Рецепт 2	Стирол, 100	Трифторуксусная кислота, 50	Дихлорэтан, 70	20	2	
	Рецепт 3	Стирол, 100	Трифторуксусная кислота, 50	Дихлорэтан, 100	20	2	
	Рецепт 4	Стирол, 100	Трифторуксусная кислота, 50	Дихлорэтан, 200	20	2	
	Рецепт 5	Стирол, 100	Трифторуксусная кислота, 50	Нитрометан, 70	20	2	
	Рецепт 6	Стирол, 100	Трифторуксусная кислота, 50	Нитрометан, 40	20	2	
Вариант 2	Рецепт 7	Стирол, 100	Трихлоруксусная кислота, 50	Дихлорэтан, 80	0	1	
	Рецепт 8	Стирол, 100	Трихлоруксусная кислота, 70	Дихлорэтан, 100	0	1	
	Рецепт 9	Стирол, 100	Трихлоруксусная кислота, 100	Дихлорэтан, 100	0	1	
	Рецепт 10	Стирол, 100	Трихлоруксусная кислота, 50	Дихлорэтан, 40	0	1	
				Нитробензол, 40			
	Рецепт 11	Стирол, 100	Трихлоруксусная кислота, 50	Дихлорэтан, 40	0	1	
				Нитробензол, 80			
Рецепт 12	Стирол, 100	Трихлоруксусная кислота, 70	Дихлорэтан, 100	10	1		
Рецепт 13	Стирол, 100	Трихлоруксусная кислота, 70	Дихлорэтан, 100	20	1		

Продолжение табл. 46

Варианты и рецепты	Условия полимеризации				Температура, °С	Длительность процесса, ч
	Мономер, г	Активатор полимеризации, г	Растворитель, г			
Вариант 3	Рецепт 14	Стирол, 100	Четыреххлористое олово, 1	Четыреххлористый углерод, 100	40	2,5
	Рецепт 15	Стирол, 100	Четыреххлористое олово, 2	Четыреххлористый углерод, 100	40	2,5
	Рецепт 16	Стирол, 100	Четыреххлористое олово, 5	Четыреххлористый углерод, 100	40	2,5
	Рецепт 17	Стирол, 100	Четыреххлористое олово, 2	Четыреххлористый углерод, 50 Нитрометан, 50	40	2,5
	Рецепт 18	Стирол, 100	Четыреххлористое олово, 2	Четыреххлористый углерод, 30 Нитрометан, 70	40	2,5
	Рецепт 19	Стирол, 100	Четыреххлористое олово, 2	Четыреххлористый углерод, 10 Нитрометан, 90	40	2,5
	Рецепт 20	Стирол, 100	Четыреххлористое олово, 2	Четыреххлористый углерод, 100	60	2,5
	Рецепт 21	Стирол, 100	Четыреххлористое олово, 2	Четыреххлористый углерод, 100	80	2,5

## Задание

- Получить полистирол по одному из рецептов (вариант 1, табл. 46).
- Определить выход полимера (в граммах и в процентах от загруженного мономера) в пробах, отобранных через 10, 20, 30, 40 и 60 мин после загрузки катализатора.
- В пробах, отобранных через 20, 60 и 120 мин, определить характеристическую вязкость полимеров и рассчитать молекулярный вес полимеров.
- Построить график зависимости выхода полимера от продолжительности полимеризации.
- Рассчитать скорость реакции на начальном участке (за 10 и 20 мин) в моль/л·мин.
- Результаты полимеризации стирола в присутствии трифторуксусной кислоты растворным способом оформить в виде таблицы 47.



Таблица 47

### Форма записи результатов ионной полимеризации стирола

Номер опыта	Загрузка						Количество растворителя, % (от суммы мономера и катализатора)				Выход полимера			Скорость реакции за 10 и 20 мин, моль/л·мин		Характеристика полимера	
	Мономер			Катализатор													
	г	моль	моль/л	г	моль	моль/л	этилбензол	дихлорэтан	нитрометан	нитробензол	г	моль	моль/л	[η]	Молекулярный вес		

Согласно варианту 2 (табл. 46) полимеризацию стирола проводят в присутствии трихлоруксусной кислоты в качестве катализатора и с отбором проб из реакционной массы через 10, 20, 30, 40 и 60 мин после загрузки катализатора. Варьируют не только количество катализатора, но и ряд других факторов: тип растворителя, его количество и температуру.

## Задание

- Провести полимеризацию стирола по одному из рецептов (вариант 2, табл. 46).
- Определить выход полимера (в граммах и процентах от загруженного мономера) в пробах, отобранных через 10, 20, 30, 40 и 60 мин после загрузки катализатора.
- Определить характеристическую вязкость и рассчитать молекулярный вес полимера в пробах, отобранных через 20 и 60 мин.
- Результаты опытов свести в таблицу и построить график зависимости выхода полимера от продолжительности полимеризации.
- Рассчитать скорость реакции на начальном участке (за 10 и 20 мин) в моль/л·мин.
- Результаты полимеризации стирола в присутствии трихлоруксусной кислоты растворным способом оформить в виде таблицы 47.



Согласно варианту 3 (табл. 46) ионную полимеризацию стирола в растворе проводят в присутствии четыреххлористого олова в качестве катализатора и с отбором проб через 20, 40, 60, 120 и 150 мин после конца введения катализатора.

### Методика проведения полимеризации

В трехгорлую колбу, снабженную обратным холодильником, мешалкой, термометром и капельной воронкой, помещают стирол и растворитель. Общее количество растворителя, определенное заданием, включает растворитель, израсходованный на приготовление раствора катализатора. Раствор стирола термостатируют при указанной температуре под слабым током осушенного азота в течение 20 мин и быстро шприцем подают заданное количество катализатора, растворенное в растворителе. Прибор для проведения полимеризации изображен на рисунке 25.

Через указанные в задании промежутки времени после конца введения катализатора отбирают пробы по 10 мл шприцем или градуированной пипеткой. Пробы сразу же вносят в плоскодонные конические колбы с этиловым спиртом (20...30 мл).

Полимер, осажденный из каждой пробы, промывают спиртом на предварительно взвешенном фильтре и сушат до постоянной массы при температуре не выше 30°C под вакуумом.

Для приготовления раствора катализатора колбу, содержащую 25 мл  $\text{CCl}_4$ , точно взвешивают и шприцем вносят 0,4...0,5 мл  $\text{SnCl}_4$ . После взвешивания рассчитывают точную навеску и разбавляют раствор до получения концентрации 2%. Раствор катализатора с такой концентрацией используют для реакции.

Навеску для опыта следует брать шприцем, избегая попадания влаги в сосуд.

### **Задание**

- Провести полимеризацию стирола по одному из рецептов (вариант 3, таблица 46).
- Определить выход (в граммах и процентах от загруженного мономера), отбирая пробы через 20, 40, 120 и 150 мин после загрузки катализатора.
- Определить характеристическую вязкость и рассчитать молекулярный вес полимера в пробах, отобранных через 20 и 60 мин.
- Результаты опытов свести в таблицу. Форма записи результатов представлена в таблице 47.
- Построить график зависимости выхода полимера от продолжительности реакции.
- Рассчитать скорость полимеризации на начальном участке.
- Сравнить скорости полимеризации стирола при различных температурах и объяснить причины их различия.



## Глава 7. Получение изотактического полиметилметакрилата

В таблице 48 приведены рецепты для проведения ионной полимеризации метилметакрилата.

Таблица 48

Условия для получения изотактического полиметилметакрилата

Рецепт	Условия полимеризации				
	Мономер, г	Катализатор, мл	Растворитель, мл	Температура, °С	Длительность, ч
Рецепт 1	Метил-метакрилат, 3	Фенилмагнибромид, 0,02	Толуол, 50	0	24
Рецепт 2	Метил-метакрилат, 3	Фенилмагнибромид, 0,02	Толуол, 50	10	24
Рецепт 3	Метил-метакрилат, 3	Фенилмагнибромид, 0,02	Толуол, 50	20	24
Рецепт 4	Метил-метакрилат, 3	Фенилмагнибромид, 0,02	Толуол, 50	20	20
Рецепт 5	Метил-метакрилат, 3	Фенилмагнибромид, 0,02	Толуол, 50	20	15

### Методика проведения ионной полимеризации метилметакрилата

В трехгорлую колбу с обратным холодильником, термометром, мешалкой и капельной воронкой заливают метилметакрилат и охлаждают его до 0...5°С под током осушенного азота. Затем шприцем или из капельной воронки при перемешивании добавляют раствор фенилмагнибромид в толуоле, полученный непосредственно перед опытом и хранящийся в темной склянке, закрытой пробкой, которая залита парафином. Толуол предварительно должен быть тщательно очищен от воды и кислорода. После добавления катализатора смесь перемешивают в течение 15...24 ч при заданной температуре. Прибор для проведения полимеризации изображен на рисунке 25.

После завершения полимеризации полимер осаждают в петролейный эфир и промывают смесью воды, этилового спирта и соляной кислоты в течение двух часов при перемешивании. Затем осадок полимера отфильтровывают на воронке Бюхнера, после чего полимер на фильтре

промывают дистиллированной водой до нейтральной реакции и сушат при 50...60°C.

### **Задание**

- Провести полимеризацию метилметакрилата по одному из рецептов таблицы 48.
- Определить выход полимера (в граммах и процентах от загруженного мономера).
- Определить качественную растворимость полимера и температуру плавления.
- Определить характеристическую вязкость полимера в толуоле и рассчитать его молекулярный вес по формуле:  
$$[\eta] = 1,4 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0,72}$$
- Сравнить выход и молекулярную массу полимеров, полученных при разных температурах и различной продолжительности, объяснить причины различий.
- Результаты занести в таблицу. Форма записи результатов представлена в табл. 47.



## Заключение

---

---

Данная работа ни в коей мере не претендует на полноту изложения информации, посвященной процессам получения полимеров. Любой из приведенных здесь методов получения полимеров гораздо сложнее и, в зависимости от условий их реализации, может быть обременен различными побочными реакциями. Это и процессы окисления, и процессы деструктивного характера, процессы структурирования, процессы циклизации, наконец. При поликонденсации алкил-(арил)-силанов не всегда процесс протекает так, как это описывается общепринятой схемой поликонденсации, и наряду с линейными полиорганосилоксанами образуются олигомерные продукты циклического характера.

Проблема выбора эффективного метода для получения полимера одинаково актуальна как для инженера-исследователя, занимающегося созданием новых полимеров или устранением недостатков уже известных полимеров, так и для инженера, занимающегося проектированием промышленных установок получения полимеров. Важно знание возможностей каждого метода получения полимера инженеру-технологу для грамотного управления процессом в целом и его отдельными стадиями. Знание возможностей каждого из методов при получении полимеров, влияние способа проведения процесса на свойства полимера поможет потребителям полимеров сориентироваться, какой полимер заложить в состав того или иного полимерного материала, для каких целей станет возможным использование полученных при этом полимерных материалов и изделий.

Пособие содержит множество вариантов лабораторных работ для получения полимеров и сополимеров полимеризационными методами. Предлагаемые в пособии методики охватывают разные технические способы для проведения процессов полимеризации, а также различные пути активации этих процессов.

Предлагаемый данным учебным пособием перечень лабораторных работ дает возможность решать различные как учебные, так и научные задачи. Выбор работ, а также вариантов и рецептов для их практической реализации зависит, главным образом, от поставленной задачи и пути достижения цели. Так, при необходимости приобретения первого опыта обращения с полимерами, можно выбрать сравнительно простые методики для проведения процессов полимеризации разными способами. Работы легко индивидуализировать даже при групповом процессе

обучения путем варьирования разных факторов: способ инициирования, строение мономера, характер среды, рецепт и режим проведения процесса. Несомненная польза выполнения работы – практический опыт ведения процесса полимеризации, выделения полимера из реакционной массы и его очистка, наглядные выводы о возможностях каждого способа.

Для приобретения навыка управления процессами полимеризации задача усложняется. В этом случае исполнитель должен на примере любого технического способа пройти весь технологический маршрут, начиная от очистки исходного сырья и заканчивая получением какой-либо полимерной композиции из полученного полимера. Такие возможности данное учебное пособие также дает.

Очень важно для исполнителя, уже имеющего опыт обращения с полимером, умение критической оценки проведенного процесса полимеризации, побуждающее к совершенствованию процесса. Лабораторный практикум для достижения и этой цели предлагает широкий спектр рецептов проведения одного и того же процесса, в которых варьируются самые разные факторы: концентрация мономера и активатора процесса полимеризации, типа растворителя и его количество, температуры и продолжительности процесса и т. п.

Материал, изложенный в пособии, показывает возможность перехода от колбы к производству полимера, от широко известных полимеров к менее известным, а потому может представлять интерес не только при решении учебно-образовательных, но также при решении научных и производственных задач.

## Библиографический список

---

---

1. *Савельянов, В. П.* Общая химическая технология полимеров. – СПб. : Профессия, 2000. – 273 с.
2. *Усачева, Т. С.* Общая химическая технология полимеров : учеб. пособие / Т. С. Усачева, В. А. Козлов. – Иваново : Ивановский гос. хим.-технол. ун-т, 2012. – 238 с.
3. *Сутягин, В. М.* Общая химическая технология полимеров : учеб. пособие / В. М. Сутягин, А. А. Ляпков. – 3-е изд., испр. – СПб. : Лань, 2018. – 208 с.
4. *Брацыхин, Е. А.* Технология пластических масс / Е. А. Брацыхин, Э. С. Шульгина. – Л. : Химия, 1982. – 328 с.
5. Технология пластических масс / под ред. В. В. Коршака. – 3-е изд., перераб. и доп. – М. : Химия, 1985. – 560 с.
6. *Колесников, Г. С.* Полимеризация и поликонденсация. – М. : МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1970. – 180 с.
7. *Кирпичников, П. А.* Химия и технология синтетических каучуков : учебник / П. А. Кирпичников, А. А. Аверко-Антонович, Ю. О. Аверко-Антонович. – Л. : Химия, 1987. – 480 с.
8. *Григорьев, А. П.* Лабораторный практикум по технологии пластических масс / А. П. Григорьев, О. Я. Федотова. – М. : Высш. шк. – Ч. I, 1977. – 248 с ; Ч. II, 1977. – 264 с.
9. *Торопцева, А. М.* Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений / А. М. Торопцева, К. В. Белогородская, В. М. Бондаренко ; под ред. А. Ф. Николаева. – Л. : Химия, 1971. – 416 с.
10. *Цурута Тэйдзи.* Реакции получения синтетических полимеров / под ред. А. П. Сергеева. – М. : ГНТИ, 1963. – 200 с.
11. *Лосев, И. П.* Практикум по химии высокомолекулярных соединений / И. П. Лосев, О. Я. Федотова. – М. : ГОСХИМИЗДАТ, 1962. – 228 с.
12. *Малкин, А. Я.* Полистирол. Физико-химические основы получения и переработки / А. Я. Малкин, С. А. Вольфсон, В. Н. Кулезнев, Г. И. Файдель. – М. : Химия, 1975. – 288 с.
13. *Хрулев, М. В.* Поливинилхлорид. – М. ; Л. : Химия, 1964. – 264 с.
14. *Розенберг, М. Э.* Полимеры на основе винилацетата. – Л. : Химия, 1983. – 176 с.
15. *Гютербок, Г.* Полиизобутилен и сополимеры изобутилена / под ред. И. Я. Фингурт. – Л. : ГНТИ, 1962. – 353 с.

16. *Волошин, Н. А.* Технология производства полипропилена : учеб. пособие / Н. А. Волошин, Н. П. Шестак. – М. : НИИТЭХим, 1981. – 83 с.
17. *Николаев, А. Ф.* Технология пластических масс. – Л. : Химия, 1977. – 368 с.
18. *Башкатов, Т. В.* Технология синтетических каучуков / Т. В. Башкатов, Я. Л. Жигалин. – Л. : Химия, 1987. – 360 с.
19. *Ровкина, Н. М.* Лабораторный практикум по химии и технологии полимеров : учеб. пособие / Н. М. Ровкина, А. А. Ляпков. – Ч. 1. Основные методы получения полимеров. – Томск : Изд-во Томского политехн. ун-та, 2007 – 132 с.
20. *Ровкина, Н. М.* Лабораторный практикум по химии и технологии полимеров : учеб. пособие / Н. М. Ровкина, А. А. Ляпков. – Ч. 3. Получение полимеров методом полимеризации. – Томск : Изд-во Томского политехн. ун-та, 2009. – 141 с.
21. *Ровкина, Н. М.* Технологические расчеты в процессах синтеза полимеров. Сборник примеров и задач : учеб. пособие / Н. М. Ровкина, А. А. Ляпков. – Томск : Изд-во Томского политехн. ун-та, 2009. – 167 с.
22. *Сутягин, В. М.* Основы проектирования и оборудование производств полимеров : учеб. пособие / В. М. Сутягин, А. А. Ляпков, В. Г. Бондалетов. – 3-е изд., испр. – СПб. : Лань, 2018. – 464 с.

*Нэля Михайловна РОВКИНА,  
Алексей Алексеевич ЛЯПКОВ*

**ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛИМЕРОВ**  
**ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИМЕРОВ МЕТОДАМИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ**  
**ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ**  
*Учебное пособие*

Редакция  
естественнонаучной литературы  
Ответственный редактор *С. В. Макаров*  
Корректор *Е. В. Разенкова*  
Выпускающий *Н. А. Крылова*

ЛР № 065466 от 21.10.97  
Гигиенический сертификат 78.01.10.953.П.1028  
от 14.04.2016 г., выдан ЦГСЭН в СПб

Издательство «ЛАНЬ»  
lan@lanbook.ru; www.lanbook.com;  
196105, Санкт-Петербург, пр. Юрия Гагарина, 1, лит. А.  
Тел.: (812) 412-92-72, 336-25-09.  
Бесплатный звонок по России: 8-800-700-40-71

Подписано в печать 28.08.19.  
Бумага офсетная. Гарнитура Школьная. Формат 84×108<sup>1/32</sup>.  
Печать офсетная. Усл. п. л. 15,75. Тираж 100 экз.

Заказ № 581-19.

Отпечатано в полном соответствии  
с качеством предоставленного оригинал-макета  
в АО «Т8 Издательские технологии».  
109316, г. Москва, Волгоградский пр., д. 42, к. 5.