

Әл-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық университеті
Химия және химиялық технология факультеті
Органикалық заттар, табиғи қосылыстар мен полимерлер химиясы
және технологиясы кафедрасы

2-дәріс

Полимерлерді алу әдістері.

Полимерлеу және поликонденсация.

Массада, суспензияда, ерітіндіде, эмульсияда алу ерекшеліктері
6B07104 – «Органикалық заттардың химиялық технологиясы» білім беру
бағдарламасы

Доцент

Токтабаева А.К.

Дәріс мақсаты:

Студенттерге полимерлерді алу әдістерінің теориялық негіздерін, полимерлеу және поликонденсация процестерінің мәнін, олардың жүру механизмдерін және әртүрлі ортада (массада, ерітіндіде, суспензияда, эмульсияда) полимерлеудің ерекшеліктерін түсіндіру.

Сондай-ақ өндірістік және зертханалық жағдайларда қолданылатын негізгі әдістердің артықшылықтары мен кемшіліктерін талдау

Негізгі сұрақтар

1. Полимерлерді алу әдістерінің жалпы сипаттамасы.
2. Полимерлеу процесінің мәні және механизмдері (радикалды, иондық, координациялық).
3. Поликонденсация процесінің ерекшелігі және оның кезеңдері.
4. Массада, ерітіндіде, суспензияда және эмульсияда полимерлеудің салыстырмалы сипаттамасы.
5. Әр әдістің артықшылықтары мен кемшіліктері.
6. Полимерлеу реакторларының түрлері және олардың жұмыс принциптері.
7. Полимерлеу мен поликонденсацияның негізгі айырмашылықтары.
8. Өнеркәсіпте қолданылатын негізгі технологиялық мысалдар мен схемалар.
9. Полимерлердің құрылымы мен қасиеттерін алу әдістері арқылы басқару мүмкіндігі.

Дәріс жоспары:

1. Полимерлерді алу әдістері туралы жалпы түсінік.
2. Полимерлеу процесі.
3. Поликонденсация процесі.
4. Полимерлеу ортасына байланысты әдістер.
Массада полимерлеу
Ерітіндіде полимерлеу
Суспензияда полимерлеу
Эмульсияда полимерлеу
5. Әдістердің салыстырмалы талдауы.
6. Қолдану мысалдары және технологиялық схемалар.

Қысқаша тезис

Полимерлерді алу әдістері олардың құрылымы мен қасиеттерін басқаруда шешуші рөл атқарады. Негізгі екі синтез тәсілі бар — **полимерлеу** және **поликонденсация**.

- **Полимерлеу** — мономер молекулаларының қосалқы өнім бөлінбей, тізбекті реакция арқылы қосылып, жоғары молекулалық қосылыс түзу процесі. Бұл реакциялар көбінесе инициаторлар немесе катализаторлардың қатысында жүреді және радикалды, иондық немесе координациялық механизмдер бойынша іске асады.
- **Поликонденсация** — функционалдық топтары бар мономерлердің өзара әрекеттесуі нәтижесінде жоғары молекулалық қосылыстардың түзілуі және сонымен қатар төмен молекулалық қосалқы өнімдердің (H_2O , HCl , NH_3 , спирттер және т.б.) бөлінуі.

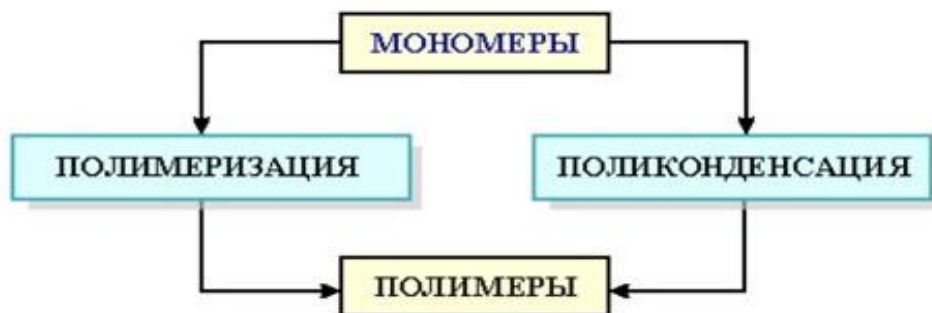
Полимерлеу ортасына байланысты процестер төрт негізгі түрге бөлінеді:

1. **Массада полимерлеу** – таза мономерде өтеді, өнімнің тазалығы жоғары, бірақ жылу шығару қиын.
2. **Ерітіндіде полимерлеу** – жылуды тарату жеңіл, молекулалық масса реттеледі, бірақ еріткішті жою қажет.
3. **Суспензияда полимерлеу** – реакция гетерогенді, бөлшек түрінде өнім алынады, процесс жақсы басқарылады.
4. **Эмульсияда полимерлеу** – жылу бөлу мен температураны бақылау оңай, дайын латексті тікелей қолдануға болады.

Полимерлеу мен поликонденсация процестерінің айырмашылығы реакция механизмі мен қосалқы өнім түзілуінде. Дұрыс таңдалған әдіс қажетті физика-химиялық және технологиялық қасиеттері бар полимерлер алуға мүмкіндік береді.

Полимерлер синтезі

Полимерлерді алудың негізгі екі әдісі бар: полимерлену және поликонденсациялану



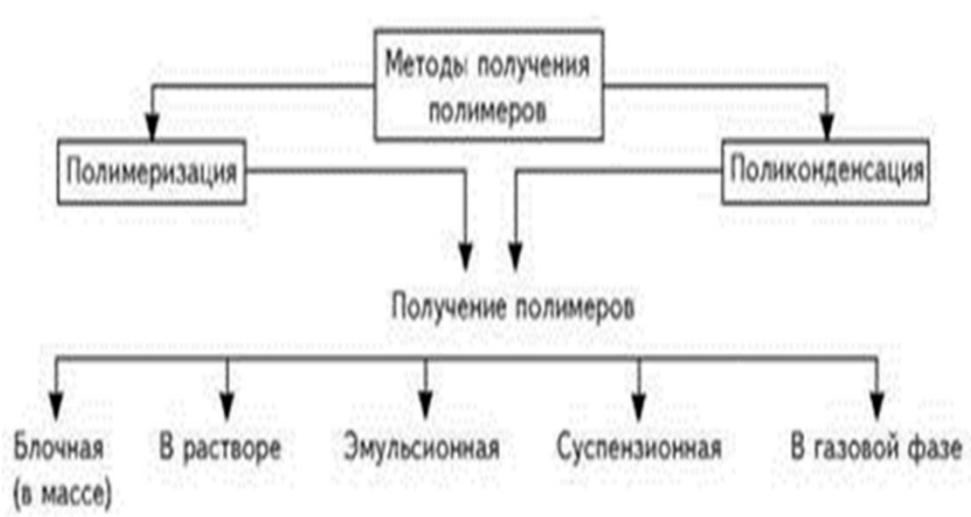
Екі жағдайда да бастапқы заттың молекулаларында бірнеше көміртекттер болуы керек - көміртегі байланыстары немесе тұрақсыз циклдік топтар немесе атомдар топтары (функционалдық топтар): $=\text{C}=\text{C}=$, $-\text{C}=\text{C}-$, $=\text{C}=\text{N}-$.

Кіші молекулалы мономердің жоғары молекулалы полимер молекулаларына бірігуінің үш түрлі әдісі бар:

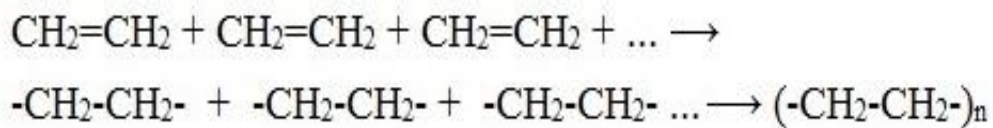
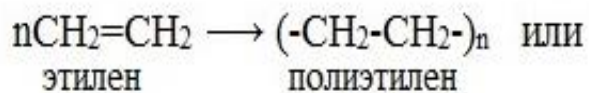
Қанықпаған көмірсутектердің еселі байланысының үзілуі немесе тұйық тізбектердің ашылуы есебінен;

Эфирлік байланыстардың түзілуі $-C-O-C-$ есебінен;

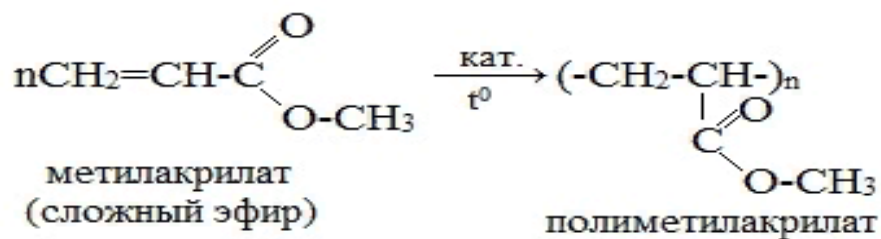
Функционалдық топтар арқылы амидтік байланыстардың түзілуі $-C-N-$ есебінен.



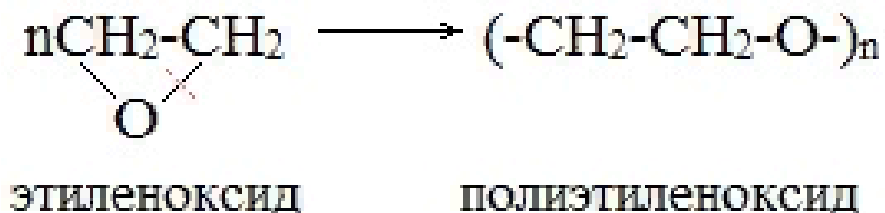
- 1 мысал:



- 2 мысал:



- Циклдің ашылуы арқылы:

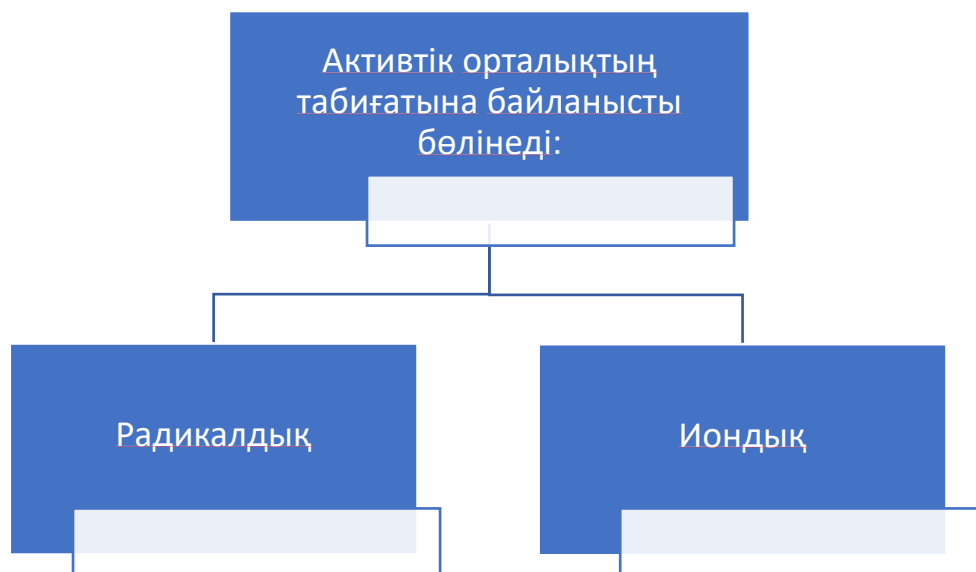
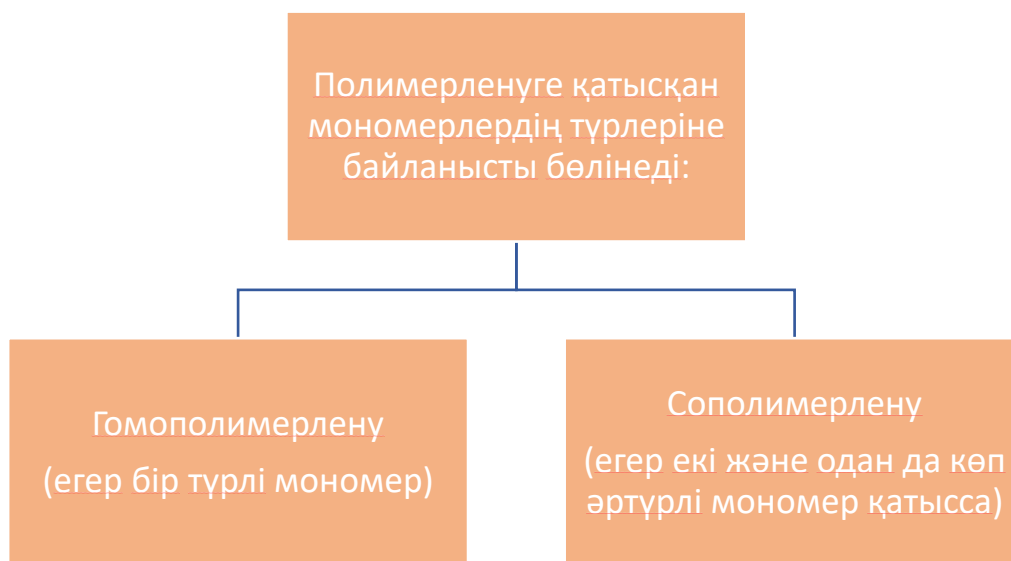


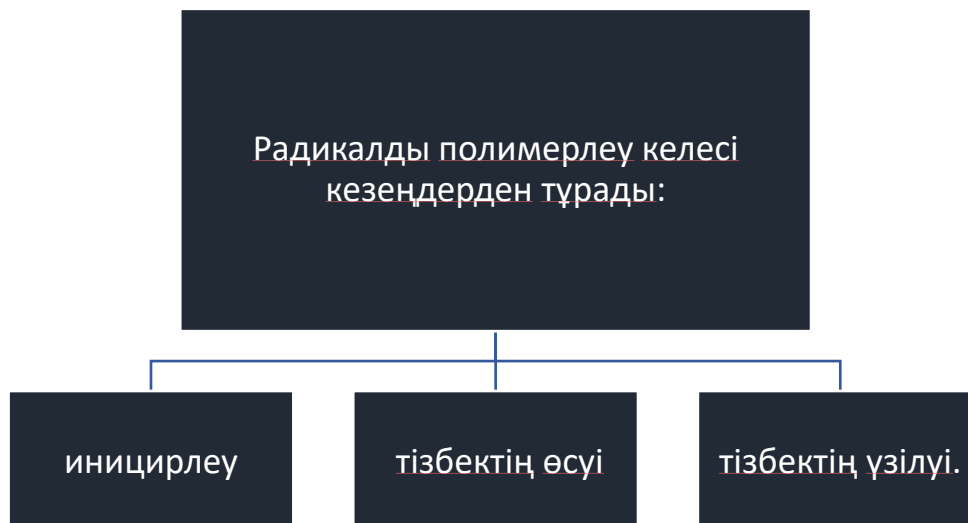
- Полимерлену реакциясының жалпы түрі:



Реакция нәтижесінде қосалқы заттар бөлінбейді, ал алынған полимерлердің құрамы мономерге сай келеді.

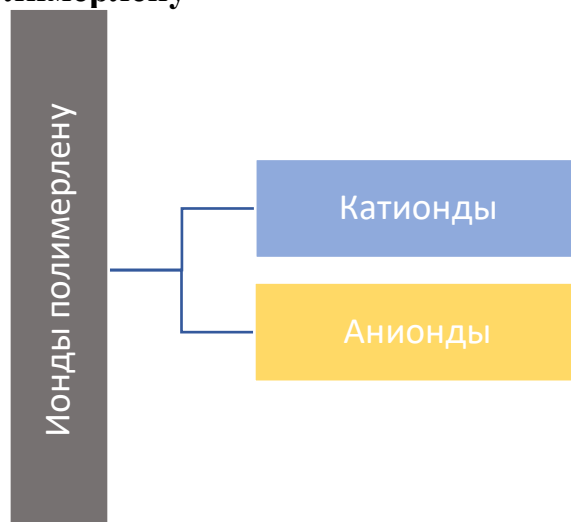
Полимерлену инициатордың әсерінен тізбекті процесс түрінде жүреді. Инициатор ретінде бос радикалдарға жеңіл айырылатын заттар қолданылады. Радикалдар мономер молекулаларын радикалдық түрге айналдырып, полимерленудің тізбекті реакцияларының басталуына себепші болады.



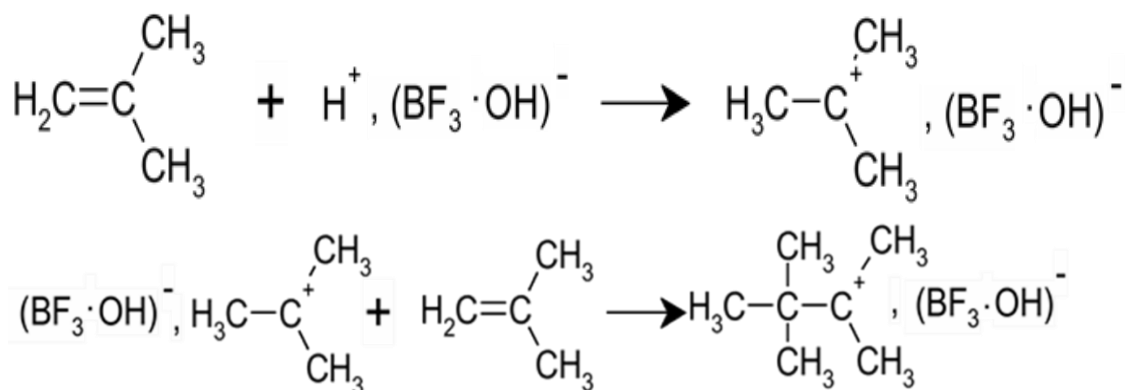


Өнеркәсіпте тізбекті полимерлеу жылу мен химиялық агенттердің: инициаторлардың немесе катализаторлардың бірлескен әсерін қолдану арқылы жүзеге асырылады. **Инициаторлар** негізінен пероксидті қосылыстар: органикалық пероксидтер, гидропероксидтер және азоқосылыстар соңғы топтар түріндегі полимер молекулаларының құрамына кіретін реактивті радикалдарға ыдырайды.

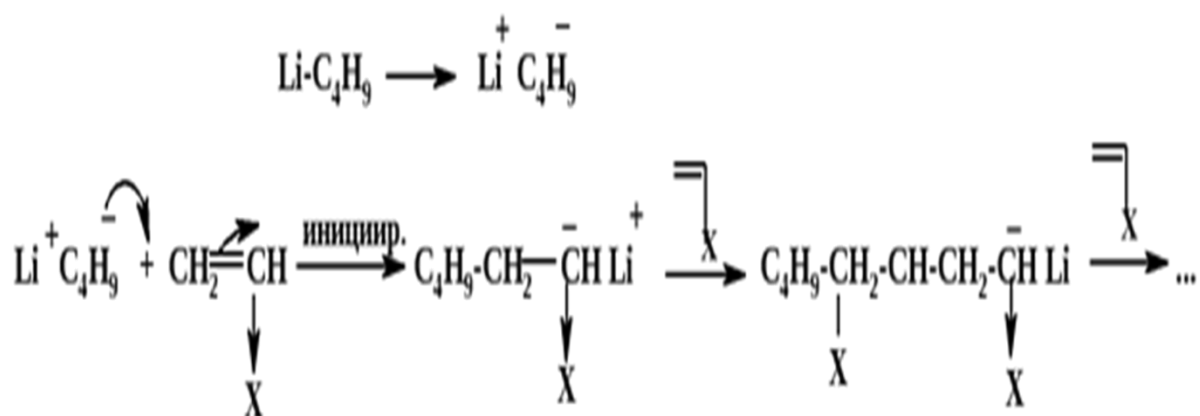
Иондық полимерлену



- Катализаторлардың қатысуымен жүретін **иондық** полимерленуде белсенді аралық полимерлеу өнімдері қызметін иондар, иондық жұптар немесе поляризацияланған кешендер (катиондық немесе аниондық) атқарады. Иондық полимерлену тізбекті және сатылы механизммен де жүзеге асырылады. Катионды полимерленуде өсіп келе жатқан тізбектің соңы оң зарядталады:



Ал анионды полимерлеуде – теріс заряд



Полимерлену процесінің соңғы кезеңі - бұл полимер радикалдарының өзара қанығуы, бос радикалдың қанығуы, алынған макромолекуланың тұрақты қосылысқа изомерленуі кезінде пайда болатын тізбектің аяқталуы.

Полимерлену процесінің жылдамдығы және алынған полимердің орташа молекулалық массасы тәуелді:

температураға

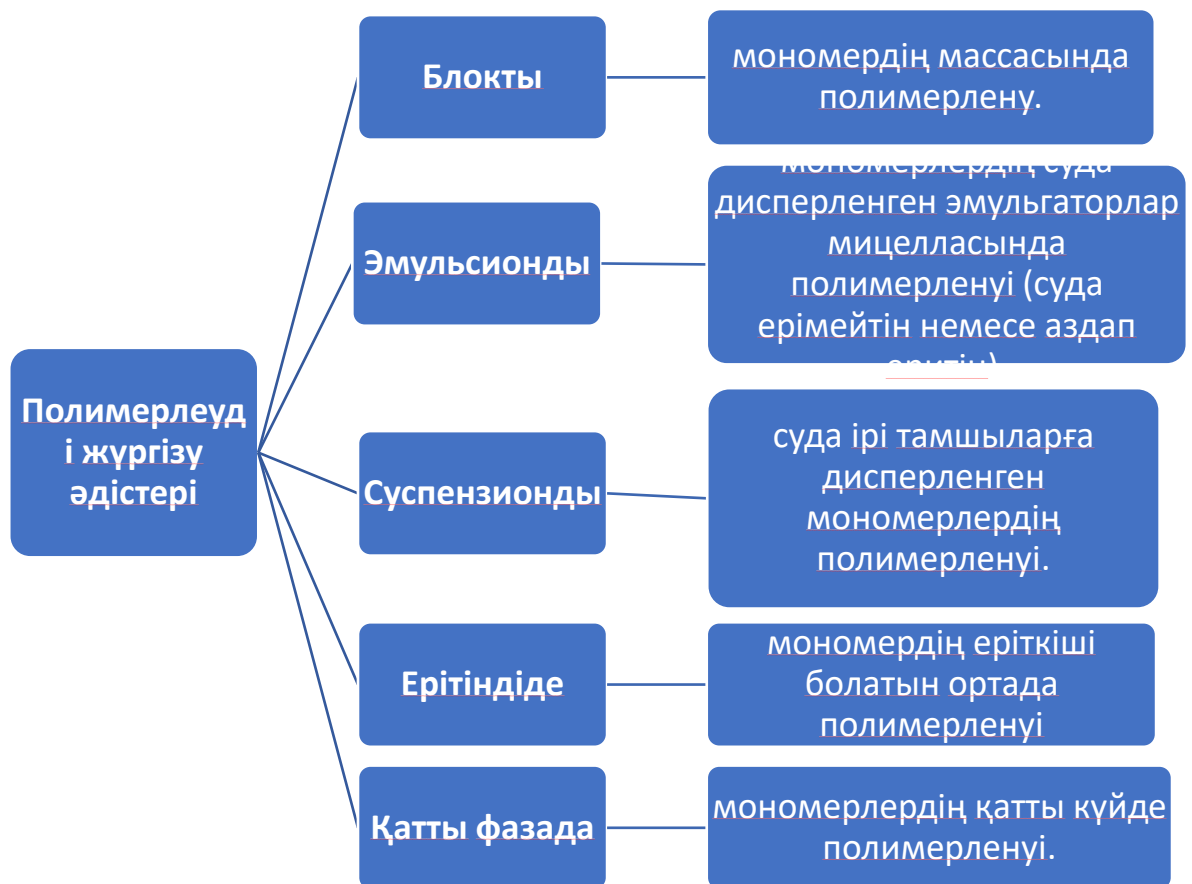
қысымға

инициатордың
концентрациясына

әртүрлі қоспалардың болуына

катализатордың немесе
инициатордың белсенділігіне

инициатордың ортаның
табиғатына және т.б.



Мономерлер – полимерді синтездеудің бастапқы өнімдері
Полимерлеуге бейім винил мономерлерінің тізімі

Мономеры	Тип инициирования		
	Радикальный	Катионный	Анионный
Этилен	+	+	+
α -Олефины	–	–	–
1,1-Диалкилолефины	–	+	–
Диены-1,3	+	+	+
Галогенированные oleфины	+	–	–
Сложные виниловые эфиры	+	–	–
Акрилаты, метакрилаты	+	–	+
Акрилонитрил	+	–	+
Простые виниловые эфиры	–	+	–
Альдегиды, кетоны	–	+	+
Изоцианаты	–	–	+

Полимерлеудің өндірістік әдістері

- массада
- ерітіндіде
- суспензияда
- эмульсияда

Полимерлеу процесі	Жетістіктері	Кемшіліктері
Массада полимерлеу	Тек мономер бар - қоспалар жоқ. Жоғары молекулалық массаға қол жеткізуге болады.	Жоғары температура аймақтары, жоғары тұтқырлық, реакцияға түспеген мономер болады.
Ерітіндіде полимерлеу	Қарапайым температураны, молекулалық салмақты бақылау.	Еріткішті алып тастау отыру керек, себебі тізбек еріткішке беріледі.
Эмульсионды полимерлеу	Барлық мономер реакцияға түседі, латекс қолдануға дайын, температураны бақылау мүмкін, шынылану температурасы төмен Tg, тұтқырлығы төмен.	Беттік белсенді заттың болуы суға сезімталдығын арттыруы мүмкін.

Полимерлеуді әртүрлі әдіспен жүргізудің кейбір сипаттамалары

Массада полимерлеу	Ерітіндіде полимерлеу	Суспензиялық полимерлеу	Эмульсиялық полимерлеу
--------------------	-----------------------	-------------------------	------------------------

Гомогенді жүйе. Кейбір жағдайларда полимер өзінің мономерінде ерімейтін болса, полимерлеудің соңында тұнбаға түсуі мүмкін және жүйе гетерогенді болады.	Гомогенді жүйе. Егер полимер мономер/еріткіш жүйесінде ерімейтін болса, полимерлеу соңында тұнбаға түсуі мүмкін және жүйе гетерогенді болады.	Гетерогенді жүйе. Араластыру процесін және тұрақтандырғыштың сапасын (мөлшерін) суспензияның тұрақтануын қолдау үшін қатал бақылау қажет.	Гетерогенді жүйе. Араластыру процесін және эмульгатор/тұрақтандырғыштың қатынасын эмульсияның тұрақтануын қолдау үшін қатал бақылау қажет.
Ортаның тұтқырлығы бірден артады, терең конверсияда массаның тасымалдануы қиындайды.	Ортаның тұтқырлығы жайлап артады, терең конверсияда массаның тасымалдануы қиындайды.	Терең конверсияларда да ортаның тұтқырлығы қатты көтерілмейді.	Полимерлеу барысында ортаның тұтқырлығы көтерілмейді.
Бөлініп шыққан жылудың таралуы қиын, автожылдамдату жүруі мүмкін.	Бөлініп шыққан жылудың таралуы оңай.		
Реакцияның толық аяқталуына қосымша уақыт қажет.		Жоғары дәрежедегі түрлену тез жүреді (100%).	
Өнім минималды қоспамен, оңай бөлінеді.			

Винил мономерлерінің массада полимерленуі

Ерекшеліктер:

мономер сұйық фазада сұйылтылмаған күйде.

полимерлену механизмі – радикалды немесе иондық.гомогенді жүйелер (полимер мономерде толық ериді; процестің соңында түрлену тереңдігіне байланысты жүйе полимер балқымасы немесе оның концентрлі ерітіндісі болып табылады).

Гетерогенді жүйелер (полимер бөлек сұйық немесе қатты фазаны құрайды).

Өнім сызықты, тармақталған немесе кездейсоқ, блокты және тармақталған полимерлер.

Кемшіліктері: жүйенің тұтқырлығы жоғары болғандықтан, массада полимерлеу процесін бақылау қиын, жылуды кетіру қиын (араластыруға жұмсалатын қуат артады, айналмалы беттерден энергияның таралуына байланысты жылу көбірек бөлінеді).

Артықшылықтары: мономердің максималды концентрациясына массада қол жеткізіледі, демек максималды полимерлену жылдамдығы және көбінесе полимерленудің максималды дәрежесі болады. Еріткіштер жоқ (полимердің ең жоғары тазалығы, сондай-ақ еріткіштерді қайта өңдеу үшін қажетті аппаратты алып тастау).

Жылуды бөлу әдістері

- қабырға арқылы жылудың таралуы.

Мүмкіндік шегі реакцияның жылу эффектісіне (кДж/кг) және процестің жылдамдығына байланысты.

- Кері тоңазытқышпен реакция ортасын буландыру арқылы.

Булану температурасын қысымды өзгерту немесе еріткіш таңдау арқылы реттеуге болады. Реактордың көлемі 2-3 есеге артады.

Шектеулер: көбіктену, ұшқыш катализаторлармен және басқа ұшқыш ингредиенттермен жұмыс істеу мүмкін емес, аппарат биіктігі бойынша қайнау температурасының айырмашылығының болуы.

Полимерлі материалдарды массада алу үшін реакторлардың типтері: Үздіксіз әсердің шығару реакторлары ; Үздіксіз әсердің шығару реакторлары немесе осындай реакторлардың каскадтары; Полимерлеу қалыптары; Комбинирленген қондырғылар.

Ығыстыру реакторлары

Температуралар мен концентрациялардың градиенті нәтижесінде әрекеттесуші заттардың кейінгі реакция көлемдері алдыңғысымен араласпайды, бірақ толығымен ығысады. Идеалды ығыстыру реакторлары гомогенді де, гетерогенді де каталитикалық процестер үшін кеңінен қолданылады (мысалы, NO-ның NO₂-ге, SO₂-нің SO₃-ке тотығуы, аммиак пен метил спирті синтездеу, этиленді хлорлау, пропилен мен бутиленді сульфондау, т.б.). Олар полимерлердің шамамен 10% құрайды, ал талшықтар өндірісінде - 30% дейін.

Араластыру және ығыстыру реакторларының дәйекті қосылған элементтері.

- шамамен 90 % материалдарды араластырғышы бар реактордарда алады.

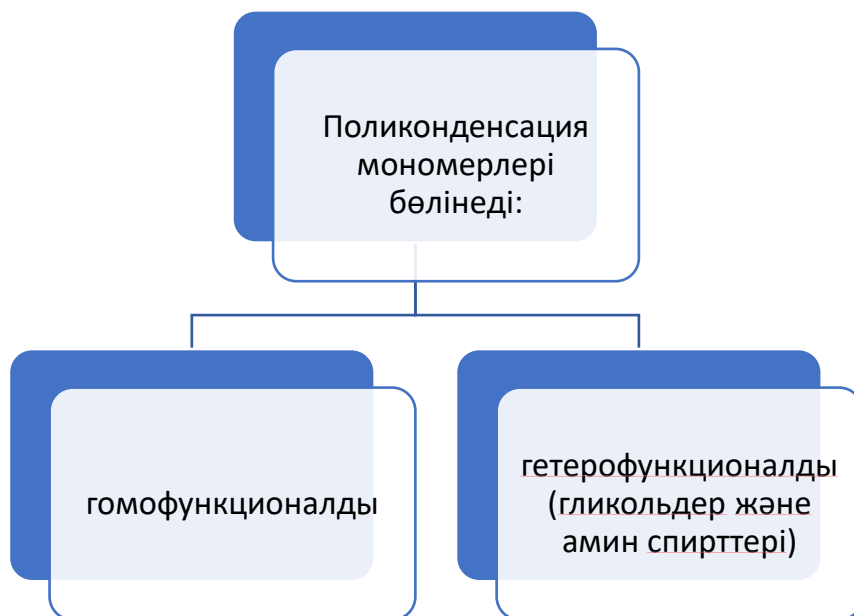
Полимерді массада алудың технологиялық процесінің кезеңдері

- Шикізатты дайындау;
- Алдын ала полимерлеу;
- Соңғы полимерлеу;
- вакуум-экструзия;
- түйіршіктеу;
- тасымалдау;
- Дайын полимерді орау және сақтау.

ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ

- Поликонденсация (ПК) – мономерлердің функционалдық топтарының (-ОН, -СООН, -NH₂, галоген және т.б.) қатысуымен молекулалық реакциялары бос радикалдар немесе иондар сияқты қозған бөлшектердің нәтижесінде макромолекулалар түзілетін ЖМҚ синтезінің кеңінен қолданылатын әдістерінің бірі. Әдетте су, HCl, NH₃, спирттер және т.б. сияқты төмен молекулалық өнімдер бір мезгілде бөлінеді.

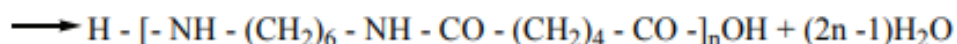
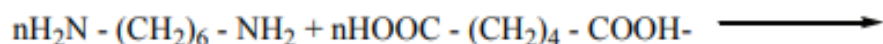




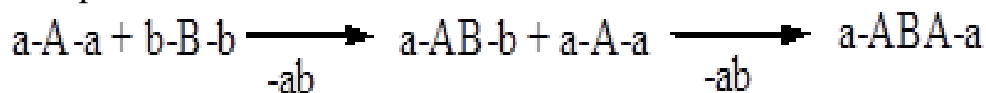
Егер поликонденсациялауға әр түрлі функционалды тобы бар біртекті мономер қатысса, оны **гомополиконденсациялау** деп атайды:



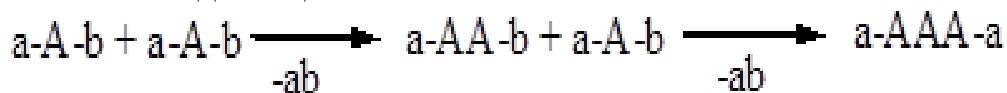
Егер реакция екі типті мономерлердің функционал топтарының бір-бірімен әрекеттесуі арқылы жүрсе, оны **гетерополиконденсациялау** дейді. Мысалы, гексаметилендиамин мен адипин қышқылынан полигексаметиленадипамидтің алынуы:



Гетерополиконденсация:



- Гомополиконденсация:



Полимерлі материалдардың құрамы

Поликонденсацияға мономерлердің функционалды топтарының мысалдары

Ингредиент түрі	құрамы, %
Толықтырғыш	0...95,0
Пластификатор	0...45,0
Жақпа май	до 2,0
Реологиялық қоспалар	до 3,0
Бояғыштар және пигменттер	до 2,0
Тұрақтандырғыштар және ингибиторлар	0,1...5,0
Қатайтқыштар	до 10
Антистатиктер	до 3,0
Антимикробты қоспалар	до 2,0

Функциональные группы		Тип полимера
Первая	Вторая	
-ОН	HOOC-	Сложный полиэфир
-ОН	ROOC-	То же
-ОН	HO-	Простой полиэфир
-ОН	Cl-	То же
-NH ₂	HOOC-	Полиамид
-NH ₂	O=C=N-	Полимочевина
-ОН	O=C=N-	Полиуретан
Фенол	Альдегид	Фенолоформальдегидная смола

Поликонденсациялау және полимерлеу реакцияларының ерекшеліктері

Поликонденсациялау	Полимерлеу
1. Қарапайым акті екі бинемесе полифункционалды қосылыстардың бір-бірімен реакцияласуы.	Қарапайым акті активті орталыққа мономер молекуласының біртіндеп қосылуы.
2. Әр қарапайым акті кезінде екі активті орталық жойылады (әр молекулдан бір функционалды топ), реакция өнімі – екі немесе одан да көп функционал тобы бар молекула.	Әр қарапайым актіде активтік орталық жаңадан түзіледі, реакция өнімі активті орталық (макрорадикал, карбкатион, карбанион).
3. Мономер молекуласының саны үдерістің басталу кезіндеақ азаяды, полимерлеу дәрежесі 10-ға жеткенде 1 %-дай ғана мономер молекуласы қалады. Реакция барысында полимердің молекулалық массасы біртіндеп өседі.	Мономер саны күрт азаяды, полимер үдерістің басында-ақ түзіледі, полимердің молекулалық массасы бұдан кейін өзгермейді.

4. Үдерістің ұзақтығы белгілі бір шекке дейін полимердің молекулалық массасының өсуіне әсер етеді, полимердің шығымы реакция ұзақтығына байланысты емес.

Үдерістің ұзақтығы полимердің шығымын арттырады, полимердің молекулалық массасы реакция ұзақтығынан өзгермейді.

Қорытынды

Полимерлерді алу әдістері олардың құрылысы мен қасиеттерін басқаруда маңызды рөл атқарады. Полимерлеу және поликонденсация процестері арқылы жоғары молекулалық қосылыстардың кең ауқымы алынады.

Осылайша, полимерлерді алу әдісін дұрыс таңдау — қажетті қасиеттері бар материалдарды синтездеудің негізгі шарты болып табылады. Әрбір әдістің ерекшеліктерін ескере отырып, заманауи технологиялар арқылы инженерлік, медициналық және ауыл шаруашылығы салаларында кеңінен қолданылатын жаңа буын полимерлік материалдар алуға болады.

Өзін-өзі бақылау сұрақтары

1. Полимерлеу мен поликонденсация процестерінің басты айырмашылығы неде?
2. Массада және ерітіндіде полимерлеу әдістерінің салыстырмалы артықшылықтары мен кемшіліктерін атаңыз.
3. Эмульсиялық және суспензиялық полимерлеу кезінде қандай факторлар процестің тұрақтылығын анықтайды?
4. Поликонденсация кезінде қандай төмен молекулалық қосалқы өнімдер түзіледі және олардың рөлі қандай?
5. Инициаторлар мен катализаторлар полимерлеу процесінде қандай қызмет атқарады?
6. Қандай жағдайларда гомо- және гетеро-поликонденсация жүреді?
7. Полимерлеу ортасының тұтқырлығы реакция жылдамдығына қалай әсер етеді?
8. Полимер алу әдісін таңдау кезінде қандай технологиялық және экономикалық факторлар ескеріледі?

Әдебиет:

1. Дәуітбаев М.Т. Полимерлерді өңдеудің технологиясы мен теориялық негіздері. 1993. -114 б.
2. С.В. Власов, Л.Б. Кандырин, В.Н. Кулезнев и др. Основы технологии переработки пластмасс. — М.: Мир, 2006. — 600 С.
3. Липатов Ю.С. Физико-химические основы наполнения полимеров.- М.:Химия.-1991.
4. Басов Н.И. Техника переработки пластмасс, 1980

5. Власов С.В., Кандырин Л.Б., Кулезнев В.Н. Основы технологии переработки пластмасс, 2000
6. Коршак В.В. Технология пластических масс, 1978
7. Тадмор. Теоретические основы переработки полимеров, 1985
8. Крыжановский В.К. Производство изделий из полимерных материалов. 2004
9. В.К. Крыжановский, В.В. Бурлов, А.Д. Паниматченко, Ю.В. Крыжановская. Технические свойства полимерных материалов. – СПб., Изд-во «Профессия», 2003. – 240 С.