

УДК661.7(075.8)

Студ. С.С. Автухова
Науч. рук. проф. Э.Т. Крутько
(кафедра полимерных композиционных материалов, БГТУ)

ИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ-ОСНОВА СОЗДАНИЯ НОВЫХ ПОЛИМЕРОВ, ПРОИЗВОДИМЫХ В БЕЛАРУСИ

Полимеризация гетероциклических соединений протекает как типичный полимеризационный процесс и может быть осуществлена в виде ступенчатой полимеризации или как цепной процесс (ионная полимеризация). Полимеризация различных циклических соединений с использованием этих способов приобретает все большее значение как наиболее удобный и эффективный метод синтеза ряда высокомолекулярных соединений. Примером широкого использования этих реакций является промышленное производство таких крупнотоннажных пластиков и эластомеров, как полиамиды, простые и сложные полиэфиры, полисульфиды, полисилоксаны и др. Способ гидролитической полимеризации широко реализован в промышленных условиях (98% ПА-6 получают методом гидролитической полимеризации, и лишь остальные 2 % полимера синтезируют с помощью ионной полимеризации). Так, гидролитической полимеризацией по периодическим и непрерывным схемам на предприятии ОАО «ГродноАзот» получают крупнотоннажный полимер полиамид-6. Недостатком этого способа является необходимость ведения процесса при высоких температурах (220-250°C), длительность процесса (до 10-12 часов) и неполная конверсия мономера (88-90%) [1]. Этих недостатков удастся избежать при использовании ионной полимеризации [2].

Ионная полимеризация имеет ряд особенностей, отличающих её от других видов полимеризации. Первая особенность: для инициирования процесса ионной полимеризации используют не инициатор, а катализатор, который не входит в состав полимера и в конце полимеризации выделяется из системы, в отличие от инициатора, входящего в состав полимера. Вторая особенность: энергия активации ионной полимеризации ниже, чем при радикальной полимеризации. Благодаря этому процесс можно проводить при обычных и минусовых температурах. Третья особенность: ионная полимеризация, в отличие от радикальной, чувствительна к природе растворителя. Четвёртая особенность: обрыв цепи не может происходить при встрече двух «живых» цепей, т.к. они имеют одинаковый заряд. Обрыв цепи происходит при взаимодействии с

другими частицами, например, с катализатором, растворителем, специальными добавками. Обрыв цепи часто затруднён и не происходит вообще. Пятая особенность: процессы ионной полимеризации способствуют получению стереорегулярных полимеров в значительно большей степени, чем при радикальной полимеризации. Отдельные процессы позволяют получить полностью стереорегулярные полимеры, которые являются особо ценными из-за лучших эксплуатационных свойств. Шестая особенность: круг используемых при ионной полимеризации мономеров шире, чем при радикальной. По ионному механизму полимеризуются не только виниловые и диеновые мономеры, но и многие циклические [3].

Рассмотрим анионную полимеризацию, как наиболее перспективный вариант развития для создания новых полимеров в Беларуси. Анионная полимеризация включает процессы, которые инициируются соединениями щелочных и щелочноземельных металлов. К анионной полимеризации способны большинство известных мономеров, имеющих связи $C=C$, $C=O$, $C=N$: карбонильные соединения, альфа-оксиды, тиооксиды, лактоны, лактаны, силоксаны.

Так, в случае анионной полимеризации ПА-6, когда реакция катализируется анионами, возникающими в результате воздействия на мономер анионно-координационными каталитическими системами, щелочными металлами, их гидроокисями или карбонатами процесс характеризуется сравнительно медленной стадией инициирования путем нуклеофильной атаки аниона на электрофильный атом углерода карбонильной группы ПА-6. Рост цепи (собственно цепная полимеризация) протекает значительно быстрее, чем инициирование, вследствие активирующего действия ацильного остатка. При использовании добавок некоторых ацильных производных ϵ -капролактама (например, N-ацетил- ϵ -капролактама) эта реакция существенно ускоряется. При этом исчезает индукционный период, обусловленный медленным процессом инициирования, а скорость реакции возрастает более чем на порядок [2]. Достоинством такой активированной полимеризации является практически полная конверсия мономера (около 99 %) при 160-180° С. При этом время реакции сокращается до 1,0-1,5 часов. Таким образом метод анионной полимеризации позволяет реализовать непрерывный процесс для получения готовых изделий в одну стадию и даёт возможность одностадийного изготовления массивных изделий сложной формы [4]. Высокая скорость процесса в сочетании с ценными механическими свойствами полиамида обуславливает применение его в технологиях реакционного инжекционного формования (RIM) и центробежного литья.

Реализация анионной полимеризации в сочетании с реакционной экструзией является очень перспективной и для создания нанокompозитов. Композиционные материалы на основе ПА-6 представляют большой интерес в современном материаловедении, благодаря возможности увеличения механических, термических и барьерных свойств по сравнению с исходными материалами [4,5].

Учитывая высокую эффективность активированной анионной полимеризации ПА-6 с точки зрения энерго- и ресурсосбережения представляется важным выявление такого рода эффектов в случае анионной гомо- и сополимеризации. Особый практический интерес представляет разработка эффективных способов полимеризации лактонов, продукты (со)полимеризации которых, благодаря комплексу специфических свойств (биосовместимости, способности к биоразрушению под действием почвенных микроорганизмов), находят широкое применение как в технике, так и в медицине в производстве волокон, упаковочных пленочных материалов и в хирургической практике в качестве шовного материала и материала, способствующего срастанию костных тканей.

Процесс получения композитов методом АП практически не применяется в промышленности, хотя на мой взгляд он является наиболее перспективным для получения нанокompозиционных материалов на основе ПА-6, производимого в Республике Беларусь на предприятии ОАО «ГродноАзот», что позволит существенно увеличить ассортимент выпускаемой продукции и усилить позиции на мировом рынке.

ЛИТЕРАТУРА

1. Оллок, Г.Г. Гетероциклические соединения и полимеры на их основе/ Г.Г. Оллок. – М.: Мир, 1970. – 420с.
2. Архиреев, В.П. Ионная полимеризация кислородсодержащих гетероциклических соединений: монографии / В.П.Архиреев [и др.]. – Казань: Изд-во Казан. гос. технол. ун-та, 2007. – 188с.
3. Крутько Э.Т., Прокопчук Н.Р. // Теоретические основы технологии производства органических веществ, Минск, БГТУ. – 2007., С.142 – 148.
4. Kojima Y., Usuki A., Kawasumi M., Okada A., Fukushima Y., Kurauchi T., Kamigaito O., Mechanical properties of nylon 6 – clay hybrid, J. Mater Res. 1993;8:1185-9.
5. Kojima Y., Usuki A., Kawasumi M., Okada A., Kurauchi T., Kamigaito O., Sorption of water in nylon 6 – clay hybrid, J. Appl. Polim. Sci. 1993;49:1259-64.