

TAMPEREEN AMMATTIKORKEAKOULU
Kemiantekniikan koulutusohjelma
Kemiantekniikka

Tutkintotyö

Tiina Holma

POLYMEROINTIPROSESSIT

Työn ohjaaja
Työn teettäjä
Tampere 2006

Lehtori Raija Hanhi
Tampereen ammattikorkeakoulu

TAMPEREEN AMMATTIKORKEAKOULU

Kemiantekniikan koulutusohjelma

Kemiantekniikka

Holma, Tiina

Polymerointiprosessit

Tutkintotyö

Työn ohjaaja

Lehtori Raija Hanhi

Työn teettäjä

Tampereen ammattikorkeakoulu

Maaliskuu 2006

Hakusanat

monomeeri, polymeeri, polymerointi

TIIVISTELMÄ

Monomeerien muodostuminen polymeereiksi vaatii aineen polymeroitumisen. Polymeroitumisessa monomeerit liittyvät toisiinsa kemiallisten reaktioiden avulla ketjuiksi tai verkoksi. Polymeerien kirjo on valtava ja niiden muodostamiseen käytettäviä prosesseja löytyy useita.

Työn tarkoituksena oli selvittää yleisesti eri polymerointiprosessien toiminataperiaatteet sekä vertailla niiden hyviä ja huonoja puolia pohtien samalla niiden tulevaisuutta.

Polymerointiprosessien täydellinen ymmärtäminen vaatii valtavaa tietoutta niin aineen- ja lämmönsiirrosta kuin kemiasta. Polymerointiprosessien perustietoa yhteen keräämällä on pyritty luomaan polymeroinnista kokonaiskuva.

Tarkasteltaessa työssä esiteltyjä eri prosesseja voidaan huomata niiden sopivuus ja käyttökelpoisuus eri polymeerien polymeroinnissa. Tulevaisuudessa polymeroinnin merkitys tulee kasvamaan, jotta pystytään parempiin tuotteisiin alhaisemmillä kuluilla.

TAMPERE POLYTECHNIC

Chemical Engineering

Chemical Engineering

Holma, Tiina

Processes of Polymerization

Engineering Thesis

Thesis Supervisor

Raija Hanhi

Commissioning Company

March 2006

Keywords

monomer, polymer, polymerization

ABSTRACT

The formation of monomers to polymers need constituent of polymerization. In polymerization monomers combine chemically to produce a very large chainlike or network molecule, called a polymer. There are many different kinds of polymers, which leads on to several ways to operate the polymerization.

The objective of study was to solve generally mechanics of polymerization processes and to compare good and weak points of them. The polymerization processes in future was also discussed.

We need lots of information about mass transfer coefficient, thermal transmittance and, of course, chemistry to understanding perfectly polymerization processes. Basics of processes were collected up to create a general view of polymerization processes.

When we consider processes, which were introduced in this study, we can note practicability of them to carry out polymerization to the different monomers. In future meaning of polymerization will increase, because costs of products must be lower.

SISÄLLYSLUETTELO

TIIVISTELMÄ

ABSTRACT

SISÄLLYSLUETTELO.....	4
SYMBOLILUETTELO.....	5
1 JOHDANTO.....	6
2 POLYMEROINTIREAKTIOT.....	6
2.1 Polyadditio.....	6
2.2 Polykondensaatio.....	8
3 POLYMEROINTITEKNIIKAT.....	10
3.1 Massapolymerointi.....	10
3.2 Liuospolymerointi.....	12
3.3 Suspensiopolymerointi.....	16
3.4 Emulsiopolymerointi.....	19
3.5 Kaasufaasimenetelmä.....	24
4 ZIEGLER-NATTA-KATALYYSIT.....	27
5 METALLOSEENIT.....	28
6 POLYMEROINTIPROSESSIEN VERTAILUA.....	30
6.1 Polymerointireaktioiden eroja.....	30
6.2 Polymerointiprosessien välisiä eroja.....	31
7 POHDINTAA TULEVAISUUDESTA.....	33
LÄHDELUETTELO.....	35

SYMBOLILUETTELO

Al_2O_3	alumiinioksiini
Hf	hafnium
MAO	metyyli-alumiinioksaani
MgCl_2	magnesiumkloridi
$\text{Mg}(\text{OH})\text{Cl}$	magnesiumkloridihydroksi
$\text{Mg}(\text{OH})_2$	magnesiumhydroksi
PE-HD	korkea tiheksinen polyeteeni
PVC	polyvinyylkloridi
rpm	kierrosta minuutissa
SAN	styreeni/akrylinitriilicopolymeeri
SBR	styreenibutadieenikumi
SiO_2	piidioksiidi
Ti	titaani
TiCl_3	titaanitrikloridi
TiCl_4	titaanitetrakloridi
Zr	zirkonium

1 JOHDANTO

Polymeerillä tarkoitetaan orgaanisia makromolekyylejä eli suurimolekyylisiä aineita, jotka muodostuvat monomeereista kemiallisten reaktioiden avulla. Useat tekniset materiaalit perustuvat joko modifioituihin luonnonpolymeereihin tai synteettisiin polymeereihin. Polymeroinnilla tarkoitetaan monomeerien liittämistä ketjuksi tai verkoksi. Polymerointi on yksi luonnon tärkeimpiä reaktioita, ja polymeerit ovat keskeisissä tehtävissä elävässä luonnossa. /12/ Polymeerejä on useita erilaisia ja niiden käyttötarkoitus vaihtelee suuresti. Polymeerit ovat osa jokapäiväistä elämäämme ja monet niistä ovat edellytys tämän päivän tekniikalle ja sen kehittymiselle. Esimerkiksi 1930-luvulla tuotiin markkinoille synteettinen kumi ja polyamidi, tänä päivänä pukeudumme polyesteristä valmistettuihin vaateisiin tai istumme vinyylisiä valmistetuilla tuoleilla. /6, s. 246/

Kehitettäessä polymeerejä ja valmistusprosesseja tarvitaan valtavaa kemian ja kinetiikan ymmärrystä siirryttäessä laboratorio-oloista tuhansien tonnien mittakaavoihin. Ennen kaikkea tällöin on osattava hallita aineen- ja lämmönsiirtoa. /21/ Valmistusprosesseja on useita, ja eri tekniikoilla tuotetaan eri polymeerejä. Työn tarkoituksena on selvittää eri tekniikoiden toimintaa ja käyttöä. Tällä on suuri merkitys mm. kumi- ja muoviteollisuudessa. Ymmärtämällä eri polymerointiprosessien toimintaa, pystytään valitsemaan tuotettavalle polymeerille oikea prosessi. Samalla voidaan varmistaa halutut ominaisuudet ja tehdä tuottamisesta taloudellisesti kannattavaa.

2 POLYMEROINTIREAKTIOT

2.1 Polyadditio

Polyadditiossa eli ketjupolymeroinnissa polymeerit muodostetaan peräkkäisellä bi-funktionaalisen tai polyfunktionaalisen monomerin lisäyksellä kasvaviksi polymeeriketjuiksi eliminoimatta yhtään monomerimolekyylin osaa. Kirjaimella n esitetään polymeeriketjun pituutta, kun polymerointi kuvataan seuraavanlaisella kaaviolla: $P_n + M \rightarrow P_{n+1}$. Kaaviossa M tarkoittaa monomeerimolekyylä. Tällai-

nen ketjunkasvu on yleensä hyvin nopeaa. Vinyylipolymeerien valmistaminen on tyypillinen polyadditioreaktiolla suoritettava polymeerien valmistusmenetelmä. /4, s.16/ Ketjupolymeroinnissa polymerointiprosessi voidaan aloittaa radikaalin, kationin tai anionin avulla /3, s. 1029/.

Polyadditio jaetaan kolmeen eri vaiheeseen. Ensimmäinen vaihe on initiaatio, joka voidaan aktivoida vapailla radikaaleilla tai ionisysteemeillä. Vapaita radikaaleja saadaan aikaan yleensä lämmittämällä. Toisena vaiheena on ketjun kasvaminen, jolloin syntynyt radikaali reagoi monomeerin kanssa synnyttäen uuden radikaalin jne. Kolmantena vaiheena on ketjun päättäminen eli terminaatio. /12/

Initiaatio /5, s. 25–27/

Initiaatio käsittää monomeerin aktiivisen osan hankkimisen. Tämä voidaan saavuttaa lämmön absorptiolla, ultraviolettivalolla tai suurenergiasäteilyllä. Useimmiten radikaalipolymerointi saadaan aikaan initiaattoreiden avulla. Tyypillisesti initiaattorit sisältävät peroksidin, typpiyhdisteen, Lewis-hapon ja metallo-orgaanisen reagentin. Kun initiaattorit käynnistävät ketjun kasvun ja vaikuttavat kiihdyttävästi polymerointinopeuteen, ne eivät kuitenkaan toimi katalyytteinä ennen kuin ne muuttuvat kemiallisesti prosessin edetessä. Initiaattorina toimii usein heikko orgaaninen yhdiste.

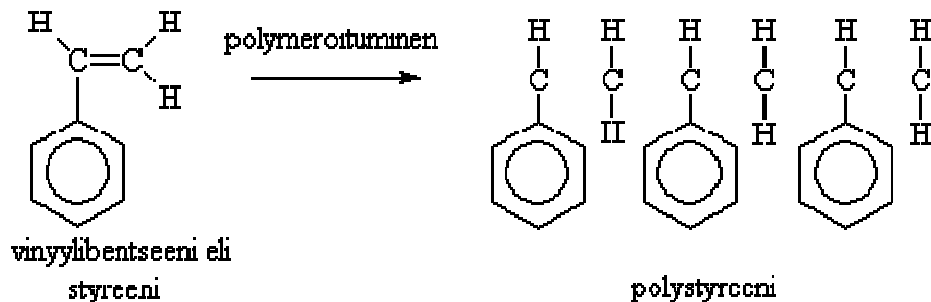
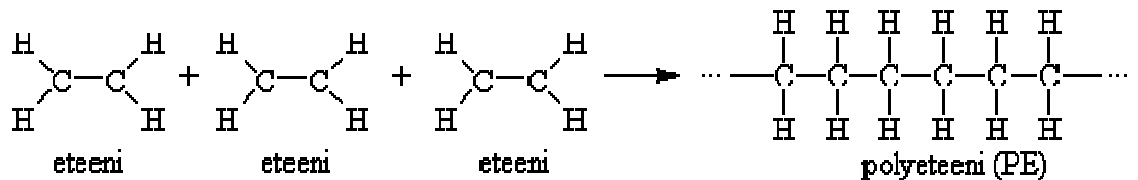
Ketjun kasvu /5, s. 27/

Ketjun kasvaminen radikaalin avulla edellyttää monomeerissä kaksoissidosta, kun se yhdistyy toiseen radikaaliin. Aktiivikeskus sijaitsee aina kasvavan polymeeriketjun lopussa. Ketju jatkaa kasvuaan aina kunnes se pysäytetään ketjunpäättäjällä tai siirtimellä.

Ketjun päättäminen /5, s. 28/

Ketjun päättämisessä eli terminaatioissa polymeeriketjun radikaalin kasvava aktiivisuus tuhoaan toisella radikaalilla, joka tuottaa polymeerimolekyylejä. Terminaatio voidaan saavuttaa myös polymeeriradikaalien reaktiolla initiaattoriradi-

kaalien kanssa. Tällainen ketjun päättäminen ei kuitenkaan ole taloudellisesti kannattavaa. Terminaatiota tärkeämpi on ketjun yhdistyminen tai dispropor-tionointi (reaktio, jossa molekyyli muuttuu kahdeksi tai useammaksi toistensa kanssa erilaiseksi molekyyliksi). Päättäminen yhdistymällä tarkoittaa kahden kasvan polymeeriketjun reaktiota tuhoamalla yhteisesti kasvu. Disproportionoi-tumisessa taas labiili atomi siirretään yhdestä radikaalista toiseen. Yhdistyminen tuottaa yhdenlaisia polymeerejä, kun taas disproportionoitumisessa kahta erilaista polymeeriä. Vallitseva ketjunpäättäminen riippuu reagoivan monomeerin luon-teesta ja lämpötilasta. Disproportionointi vaatii korkean lämpötilan ja yhdistymi-nen matalan.

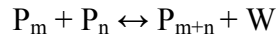


Kuva 1 Polyadditioreaktioita /14/

2.2 Polykondensaatio

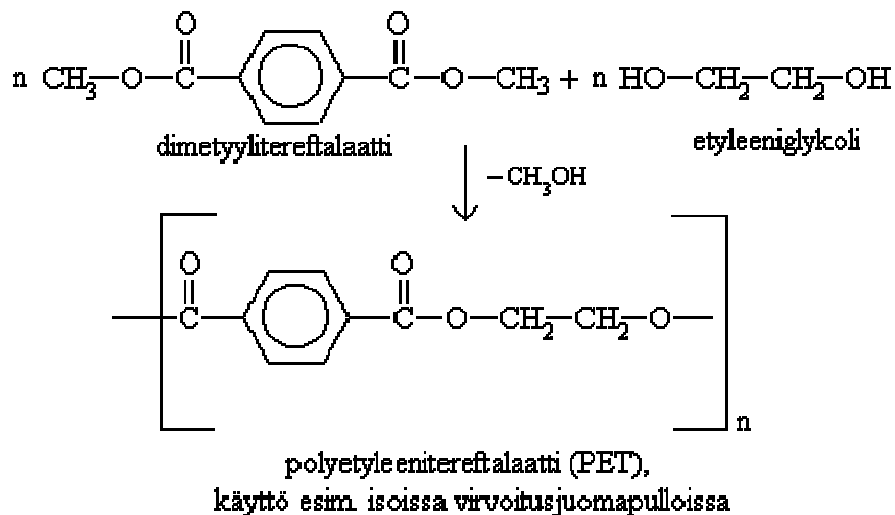
Polykondensaatiossa eli askelpolymeroitumisessa annetaan kahden tai useamman reaktiivisen ryhmän reagoida keskenään, jolloin muodostuu pitkiä polymeeriketjuja ja samalla syntyy sivutuotteena jotain pienimolekyylistä ainetta, kuten vettä /9/. Tyypillinen kondensaatiopolymerointi esiintyy pienten molekyylien irtaantumisenä kaasussa, vedessä tai suoloissa, kuten kuvasta 2 voidaan huomata /4, s.7/.

Polymeerit muodostetaan bifunktionaalisista tai polyfunktionaalisista monomeereista poistamalla pienimolekyylisiä aineita. Funktioonalisuus osoittaa niiden sisältävän kemiallisesti reaktiivisen ryhmän. /2, s.1031/ Tätä reaktio voidaan kuvata kahden kasvavan polymeerimolekyylin välillä seuraavanlaisella kaaviolla:



Kaaviossa P_m ja P_n ovat polymeeriketjuja ja W on kondensaatiotuote. /4, s. 17/

Tapauksissa, joissa esiintyy vain yhdenlaisia monomeerejä, funktionaaliset ryhmät monomeereillä ovat erilaiset ja ne kykenevät molekyylin sisäisiin reaktioihin. Tästä käytetään myös nimitystä A-B-polykondensaatio. Tapauksissa, joissa esiintyy kaksi tai useampi erilainen molekyyli, funktionaaliset ryhmät ovat erilaisilla monomeereillä samoja, mutta sisäiset reaktiot ovat mahdollisia ainoastaan erilaisten monomeerin välillä. Tästä käytetään myös nimitystä A-A/B-B-polykondensaatio. /5, s. 34/



Kuva 2 Polykondensaatiota /14/

3 POLYMEROINTITEKNIIKAT

Polymerointitekniikoita on useita ja ne voidaan jakaa homogeenisiin ja heterogeenisiin prosesseihin. Homogeenisiä prosesseja esiintyy vain massa- ja liuospolymeroinneissa, mutta heterogeenisiä polymerointeja voidaan suorittaa kaikilla tekniikoilla.

3.1 Massapolymerointi

Massa- eli bulkpolymeroinnissa tekniikka on yksinkertainen. Prosessia suoritettaessa ei käytetä mitään liuosta tai hajottavaa ainetta, jolloin saavutetaan korkeat molekyylipainot suurilla reaktionopeuksilla. Menetelmää käytetään eniten askelpolymeroinnissa, mutta se sopii myös ketjupolymerointeihin /9/. Molekyylipainon säätelyyn käytetään tässä tekniikassa ainoastaan monomeeriä, monomeeriin liukenevaa initiaattoria sekä tarvittaessa katalyyttia. Tästä syystä saadaan aikaan puhtainta mahdollista polymeeriä. Menetelmän taloudellisuus perustuu korkeaan saantoon, helppoon polymeeritasapainon saavuttamiseen ja lopullisen tuotteen valamiseen haluttuun muotoon. Massapolymeroinnin ongemia ovat vaikeus poistaa jäljelle jääneet monomeerit ja prosessin aikana tapahtuva lämmönhaihtuminen. /7, s.53/

Reaktio on kokonaisuudessaan eksotermisen eli lämpöä vapauttava (tyypillisesti 42–88 kJ/mol), kun taas orgaanisten monomeerien ja polymeerien lämpökapasiteetti (C_p) ja lämmönjohtavuus (λ) ovat matalampia, kuten taulukosta 1. huomataan. Polymerointilämpötila riippuu käytettävästä laitteistosta. Lämmönkasvu kasvattaa polymerointinopeutta ja siksi synnyttää lisälämpöä haihdutettavaksi. Lämmönpoisto tulee erityisen vaikeaksi lähellä polymeroinnin loppua, kun viskositeetti on korkea. Tämä johtuu siitä, että pitkäketjuisten radikaalien hajoamista rajoittaa vaadittava lämpö. Tämä tarkoittaa radikaalikonsentraation kasvua ja siksi myös polymerointiaste kasvaa. Viskositeetti estää tehokkaan lämmönsiirron ja saa aikaan matalan lämmönsiirtokertoimen. Lisäksi viskositeetti vaikeuttaa sekoittamista. Vertailussa pienten monomeerimolekyylien hajoaminen ympäristöön on vähemmän rajoittunutta. Tämä tarkoittaa, että loppunopeus pienenee nope-

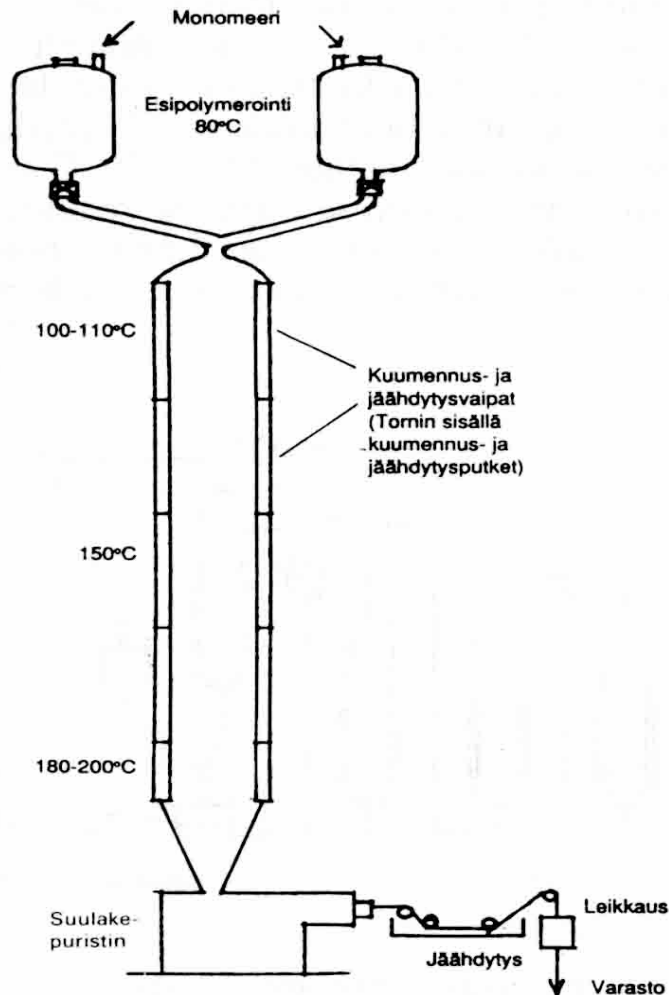
ammin kuin kasvaminen, jonka takia koko polymeroitumisaste kasvaa ylimääräisen lämmöntuotannon vaikutuksesta. Tätä itsestään kiihtyvää prosessia kutsutaan geelivaikutukseksi eli Norrish-Smith -teoriaksi. Käytännössä massapolymeroinnin aikaista lämpöhäviötä voidaan parantaa toimittamalla erikoisesteitä parantamaan lämmönsiirtimiä tai suorittamalla massapolymerointi erillisissä vaiheissa eri konversioissa. Lämmönsiirto-ongelma painottaa korkeampaan konvertointiin. Tässä reaktiovaiheessa polymerointiastetta ja lämmönkehittymistä pystytään parantamaan. Tämä johtaa paikallisiin kuumiin pisteisiin tai nopeisiin reaktioihin, jotka voivat olla hallitsemattomina lopulta tuhoisia. Paikallisten kuumien pisteiden esiintyminen voi johtaa värinmuutoksiin ja jopa mahdollisiin polymeerituotteen arvон alenemiseen. /5, s. 250; 7 s. 53 /

Taulukko 1. Aineiden lämmönjohtavuuksia /5/

Aine	C_p (kJ/mol*K)	λ (W/m*K)
vesi	0,075	0,607
bentseeni	0,136	0,141
tolueeni	0,157	0,131
styreeni	0,182	0,137
polystyreeni	0,127	0,142
PVC	0,059	0,168

Lämmönsiirto-ongelmien takia vinyylimonomeerien massapolymerointi rajoitetaan polymerointeihin, jotka ovat suhteellisen matalareaktiivisia ja -entalpisia. Tämä havainnollistetaan metyyylimetakrylaatin ja styreenin massapolymeroinnilla. Styreenin massapolymerointia on havainnollistettu kuvassa 3. Monomeeri syötetään alumiinisiin reaktoreihin, jossa polymeroinnin ensimmäinen vaihe tapahtuu /16/. Tällöin polymerointilämpö on 80 °C:tta ja noin kolmannes monomeerista konvertoituu. Polymerointia jatketaan pudottamalla siirappimainen reaktiomassa tornissa alaspäin kerros kerrokselta samalla lisäten lämpötilaa. Näin saadaan viskositeettiä pidettyä hallinnassa ja suoritettua polymerointi valmiiksi polymeereiksi. Jotkut polyuretaanit ja polyesterit ovat esimerkkejä askelreaktiopolymeereistä, joita voidaan tuottaa homogeenisessa massapolymeroinnissa. Näiden reaktioiden tuotteet voivat olla kiinteitä kuten akryylipolymeerit; sula tuotetaan jatkuvatoimisella styreenin massapolymeroinnilla tai polymeeriliuoksena monomerissä. /5, s. 251 /

Massapolymerointi on kannattavaa niin taloudellisista kuin ympäristöllisistä syistä, koska liuosten ja dispergointiaineiden uudelleenkierrätys ja puhdistus sekä nestemäisten jätteiden hävittäminen ei ole pakollista. Toisaalta huomattavia vaikeuksia on prosessin kulussa useita johtuen polymeroinnin lämmönsiirrosta ja viskoottisten reaktiosekoitusten käsittelystä. /2, s. 54/



Kuva 3 Pystysuuntainen massapolymerointilaitteisto jatkuvatoimiseen styreenin polymerointiin /11/

3.2 Liuospolymerointi

Suoritettaessa polymerointireaktioita liuoksessa on tärkeää ylläpitää tasaista lämpöä. Lämmönvaihtelulla on merkitystä haluttuun lopputulokseen. Liuospolymerointi on paljon helpompi suorittaa kuin massapolymerointi. Tarkkuutta kuitenkin vaaditaan oikeanlaisen liuoksen valinnassa, jottei synny ketjupolymeroitumista.

/12/ Liuospolymeroinnissa monomeeri, initiaattori ja lopullinen polymeeri ovat kaikki liukoisia liuottimeen. Liuospolymerointi voi sisältää yksinkertaisen prosessin, jossa monomeeri, katalyytti ja liuotin sekoitetaan keskenään muodostamaan liuoksen, joka ei tarvitse reagoidakseen mitään erityistä käsittelyä, mutta tarvittava laitteisto saattaa olla mutkikas. Esimerkiksi synteettistä kumia prosessoitaessa käytetään koordinaatiokatalyyttia. /5, s. 252/

On kaksi eri tapaa suorittaa polymeroitumisreaktiot liuoksessa. Kun molemmat, monomeeri ja lopullinen polymeeri, ovat liukenevia liuokseen, puhutaan homogeenisestä liuospolymeroinnista. Jos taas syntyy polymeerisakkaa läpi reaktion, kutsutaan sitä tällöin saostuspolymeroinniksi. /2, s. 56/ Polymerointi suoritetaan liuoksessa joko panos- tai jatkuvatoimisena prosessina. Panosprosessi soveltuu moniin tapoihin. Panos voidaan sekoittaa ja pitää vakioämpötilassa arvioajan tai tietyn kokeellisesti osoitetun ajan verran. Vuorotellen päättymistä ohjataan paineiden ennalta määrätyllä vähentämisellä tai seuraamalla monomeerin kulutusta. Jatkuvatoiminen prosessi koostuu useista reaktoreista, tavallisesti niitä on yli kymmenen. Prosessissa ensimmäiset reaktorit toimivat ylivuotomekanismilla, eli tulvivat seuraavaan reaktoriin. Viimeisissä reaktoreissa pinta pidetään tietyllä tasolla, jolloin aine siirretään seuraavaan reaktoriin pumpun avulla. Kuvassa 4 on esimerkki jatkuvatoimisesta liuosprosessista. /5, s. 252; 7, s. 55/

Kuten tavallisesti reaktioprosesseissa, niin liuospolymeroinnissakin aiheutuu ilmeinen kasvu viskositeetissa ja lämmön kehittämisessä. Viskositeetin kasvaminen vaatii korkeita tehoja sekä pumppujen ja agitaattoreiden kestävyyttä. Reaktiosekoituksen viskositeettia pystytään kuitenkin laskemaan liuosta lisäämällä. Samalla lämmönsiirto sekä massan kuljetus ja käsittely helpottuvat /2, s. 56/. Lämmönsiirtämistä polymeroinnin kuluessa voidaan helpottaa johtamalla liuos orgaaniseen liuokseen tai mieluummin veteen. Menetelmällä saavutetaan kustannus- ja käsittelyetu sekä korkea lämmön johtokyky. Reaktorin suunnitteluun vaikuttaa eniten se, kuinka lämpö haihdutetaan pois. Reaktorit ovat tavallisesti lasivuorattuja tai valmistettu ruostumattomasta teräksestä. Liuospolymeroinnin reaktoreissa käytetään sisäisiä tai ulkoisia vaippoja. Haihduttimet höyrykompressorin kanssa tai ilman jäädyttävät höyryn tai palautettavan aineen tai ne pumpataan ulkoiseen lämmönvaihtimeen, joista ne palautetaan takaisin kierto. Tyypilli-

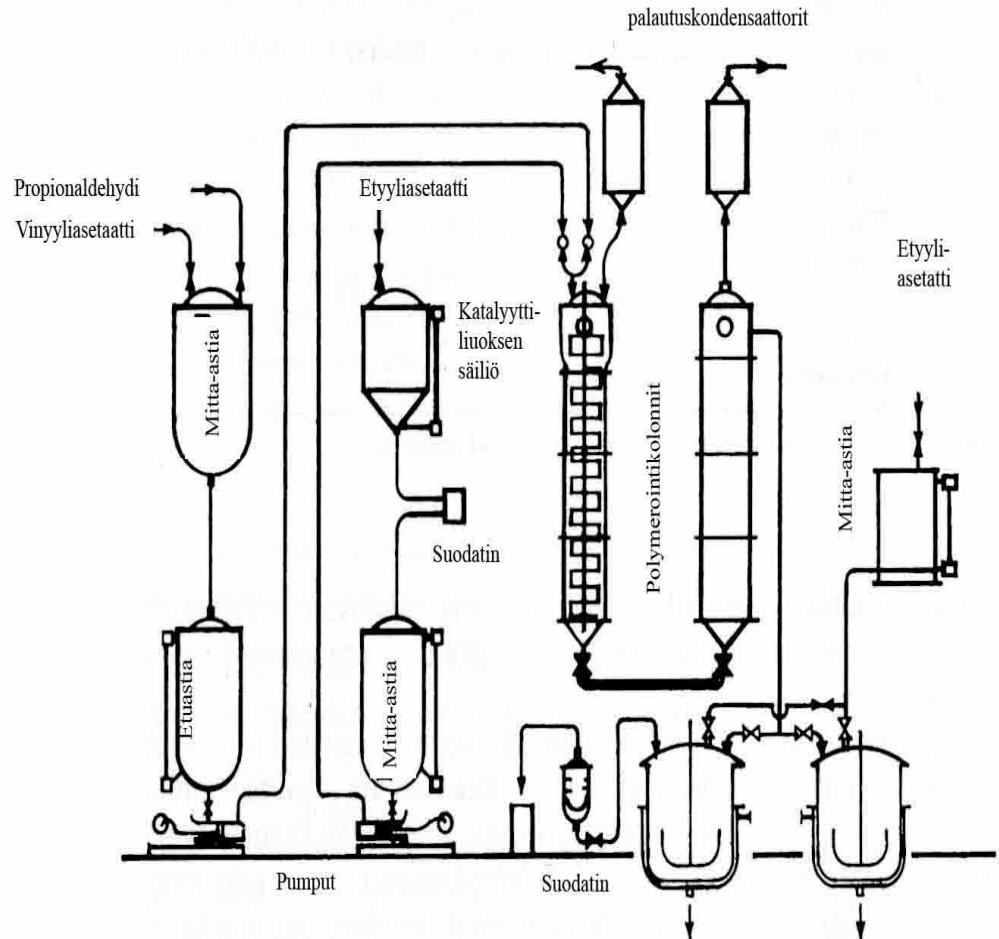
sessä reaktorissa on sekoitus-, jäähdytys- ja lämmityslaitteet, jotta eri prosessiin vaikuttavia tekijöitä pystyttäisiin hallitsemaan helpommin ja luotettavammin. /5, s. 252/

Liuospolymeroinnilla on joitakin etuja verrattuna massa-, emulsio- tai suspensiopolymerointeihin. Katalyyttia ei ole päällystetty polymeerillä, joten sen tehokkuuden ylläpitäminen ja katalyytinjäämien irrottaminen polymeeristä tarpeen vaatiessa on yksinkertaista. Liuospolymeroinnissa lämmönsiirto on ratkaistu paremmin kuin massapolymeroinnissa. Liuos toimii kuten reagoimaton ohenne lisäten kaiken kaikkiaan lämpökapasiteettia ilman myötävaikutusta lämmönkehitykseen. Polymeroinnin johtumisella reaktiomassassa reaktiolämpötilassa, voidaan syntyvä lämpö poistaa kätevästi ja tehokkaasti. Tällöin massapolymeroinnissa tärkeä sekoitus helpottuu, koska liuoksen läsnäolo johtaa reaktion kasvuasteen lähelle viskositeettia reaktion edetessä. /5, s. 252/

Erittäin tärkeää liuospolymeroinnissa on oikeanlaisen liuoksen valinta. Liuoksen valinnan vaatimukset ovat, että molemmat sekä initiaattori että monomeeri ovat liukoisia siihen ja liuoksella on otolliset ketjunsiiro-ominaisuudet sekä sopivat sulamis- ja kiehumispisteet polymerointiloissa ja seuraavissa liuoksen poistovaiheissa. Liuoksen valintaan voi vaikuttaa myös muita tekijöitä kuten leimahduspiste, hinta ja myrkyllisyys. Esimerkkeinä sopivista orgaanisista liuoksista ovat alifaattiset ja aromaattiset hiilivedyt, esterit, eetterit ja alkoholit. /5, s. 252/

Liuospolymeroinnilla on kuitenkin monia varjopuolia. Polymeerien liukoisuus on tavallisesti rajoittunutta, erityisesti korkeimmilla molekyylipainoilla. Matalampi liukoisuus vaatii suurempia reaktoreita saantokapasiteetille. Inertin liuoksen käyttö ei ainoastaan laske saantoa vaan myös pienentää reaktioastetta ja laskee ketjun pituutta, kunnes tämä määrä vastaa monomeerikonsentraatiota. Liuospolymeroinnin toinen haitta on harvojen inerttien liuosten välttämättömyys eliminoida mahdolliset ketjunsiirot liukseen. Liuos usein aiheuttaa vaaroja myrkyllisyydestä, palamisesta, räjähdyksestä, korroosiosta ja muista haitoista, joilla ei ole vaikutusta itse tuotteeseen. Myös liuoksen käsittely, palauttaminen ja polymeerien erottelu aiheuttaa uusia kustannuksia ja reagoimattoman monomeerin poistaminen voi olla hankalaa. Täydellinen liuoksen poistaminen on joissain ta-

pauksissa vaikeaa. Tiettyjen monomeerien kanssa (esim. akrylaatit) liuospolyme-
rointi johtaa suhteellisen alhaiseen reaktioasteeseen ja pienimolekyyllipainoisiin
polymeereihin verrattuna vesipärisiin emulsio- tai suspensiopolymerointeihin.
Puhdistus ja likaisen liuoksen hävittäminen muodostavat toisen merkittävän hai-
tan liuospolymeroinnille. /5, s. 252; 2, s. 56/



Kuva 4 Matalaviskositeettisen polyvinyliasetatin tuottaminen liuoksessa
jatkuvatoimisella prosessilla /5/

Liuospolymeroinnilla on rajoitettu kaupallinen hyöty radikaalipolymeroinnissa,
mutta se sopii hyvin, kun polymeerin loppukäyttö vaatii liuosta.

Liuospolymerointi on laajalti käytetty ioni- ja koordinaatiopolymeroinnissa.

Esimerkiksi PE-HD tuotetaan tällä tavalla. /5, s. 253/

3.3 Suspensiopolymerointi

Suspensiopolymeroinnissa käytetään hyväksi veden hyvää lämmönjohtavuutta parannettaessa lämmönsiirtoa koko prosessin ajan /7, s. 55/. Hoffman ja Delbruch kehittivät ensimmäisenä suspensiopolymeroinnin vuonna 1909 /15/.

Suspensiopolymerointi käsittää tavallisesti monomeerin pisaroitumisen, pääasiallisesti nesteessä pieninä pisaroina, kiihdyttävän stabilisointiainaineen perustuen veden sisältämiin pieniin määriin suspensiota ja dispergointiainetta. Katalyytti tai initiaattori liuotetaan monomeerin, jos monomeeri on nesteenä tai reaktioväliaineeseen kaasumaista monomeeria käytettäessä. Monomeerisuhde dispergointiaineisiin vaihtelee 10–40 % välillä monomeerisuspensiota tai lopullista kiinteän polymeerimäärää polymeroinnin lopussa /5, s. 253/.

Suspensiopolymeroinnissa panosreaktori, joka on varustettu sopivalla sekoittajalla, ladataan veteen liukenemattomalla monomeerillä ja initiaattorilla. Joskus voidaan lisätä ketjusiirrin hallitsemaan molekyylipainoa radikaalipolymeroinnissa. Tällöin syntyy monomeeripisaroita, jotka sisältävät initiaattorin sekä ketjusiirtimen. Halkaisijaltaan nämä ovat tyypillisesti 50 – 200 µm ja toimivat pienoisreaktorien tavoin polymeroinnissa. Pisaroiden yhteenliittymistä torjutaan lisäämällä mukaan suojakolloideja, tyypillisesti poly(vinyylialkoholi) ja polymeeriseoksen tasaisella sekoittamisella. Polymeroinnin loppuvaiheessa partikkelit kovettuvat, jolloin ne päällystetään suodattamalla /7, s. 55/.

Kun polymerointi valmistuu, siirretään polymeerisuspensio iskunkestävään säiliöön tai stripperiin, missä loput monomeerit poistetaan ja tällöin vakuumin tai vaahdonestäjän käyttö on välttämätöntä. Useat eroteltavat erät siirretään ja sekoitetaan säiliössä. Lietesekoitus pumpataan lopulta jatkuvatoimiseen sentrifugiin tai täryseulaan, missä polymeeri suodatetaan, pestään ja kuivataan, kuten kuvasta 5 huomataan. Kosteaa tuotetta, joka saattaa vieläkin sisältää jopa 30 % vettä tai liuosta, kuivataan lämpimällä ilmavirralla (66–149 °C) kuivurissa, jonka jälkeen sijoitus on irtovarastoon tai siirretään syöttösuppilosta säkitykseen jauhattuna muovina tai ekstruuderin läpi syötettynä valmiina pelletteinä /5, s. 253/.

Monomeeria dispergoitaessa suspensiojärjestelmässä täytyy sen olla sekoittumaton tai tasaisesti liukeneva reaktioväliaineeseen. Joissakin tapauksissa osittain polymeroituneita monomeerejä käytetään vähentämään liukoisuutta ja kasvattamaan monomeripartikkelikokoa. Käytetyt initiaattorit polymerointireaktiossa ovat pääosin peroksiedeja ja joissain tapauksissa typpi- ja ioniyhdisteitä. Esimerkkeinä bentsoyyli ja diasetyyli. Käytettävän katalyytin määrä riippuu monomeerireaktiivisuudesta ja polymerointiasteesta ja vaihtelee 0,1–0,5 % monomeerin painosta. /5, s. 253/

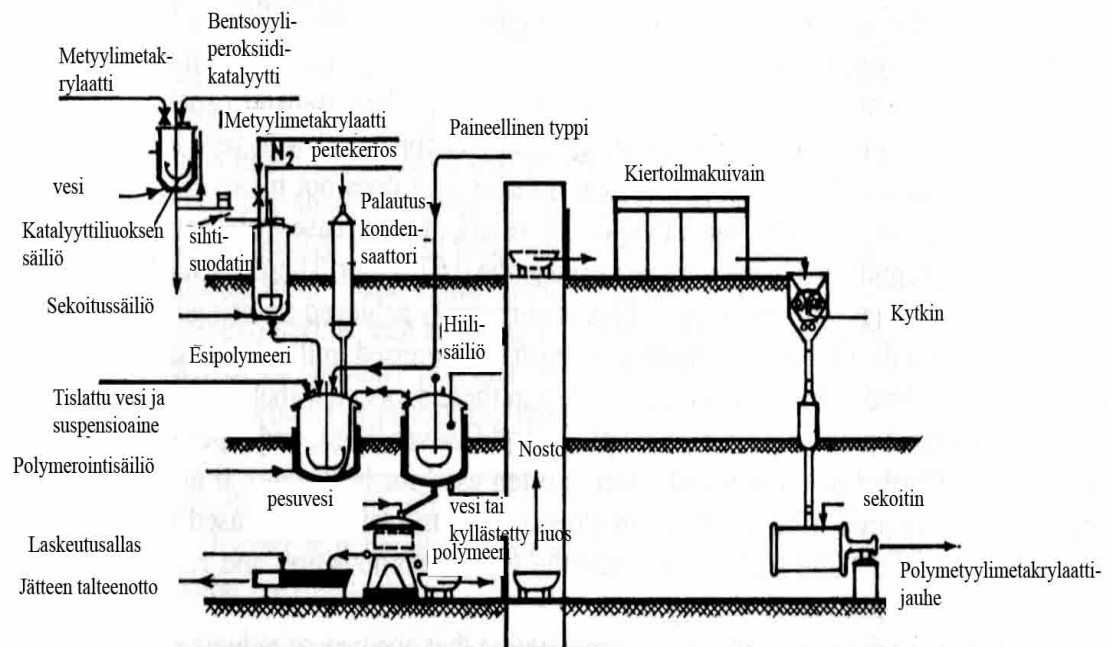
Lukuun ottamatta itse monomeeria suspensiopolymeroinnissa tärkein aines on suspensioaine. Vaikka sitä käytetään erittäin pieniä määriä (0,01–0,5 % monomeeripainosta), se on tärkeä onnistuneen polymerointiprosessin hallitsemiseksi ja tuotteen tasaisuuden saavuttamiseksi. Suurin ongelma suspensiopolymeroinnissa on termodynaamisesti epävakaiden pisaroiden järjestäminen ja tasapainon ylläpito, kun ne muutetaan hitaasti erittäin herkkäliikkeisestä nesteestä viskoottisen tahmean vaiheen läpi lopulliseen kiinteään muotoon ilman niiden sulautumia tai agglomeroitumisia kasoiksi. Läpi muutoksen nestemonomeeripisaroista kiinteään hartsiin, tahmea faasi alkaa vaikuttaa, kun 10–20 % muuntumisesta on tapahtunut. Tämä vaihe kestää aina siihen asti, kunnes 75–80 % on konvertoitunut, jonka jälkeen partikkelit esiintyvät kiinteänä. Partikkelien pyrkimys agglomerointiin, joka on kriittistä tahmeassa vaiheessa, ehkäistään sopivalla sekoituksella ja suspensioaineen käytöllä. Stabilointiainetta käytetään kahdella eri tavalla. Ensinnäkin pintakäsittelyaineet, kuten vahvat hapot ja jotkut epäorgaaniset suolat, kuten magnesium- ja kalsiumkarbonaatit, alentavat pintajännitystä veden ja monomeeripisaroiden välillä. Tällöin tasapaino on suurempi pintojen välissä. Ne myös vähentävät pisaroiden viskositeettia. Toisena ovat vesiliukoiset polymeerit, kuten esimerkiksi liivate tai metyyliiselluloosa, jotka nostavat suspensioaineen viskositeettia ja käyttäytyvät kuin suojapäällyste. /5, s. 256/

Suspensiopolymerointireaktorit ovat tavallisesti pystysuoria. Sekoittimilla varustettuja säiliöitä tehdään tavallisesti ruostumattomasta teräksestä tai lasipäällystetystä hiiliteräksestä. Reaktoreilta edellytetään, että niissä on agitaattori tai ankkurisekoitin, joiden sekoitusnopeus on 20–60 rpm, jolloin saadaan joissakin tapauksissa parannettua dispersiota. Reaktoreita suunniteltaessa tärkeintä on ottaa huo-

mioon lämmönhallinta, joka on erittäin tärkeää prosessin lopullisen onnistumisen kannalta. Tämän takia reaktoreiden täytyy olla kykeneviä poistamaan polymerointilämpöä, joka voi olla huomattava. Esimerkiksi vinyylidikloridin polymerointilämpö on 1510 J/g (taulukosta 2). Tämä lämpö vapautetaan suhteellisen lyhyissä jaksoissa (5-10 tuntia). Reaktorit on vaipoitettu ja varustettu lämmönsiirtimillä. /5, s. 256/

Kaiken kaikkiaan liuoskulut ja suodatuksen riittävyys ovat pieniä liuospolymeroinnin hintavertailussa, polymeeripuhtaus on alhainen johtuen suspensioaineen ja muiden tasapainottavien lisäaineiden läsnäolosta, joita on vaikea täysin poistaa. Itse asiassa reaktiokustannukset ovat tyypillisesti korkeammat kuin liuospolymeroinnissa. /7, s. 55 /

Suspensiopolymerointia käytetään paljon klooripitoisten muovien prosessoinnissa, etenkin PVC:n. Tällöin polymerointi tapahtuu panosprosessina sekoittajalla varustetussa reaktorissa. Sen sisältöä voidaan lämmittää tai jäähdyttää vaipassa virtaavalla vedellä. Autoklaavien koko uusimmissa tehtaissa on tavallisesti 40–80 m³, mutta suurempiakin tuki löytyy. /11, s. 58–59 /



Kuva 5 Metyylimetakrylaatin suspensiopolymeroinnin tulvimislaitteisto /5/

Taulukko 2. Polymerointilämpötiloja eräille polymeerille /5/

Monomeeri	polymerointilämpö J/g
eteeni	3560-3860
propeeni	2000
isobuteeni	860
butadieeni	1440
vinyylikloridi	1510
etyyliakrylaatti	790
metyylimetakrylaatti	570
styreeni	675
isopreeni	1095
vinyylideenikloridi	770
akryylinitriili	1440

3.4 Emulsiopolymerointi

Emulsiopolymerointi kehitettiin Yhdysvalloissa toisen maailmansodan aikana tuottamaan mm. SBR:a, kun japanilaiset katkaisivat kumin tuonnin idästä. Emulsiopolymerointi on nykyään laajalti käytetty monien polymeerilajien kaupallisessa tuotannossa. Kaikki tällä prosessilla tuotettavat polymeerit muodostuvat additiopolymeroinnilla. Yleisesti emulsiopolymerointi koostuu seuraavista ainesosista: monomeerista, dispergointiaineista, emulgaatista, vesiliukoisesta initiaattorista ja mahdollisesta siirtoaineista. /5, s. 258/ Emulgaatti on hiivivetyketju, jonka toinen pää on hydrofiilinen ja toinen hydrofobinen /17/. Vesi toimii dispergointiaineena tapauksissa, joissa useimmat komponentit riippuvat emulgaatista. Vesi toimii myös lämmönsiirrossa. Monomeerejä, kuten styreeniä, akrylaatteja, metakrylaatteja, vinyylikloridia, butadieenia ja klorofeenia käytetään emulsiopolymeroinnissa vähäisen vesiliukoisuutensa takia. /5, s. 258/ Alussa emulsioliuos voidaan jakaa kolmeen eri faasiin: vedelliseen faasiin, monomeeripisaroihin sekä miselleihin /22/.

Työskentely emulsiolla on pohjimmiltaan rajattu radikaalipolymerointiin vedessä. Tämä on yksinkertaisempi toteuttaa kuin suspensiopolymerointi. Toimintaperiaatteena on hajottaa säästeliäästi vesiliukoinen monomeeri veteen ja tuoda polymerointi tälle tasolle. Emulsiopolymeroinnilla on kuitenkin joitakin keskeisiä eroavaisuuksia suspensiopolymerointiin. Tarvitaan vähintään monomeerin erit-

täin alhainen vesiliukoisuus. Erittäin hydrofobiset monomeerit, kuten stearyyliakrylaatti, eivät polymerisoidu emulsiopolymeroinnin vaatimuksilla. Monomeerin emulgointi vaatii vesiliukoisen emulgaatin läsnäoloa niin, että voi muodostua misellejä. Polymeroinnin alussa monomeeriä löytyy niin monomeripisaroina kuin miselleissä. Vesiliukoisia initiaattoreita käytetään vain muutamissa erikoistapauksissa. Initointi tapahtuu vesifaasissa. Polymeroinnissa ei esiinny monomeeripisaroita, mutta misellit turpoavat hitaasti lateksipartikkeleiksi. Polymerointiaste riippuu misellien määrästä ja siten myös emulgaattikonsentraatiosta. Lopulliset polymeeripartikkelit ovat paljon pienempiä kuin suspensiopolymeroinnissa. Osa-tekijät emulsiopolymeroinnissa koostuvat pohjimmiltaan neljästä eri osasta: vedestä (mineraaliton), monomeerista (alhainen liukeneminen veteen), vesiliukoisesta initiaattorista ja emulgaatista. /2, s. 59–60/

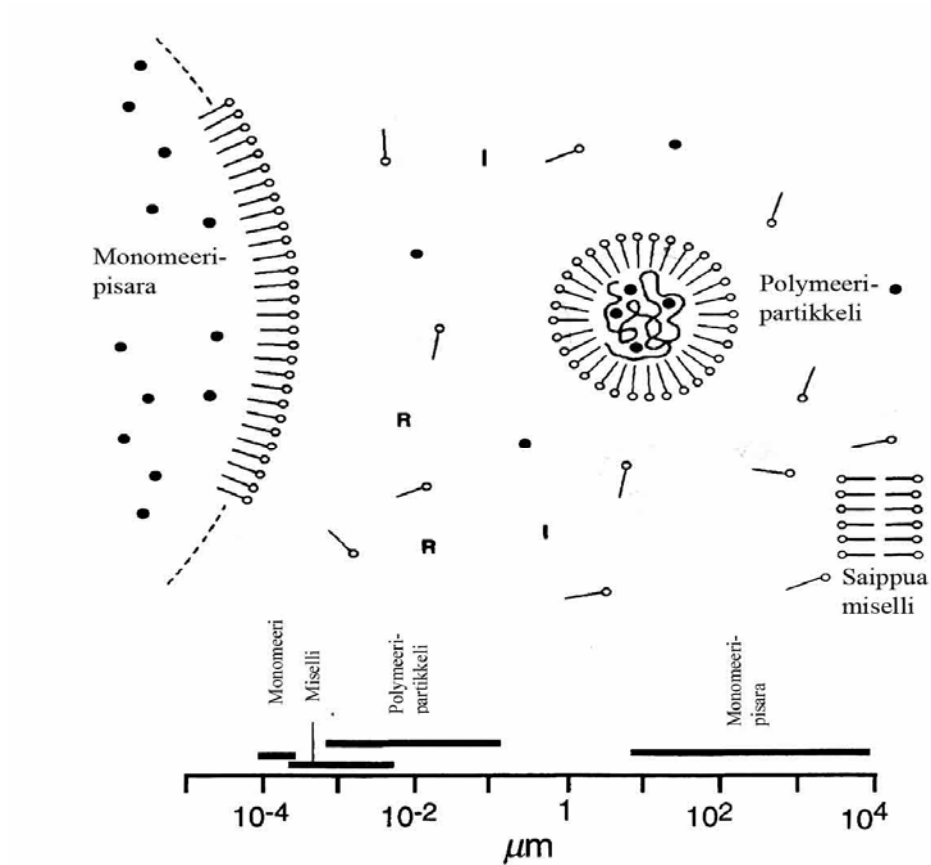
Emulsiopolymeroinnin kulkuun ja lopulliseen polymeerilateksin ominaisuuksiin vaikuttaa vahvasti emulgaatti. Emulgaattimolekyylit koostuvat hydrofobisesta ja hydrofiilisesta osasta. Sähkövarauksen mukaan hydrofiilisella osalla tehdään ero anionisen, kationisen ja ionittoman emulgaatin välillä. Esimerkkinä anionisesta emulgaatista on väkevien happojen kalium-, natrium- ja ammoniumsuolat, kationisesta kvarternaariset ammoniumsuolat ja ionittomista etyleenioksidin blokkikopolymeerit. Laimeissa vesiliuoksissa emulgaatit käyttäytyvät kuten yksittäiset molekyylit ja elektrolyytit. /2, s. 60/

Emulgaattikonsentraation kasvaessa esiintyy äkillisiä muutoksia joissakin liuoksen fysikaalisissa ominaisuuksissa, esimerkiksi pintajännityksessä, viskositeetissa, sähköisessä konduktanssissa ja osmoottisessa paineessa. Konsentraatiota, kun jokin näistä muutoksista havaitaan, kutsutaan kriittiseksi misellikonsentraatioksi. Sillä on ominaisarvo jokaiselle emulgaatille. Kriittisen misellikonsetraation alapuolella, emulgaatti liuotetaan yksittäiseen molekyyliin. Piste yläpuolella emulgaattimolekyylit järjestyvät miselleiksi, joissa hydrofobiset päät ovat kääntyneet sisään ja hydrofiiliset päät ulos kohti vesifaasia. Nämä misellit ovat halkaisijaltaan noin 3,5 nm. Monomeerien yhteenliittymisen seurauksena misellien koko kasvaa huomattavasti aina halkaisijaltaan 4,5-5 nm:in. Monomeeripisaroiden koko on kuitenkin paljon suurempi kuin misellien (halkaisija ~1 µm).

Tavallisten öljy-vesiemulsioiden vesipitoisuus on jopa nelinkertainen monomeerimäärään. /2, s. 60–61/

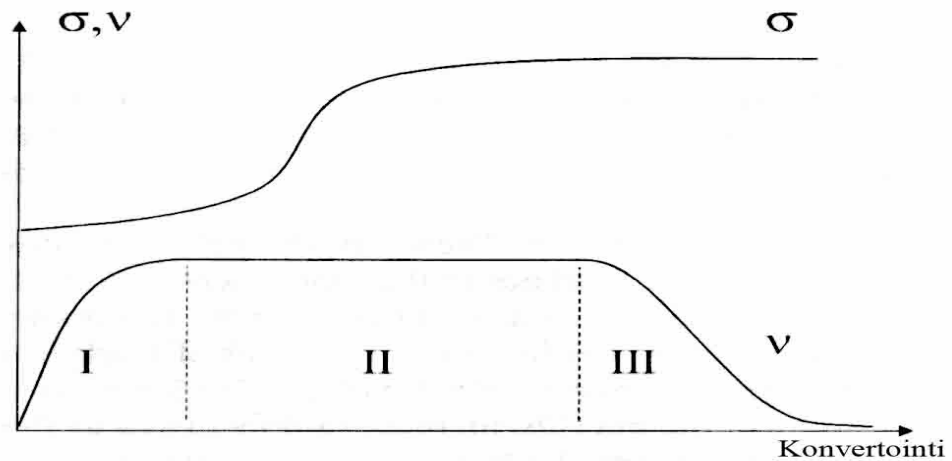
Misellit ilmaantuvat konsentraatiossa 10^{18} kpl/ml nestettä, ja jokainen miselli sisältää noin 100 monomeerimolekyyliä. Monomeeripisaroiita on vain 10^{10} kpl/ml, joten huolimatta pisaroiden koosta, miselleillä on paljon suurempi pinta-ala. Radikaalin muodostumiseksi vesifaasissa tarvitaan misellejä paljon enemmän kuin monomeeripisaroiita. Siksi polymerointi toimii käytännössä vain miselleissä. Monomeerin kuluminen miselleissä korvataan monomeeripisaroiden diffuusiolla vesifaasissa. /2, s. 61–62/

Harkin, Smithin ja Ewartin teorioiden mukaan kineettinen menettely emulsiopolymeroinnissa jaetaan kolmeen osavaiheeseen. Ensiksikin jotkut miselleistä kasvavat nopeasti kokoon, jossa polymerointi etenee ja muutetaan niin kutsutuksi lateksipartikkeleiksi. Tällöin ne sisältävät sekä monomeerejä että polymeerejä. Ne ovat silti paljon pienempiä kuin monomeeripisarot ja ovat lähtöhalkaisijaltaan noin 20–40 μm . Monomeerin käyttö korvataan yhtäjaksoisesti monomeeripisaroiden diffuusiolla vesifaasissa. Emulgaation adsorboituessa vesifaasista lateksipartikkelien pintaan, partikkelien koko kasvaa vesifaasista pintaan päin mentäessä, auttaen niitä samalla synnyttämään tasapainon. Misellit eivät kuitenkaan sisällä polymeeriä ja häviävät siksi hitaasti. Vapaan emulgaatin konsentraatio tippuu lopulta alle kriittisen misellikonsentraation ja tällöin pintajännitys kasvaa huomattavasti. Siitä eteenpäin ei käytännössä muodostu uusia lateksipartikkeleita. Emulsiopolymeroinnin ensimmäinen vaihe on täysin ohi kun 10–20 % on muuttunut. Tästä eteenpäin polymerointia tapahtuu ainoastaan lateksipartikkeleissa, joiden lukumäärä kuitenkin pysyy vakiona. Monomeeripisaroilla on kuitenkin toiminnallinen merkitys säiliössä, sillä ne kuljettavat monomeerit lateksipartikkeleille, jolloin monomeerikonsentraatio ja polymeroitumisnopeus pysyy vakiona. Toisen vaiheen aikana reaktio pysyy muuttumattomana. /2, s. 61–62/



Kuva 6 Emulsiopolymeroinnin muodostuminen ja eri partikkelikokojen vertailua, •monomeerimolekyylillä, i initiaattori ja R radikaali /7/

Kun polymerointi on saatettu siihen suuruuteen, että kaikki monomeeripisarat ovat hävinneet (konversio tällöin 60–80 %) kaikki jääneet monomeerit sijoitetaan lateksipartikkeleihin. Monomeerikonsentraatio partikkeleissa laskee, kun polymerointi jatkuu edelleen. Tässä viimeisessä vaiheessa reaktio on ensimmäisen kertaluvun reaktio. Polymeroinnin lopussa emulsion sisältämät polymeeripartikkelit kokojakaumaltaan 50–150 μm ovat suurempia kuin alkuperäiset misellit, mutta pienempiä kuin monomeeripisarat. Pintajännityksen muutokset ja polymeroitumisaste voidaan havainnollistaa kuvan 7 avulla. /2, s. 62/



Kuva 7 Reaktionopeus v ja pintajännitys σ konvernoinnin funktiona emulsiopolymeroinnissa /2/

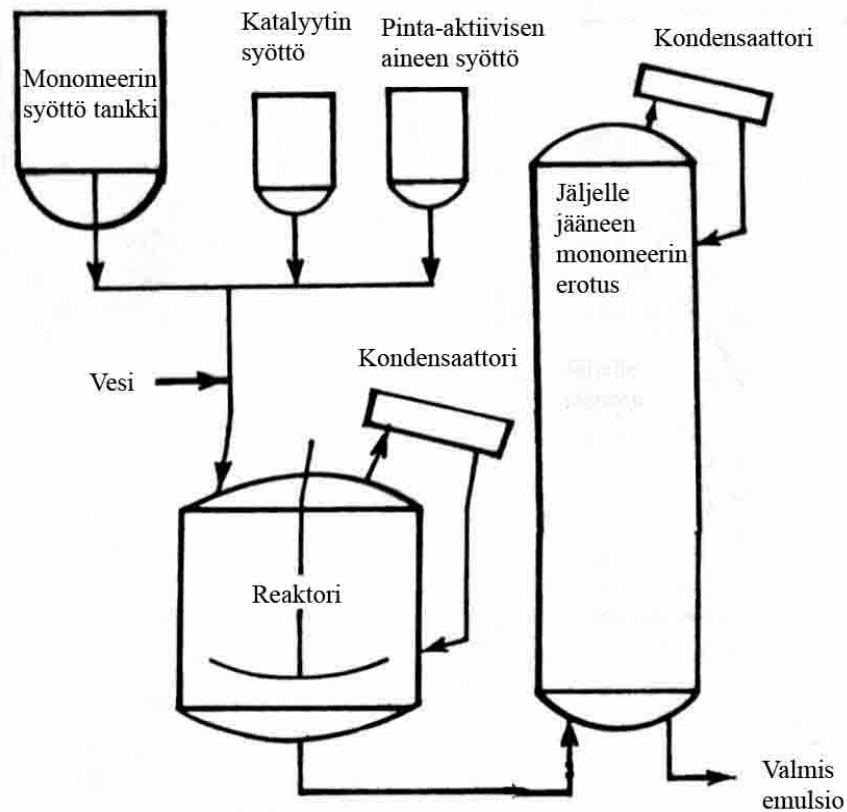
Erikoismenettely on päinvastainen emulsiopolymerointi. Tässä tapauksessa hydrofiilinen monomeeri liuotetaan veteen ja saatu liuos emugoidaan käyttämällä erityistä vesi-öljy-emulgaattia veteen sekoittumattomassa orgaanisessa nesteessä. Sitten polymerointi aloitetaan vesi- tai öljyliukoisen radikaalinkehittäjän kanssa. Saatu lateksi sisältää erittäin pieniä vedestä turvonneita polymeeripartikkeleita, jotka erotetaan öljyfaasissa. Tällöin vesipisarot sisältävät myös korkea molekyylipainoisia polymeerituotteita. Turvonneet polymeeripartikkelit voidaan koaguloida ja eristää öljyfaasista käänteisemulgaattien lisäyksellä, joka poistaa vesi-öljy-emulgaattien vaikutuksen. /2, s. 62- 63/

Emulsiopolymeroinnilla on mahdollisuus valmistaa erittäin korkea molekyylipainoisia polymeerejä korkeilla polymerointiasteilla. Tarvittavat reaktiolämpötilat ovat alhaiset ja voivat olla jopa alle 20 °C, kun redoxsystemejä käytetään initaatioon. Polymeeriemulsiot, joissa kiinteää ainetta on yli 50 %, voivat olla hyvin vakaita. Monissa tapauksissa, kuten polyvinyyliaasettaattia, käytetään suoraan maaleina, päällysteinä tai sideaineina. /2, s. 63/

Emulsiopolymerointiprosesseissa käytettävien reaktoreiden koko vaihtelee 4-15 m³:n riippuen tuotannon vaatimuksista. Reaktorit voidaan vuorata lasilla tai valmistaa ruostumattomasta teräksestä. Lasivuoratut reaktorit ovat eniten käytettyjä akryylipolymeeri-emulsioiden tuotannossa, kun taas ruostumatonta terästä käytetään

tään polyvinyyliasetaatin valmistuksessa. Reaktorit on välttämätön päällystää.

Kuvassa 8 on esimerkki emulsiopolymerointilaitteistosta. /5, s. 258/

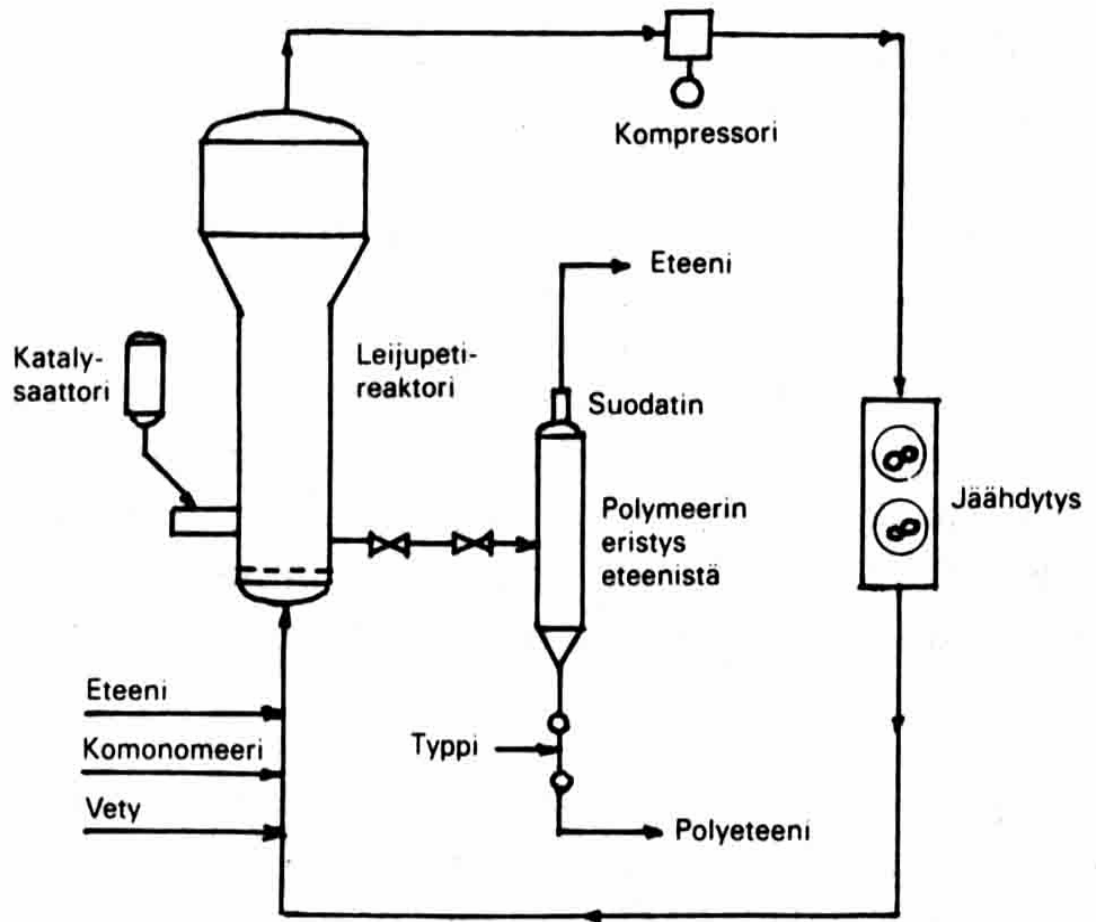


Kuva 8 Tyypillinen emulsiopolymeroinnissa käytettävä tulvimisen salliva laitteisto /5/

3.5 Kaasufaasimenetelmä

Tavallisten menetelmien lisäksi on kehitetty myös kaasun ja höyryn avulla tapahtuva polymerointi. Tämä on erityisesti tarkoitettu olefiinien, kuten eteenin, polymerointiin tarkoitettu menetelmä. /7, s. 57 / Eteenin lisäksi tällaisia ovat tetrafluorieteeni ja vinyylidikloridi /13/. Polymerointia ei itsessään esiinny kaasufaasisa, vaan monomeeri on kaasumainen. Polymeroituminen tapahtuu leijukerroksessa, jonka muodostavat hienojakoinen katalysaattori, monomeeri, kasvavat polymeerihiukkaset sekä tarpeelliset lisäaineet. /9, s.103/ Monomeeri tuodaan alipaineen avulla reaktoriin, jossa se on yhteydessä initiaattoriin. Polymeroinnin alkaessa monomerimolekyylit hajoavat kasvaviin polymeeriketjuihin. Polymeeri eristetään alkuperäisestä monomeeriliuoksesta ja pestään sekä kuivataan. /11, s. 90/

Kuvassa 9 on esitetty eteenin jatkuvatoiminen valmistusprosessi kaasufaasimene-
telmällä. Tällöin vetyä käytetään säätämään molekyylin suuruutta ja ko-
monomeeriä. Tarpeellinen kaasuvirtaus reaktorissa saadaan aikaan kiertävän ja
tuoreen eteenin avulla. Samalla pystytään poistamaan polymeroinnissa syntynyt
lämpö. /9, s. 103/ Saatu polymeeri on muodoltaan rakeista /13/.



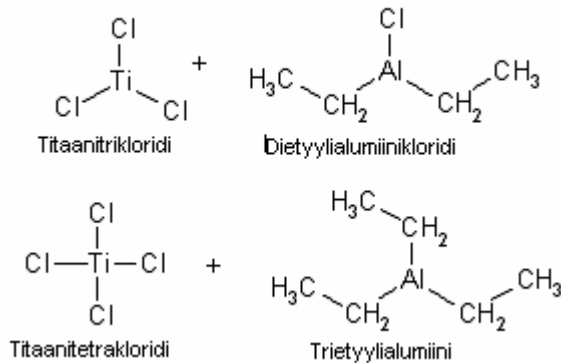
Kuva 9 Eteenin kaasufaasipolymerointi /11/

4 ZIEGLER-NATTA-KATALYSAATTORIT

Vuonna 1953 K. Ziegler löysi heterogeenisen katalyytti-alueen, mikä sallii eteenin polymeroinnin matalissa paineissa ja lämpötiloissa. Ziegler-katalyysaattorit tuotetaan antamalla alkuaineryhmissä I-III olevien metallien reagoivia ryhmiä IV-VIII siirtymäalkuaineiden kanssa. Näitä kutsutaan myös nimellä metallo-organisesti sekoitetut katalyytit. Erittäin vaikuttavia ovat reaktiot siirtoryhmien

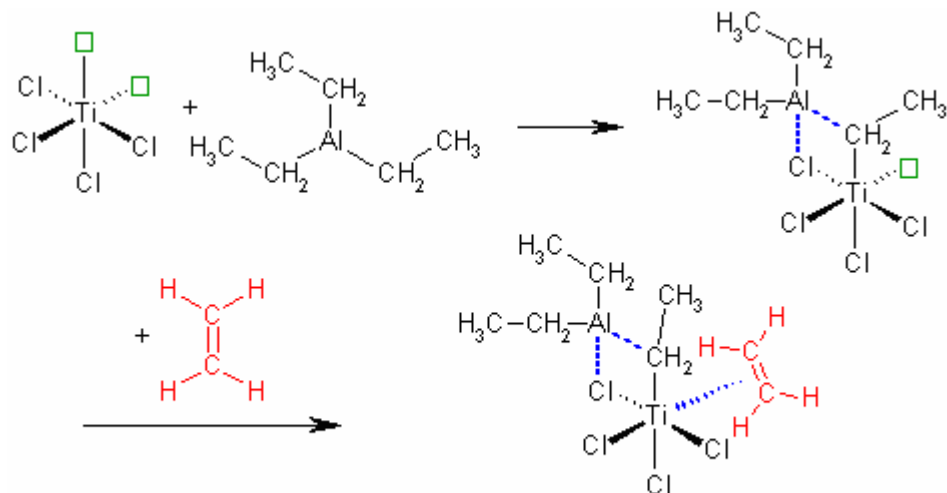
yhdisteet, kuten TiCl_4 tai TiCl_3 , alkyylialumiinin kanssa. /2, s. 216/ Kuvassa 10 nähdään katalysaattorien rakennetta.

Ziegler-Natta-katalysaattorit:



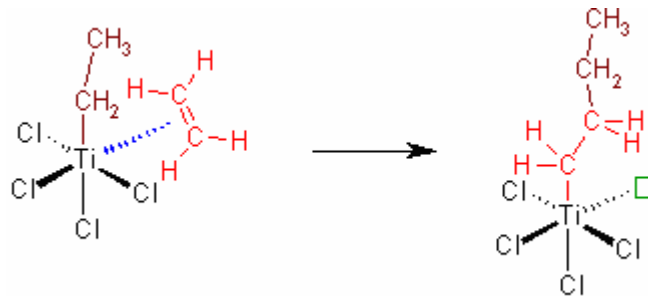
Kuva 10 Ziegler-Natta-katalysaattoreita /19/

Hiilivetyliuottimissa valmistettiin nestemäisistä titaanitetrakloridista ja alkyylialumiineista ensimmäiset menestyksellä käytetyt katalysaattorit. Titaanin pelkistyessä syntyy kiteistä titaanikloridia, jonka pinnalle adsorboituvat alkyylialumiiniyhdisteet synnyttäen siinä titaanin kanssa katalyyttisesti aktiivisia yhdisteitä. Natta huomasi titaaniklorideilla neljää eri kidemuotoa valmistustavasta riippuen. Kidemuotoina on α -, β -, γ - ja δ -muodot. Jokainen muoto, kun on käytetty alkyylialumiiniyhdistettä, antaa omanlaisensa vaikutuksensa polymeerin ominaisuuksiin. /11, s. 22/



Kuva 11 Kompleksien muodostuminen katalysaattorista, co-katalytista ja monomeeristä /19/

Katalyyttien kehitystyö voidaan jakaa kolmeen eri vaiheeseen. Ensimmäiseen vaiheeseen voidaan katsoa kuuluvaksi mainitut Zieglerin ja Nattan yhdistelmät. Toisena vaiheena pidetään yhdistelmiä, joita saadaan aktivoimalla titaanikloridiin perustuvia katalysaattoreita Lewis-emäksillä, kuten tietyillä estereillä, amiineilla tai fosfiineilla. Kuvassa 11 on havainnollistettu yhdistymistä. Tällöin parantuvat sekä polymeerisaanto että stereospesifisyys. Yhdistelmät ovat 3-5 kertaa tehokkaammat kuin alkuperäiset, mutta silti on suoritettava polymeerien pesukäsittely katalysaattorijätteiden poistamiseksi. Kolmanteen vaiheeseen katsotaan kuuluvan kantoaineen pinnalle muodostuvat katalysaattorit. Katalyyttistä tehoa parantavina kantoaineina toimivat esimerkiksi $\text{Mg}(\text{OH})\text{Cl}$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, MgCl_2 , Al_2O_3 tai SiO_2 . Titaaniyhdiste kiinnitetään tällöin ensin kantoaineelle ja polymerointiliuoksessa käsitellään saatuja partikkeleja alkyylialumiinilla ja Lewis-emäksellä. /11, s.22 /



Kuva 12 Ketjun kasvaminen /19/

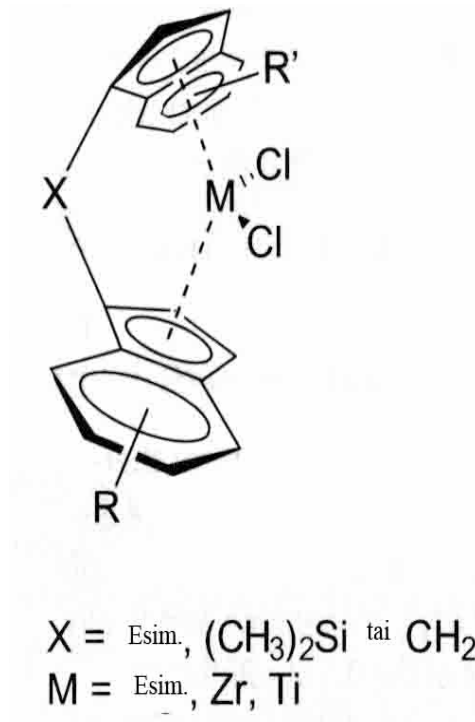
TiCl_4 :n tai TiCl_3 :n kanssa jauhettaessa magnesiumkloridia sen kiderakenteen muoto muuttuu α -muodosta δ -muodoksi. Magnesiumkloridin δ -muoto on samanlainen kuin TiCl_3 :n δ -muoto, ja tällöin TiCl_3 pääsee liittymään kiinteästi kantoaineeseen. /8, s.23/ Katalyytit ovat erittäin herkkiä ja hajoavat helposti. Polymeroinnin jatkuessa katalyyttipartikkelit hajoavat asteittain ulkopuolelta ja aktiivikeskusten lukumäärä kasvaa. Polymeeristä muodostuu moniasteinen yksittäisten katalyyttisirujen levittyä kaikkialle, kuten kuvasta 12 voidaan huomata. Aktiivikeskusten tarkkaa rakennetta ei tiedetä, joten niiden käyttäytymistä voi olla hankalakin hallita. Polymerointiolosuhteita säätämällä voidaan kuitenkin tarkemmin hallita prosessin kulkua. /1, s. 130–131/ Ziegler-Natta-katalyyttejä käytetään maailmanlaajuisesti tuotettaessa esimerkiksi PE-HD:tä, polybuteenia tai termoplastisia polyolefineja /4, s. 653/.

5 METALLOSEENIT

Vuonna 1980 Sinn ja Kaminsky tiedottivat huomattavasta etenemisestä eteenin, α -olefiinien, propeenin ja useiden muiden kaupallisesti tärkeiden monomeerien stereonäärissä homogeenisessä polymeroinnissa. Tämä uudentyyppinen koordinaatiopolymerointi käytti metalloseenikatalyytteja. Useita erilaisia siirtymämetalleja käytettiin metalloseenikatalyyttien esikäsittelyssä mukaan lukien zirkonium, hafnium ja titaani. Metalloseeniaktiivisuuden järjestys on tavallisesti $Zr > Hf > Ti$. Metalloseeneja voidaan käyttää, jotta saavutetaan kapeajakoinen molekyylijakauma polymeereissä. Eteeni oli ensimmäinen olefiini, joka valmistettiin käyttämällä metalloseenikatalyytteja. Metalloseeneja voidaan käyttää myös esimerkiksi kopolymeroitaessa eteeniä propeenin tai buteenin kanssa. Verrattuna Ziegler-Natta katalyytteihin metalloseenit ovat kalliimpia, mutta samalla määrällä katalyyttia voidaan tuottaa enemmän polymeeriä. /8, s. 242/

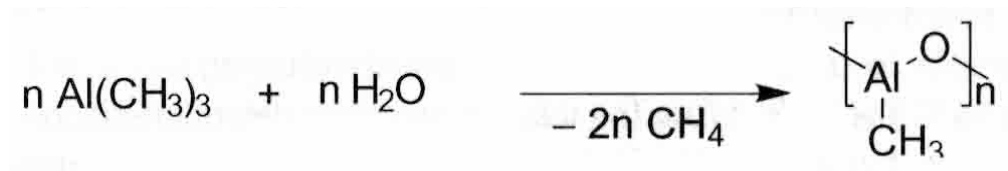
Metalloseenit muodostuvat 14. ryhmän metallien yhdistyessä syklopentadienin kanssa ja aktivoidaan metyyliialumiinioksaanin avulla. Metalloseenikatalyytit ovat kiinnostavia, koska ne liukenevat reaktioväliaineeseen ja antavat erittäin korkean aktiivisuuden. /8, s. 242/ Metalloseenit ovat peräisin kerrosmaisista π -yhdistelmistä, kuten disyklopentadienyylizirkoniumdikloriitti. Aluksi niitä käytettiin ainoastaan liukenevissa rakennelmajärjestelmissä (yhdistelmänä dietyyli-alumiinikloriitin kanssa) opeteltaessa Ziegler-Natta- polymerointia. /2, s. 228/

Pääosa Ziegler-Natta polymerointituotteista on tarkoitettu heterogeenisille katalyyteille. Hyödynnettäessä olemassa olevia laitteita metalloseeneilla voidaan saada aikaan uuden tyyppisiä yhdisteitä, joista ennen on voitu vain puhua teoreettisesti. /4, s.51–52/ Esimerkiksi on mahdollista syntetisoida isotaktista yhtä hyvin kuin syndiotaktista polypropeenä korkeassa rakennepuhtaudessa ja suuressa tuotossa. Sitä paitsi, metalloseenikatalyytit avaavat mahdollisuuden täysin uusiin homo- ja kopolymeereihin kuten esimerkiksi syklo-olefiinikopolymeerit. Yksinkertaisin metalloseenikatalyytti käsittää kaksi komponenttia. Ensimmäisenä on π -yhdiste (todellinen metalloseeni), että voidaan kasvattaa ryhmä X ja siksi voi tulla kiraali, kuten kuvasta 13 pystytään toteamaan. /2, s. 228/ Kiraalilla tarkoitetaan molekyylä, joka ei omista symmetrisesti vaihtuvaa keskiviivaa /10, s. 89/.



Kuva 13 Metalloseenien avulla muodostunut kiraali /2/

Toisena komponenttina on erityinen alumiiniumorgaanisyndista, metyyliialumiinioksaani (MAO), jota valmistetaan trimetyyli-alumiinin osittaisella hydrolyysillä ja jolloin saadaan aikaan suoria kuin rengasmaisia rakenteita molekyyliissä. Reaktiossa poistetaan metaania, kuten kuvan 14 reaktiokaavasta voidaan huomata. /2, s. 228/



Kuva 14 Trimetyyli-alumiinin hydrolyysi /2/

Metalloseenien ja co-katalyyttien sekoitus on liukeneva. Seoksen aktiivinen keskus on kiraali. Tällöin syntyy vain yhdenlaisia monomeerisidoksia. Tämä johtaa suureen aktiivisuuteen, molekyyli-painoon ja kapeaan molekyyli-painojakaumaan ja saadaan aikaan kolmiulotteinen rakenne. / 2, s. 228–229 /Ensimmäiset kaupalliset metalloseenipolymeerit tuotettiin vuonna 1991 ja ne valloittivat nopeasti polyolefiinimarkkinat. Joidenkin metalloseenikatalyyttipolymeerien parannetut ominaisuudet avaavat uusia mahdollisuuksia perinteiselle käytölle termoplasteissa. /7, s. 51/

Metalloseenikatalyyttejä käytetään co-katalyyttien kanssa (tavallisesti MAO) metyyliialumiinioksidioligomeerien sekoituksissa. MAO muodostetaan hallitulla trimetyyliialumiinin hydrolyysillä. Metalloseenikatalyyttien katalyyttinen aktiivisuus on suoraan verrannollinen alumiinioksaanin oligomerisointiasteeseen. Muita Lewis-hapon co-katalyyttejä voidaan käyttää polymeroidessa substituenttipitoisia ryhmiä, kuten metyylimetakrylaattia. /7, s. 51/

Ziegler-Natta- ja metalloseenikatalyyteillä on useita eri reagoivia kohtia, mutta aktiivisuudeltaan ne ovat erilaiset. Ziegler-Natta-katalyyteillä valmistetuilla polymeereillä on leveä molekyylipainojakauma ja epätasainen kopolymerien jakautuminen. Metalloseenikatalyyteillä valmistetuilla polymeereillä molekyylipainojakauma on kapea ja kopolymerijakauma on tasainen. /1, s. 131/

6 POLYMEROINTIPROSESSIEN VERTAILUA

6.1 Polymerointireaktioiden eroja

Taulukossa 3. on vertailu keskenään polyadditiota ja – kondensaatiota. Erilaiset polymerointireaktiot vaativat eri lähtökohdat, mutta kuitenkin lopputulos voi joissain tapauksissa olla sama.

Taulukko 3. Polymerointitapojen vertailua /2/

Polyadditio	Polykondensaatio
Reaktion aloittaminen vaatii initiaattorin tai katalyytin.	Suoritetaan usein ilman katalyyttia.
Ainoastaan varautuneet monomeerit voivat liittyä uusiksi monomeerimolekyyleiksi ketjuskasvussa.	Sekä monomeeri- että polymeerimolekyylit voivat reagoida sopivien funktionaalisten ryhmien kanssa.
Alussa energian tarve suurempi kuin prosessin lopussa.	Aktivoimisenergia lähes sama jokaisella reaktiotasolla.
Monomeerikonsentraatio pienenee reaktion kuluessa.	Monomeerimolekyylit häviävät nopeasti. Yli 99 % monomeereista reagoi, kun polymeroitumisaste on 10.
Makromolekyylit muodostuvat reaktion alussa.	Monomeerit muuttuvat oligomeereiksi (polymeeri, jossa on yleensä noin kymmenen monomeeriä peräkkäin), vasta reaktion lopussa muodostuvat polymeerit.
Polymeerien molekyylipaino muuttuu vähän reaktion kuluessa.	Molekyylipaino kasvaa tasaisesti koko reaktion ajan. Tarvitaan pitkät reaktioajat, jotta saavutetaan korkeat molekyylipainot.

6.2 Polymerointiprosessien välisiä eroja

Vertailtaessa polymerointiprosessien hyviä ja huonoja puolia keskenään, pystytään paremmin havainnollistamaan niiden soveltuvuutta tiettyjen polymeerien valmistuksessa. Taulukoon 3. on koottu massa-, liuos-, emulsio- ja suspensiopolymeroinnin tunnusmerkkejä sekä etuja ja haittoja.

Massapolymeroinnin etuna on valmiin tuotteen puhtaus. Puhtauden saavuttaminen saattaa aiheuttaa isoja ongelmia liuos- ja suspensiopolymeroinnissa. Massapolymeroinnin huonona puolena esiintyvät reagoimattomat monomeerit, joita on vaikea poistaa lopullisesta tuotteesta. Tämä johtuu siitä, että pinta-alan suhde tilavuuteen on varsin matala. /1, s. 201/ Tätä ongelmaa ei esiinny emulsiopolymeroinnissa.

Liuospolymeroinnissa lämmönhallinnan helppous perustuu liuottimen sisältämään lisälämpökapasiteettiin ja matalaan viskositeettiin. Liuospolymeroinnin tyypillinen ongelma kuitenkin on jäljelle jääneen liuottimen tai reagoimattomien

monomeerien poistaminen. Tämä vaikuttaa myös tuotteen puhtaustasoon. /1, s. 202/

Emulsiopolymerointi on pitkälti riippuvainen lämmönhallinnasta, sillä pienetkin muutokset aiheuttavat viskositeettiin muutoksia. Veden ominaislämpö ja lämmönjohtokyky ovat korkeampia käytetyillä orgaanisilla liuottimilla, mikä hankaloittaa entisestään lämmönhallintaa. Emulsiopolymeroinnissa ongelmana on kaasutumien muodostuminen, joka estää huokoisten partikkelien polymeroitumisen. /1, s. 202/

Suspensiopolymerointi on pohjimmiltaan massapolymerointia, joka suoritetaan pisarakoossa. Epävakaan suspension johdosta lämmönhallinta on mutkikasta. Sekoittaminen nousee tällöin merkittävään asemaan. Prosessin kuluessa saattaa ilmetä äkillistä reaktionopeuden kasvua, jolloin myös lämmöntuotanto kasvaa. Tällaista äkillistä lämmön nousua ei esiinny liuos- ja emulsiopolymeroinnissa. Lämmönsiirto on kuitenkin helpompaa kuin massapolymeroinnissa, sillä kiinteän faasin viskositeetti ei muutu reaktion kuluessa. Monomeerien talteenotto vastaa emulsiopolymerointia. Talteenotto on helppoa ja tavallisesti johtaa matalampaan epäpuhtaustasoon kuin emulsiopolymeroinnissa. /1, s. 202/

Jokaisella tavalla on sekä hyvät että huonot puolensa, ja niillä kaikilla on oma käyttötarkoituksensa. Polymerointitapaa valitessa tuleekin ottaa huomioon polymeroitavan tuotteen vaatimukset.

Taulukko 4. Tärkeimpien polymerointiprosessien vertailua /5 ja 18/

Polymerointiprosessi	Tunnusmerkkejä	Etuja	Haittoja
Massa	Ainoastaan monomeeri tarvitaan. Monomeeri toimii liuottimena polymeerille.	Tuote erittäin puhdasta, vaikka esiintyisi pientä kontaminaatiota. Polymeroinnilla on suuri saanto.	Eksotermisyys vaikeuttaa lämmönhallintaa. Korkea viskositeetti ja kuumat pisteet hankaloittavat halutun tuotteen muodostusta. Reagoimattomien monomeerien esiintyminen ja niiden poisto hankalaa. Tuotteella on myös laaja molekyylipainojakauma.
Liuos	Liuos sekoittuu monomeeriin. Polymeeri on liukeneva.	Prosessilla on helppo lämpötilan ja molekyylipainojen hallinta. Saatu polymeeriliuos on suoraan käyttökelpoista.	Liutin poistettava, jos ei ole inertti liuos. Liutinjaukko on poistettava. Matala saanto ja reaktioasteen aleneminen ongelma. Ei soveltu tuottamaan kuivaa ja puhdasta polymeeriä.
Emulsio	Monomeeri ja polymeeri ovat liukenamattomia veteen, initiaattori liukenee veteen. Emulgaattia tarvitaan tasapainottamaan polymerointivaiheita.	Kaikki monomeerit reagoivat prosessissa. Lateksi suoraan käytettävissä. Lämmöllisesti helppo hallittava. Alhainen viskositeetti, ja mahdollista korkea polymeroitumisaste. Molekyylipainojakauma on kapea.	Pinta-aktiivisten aineiden läsnäolo saattaa olla syy vesierkkyyteen, joka alentaa saantoa. Vaikeaa ja kallista, jos halutaan kiinteää polymeerituotetta. Polymeerin puhtauden saanti vaikeaa johtuen muiden komponenttien kontaminaatiosta.
Suspensio	Monomeeri ja polymeeri ovat liukenaemattomia veteen, mutta initiaattori on liukeneva monomeeriin.	Lämmönsiirto ja hallinta on verrattain helppoa. Polymeeri saadaan muodossa, josta sitä on kätevä ja helppo käsitellä. Saatu polymeerisuspensio tai -rakeet ovat suoraan käytettävissä.	Pitää ylläpitää pisaroiden stabilisuutta. Tarvittava jatkuvatoimisuus on hankalaa. Ongelmana myös mahdolliset kontaminaatiot stabilisaattorin absorpoituessa partikkelien pinnalle.

7 POHDINTAA TULEVAISUUDESTA

Tarkasteltaessa polymeerien kulutusta huomataan sen räjähdysmäinen kasvu. Suurin osa tuotettavista polymeereistä on synteettisiä, jolloin niiden merkittävin raaka-aine on öljy. Polymeerituotannolle suurin haaste on uhkaava öljypula. Kehittämällä uusia tekniikoita ja parantamalla jo olemassa olevia, voidaan taata polymeerien tuotannon jatkuvan pitkälle tulevaisuuteen.

Tulevaisuuden haasteisiin on pystytty jo osittain vastaamaan mm. metalloseenien avulla. Vaikka niiden käyttö on kallista, niin tekniikan kehittyessä ja laitteiden yleistyessä, polymeerien prosessointi näiden avulla tulee halpenemaan. On tietenkin otettava huomioon, etteivät ne sovellu kaikkien polymeerien prosessointiin. Kehittämällä vanhoja olemassa olevia prosesseja voidaan saavuttaa parempia tuloksia huomattavasti pienemmällä raaka-aineen ja energian kulutuksilla. Tällöin pystytään pitämään tuotteiden hintaa kohtuullisena.

Polymeerejä prosessoidessa ollaan tekemisissä erittäin myrkyllistenkin aineiden kanssa. Tällöin yhdeksi tärkeäksi tekijäksi muodostuu työturvallisuus. Tämä tulee huomioida käyttämällä asianmukaisia laitteita ja suojaruustusta, sekä kouluttamalla osaavaa työvoimaa, jotta minimoidaan riskit työympäristössä. Samalla pitää pyrkiä kehittämään prosesseja ympäristölle ystävällisemmiksi ja vähentämään haitallisen aineiden määrää.

LÄHDELUETTELO

Painetut lähteet

- 1 Archer, Lynden A. – Cohen, Claude – Ober, Christopher – Rodriguez, Ferninand, Principles of Polymer Systems. 5. painos. Taylor & Francis Books, Inc. Yhdysvallat 2003. 760 s.
- 2 Braun, Dietrich – Cherdron, Harald – Rehahn, Matthias – Ritter, Helmut – Voit, Brigitte, Polymer Synthesis: Theory and Practice. 4.painos. Springer-Verlag. Heidelberg 2005. 385 s.
- 3 Chang, Raymond, Chemistry. 4. painos. McGraw-Hill, Inc. Yhdysvallat 1991.1063 s.
- 4 Cotton, Albert F. – Gaus Paul L. - Wilkinson Geoffrey, Basic Inorganic Chemistry. 2.painos. John Wiley & Sons. Yhdysvallat 1987. 708 s.
- 5 Ebewele, Robert O., Polymer Science and Technology. CRC Press LLC. Yhdysvallat 2000. 483 s.
- 6 Fessenden Ralph J. – Fessenden Joan S., Organic Chemistry. 4. painos. Brooks/Cole Publishing Company. Yhdysvallat 1990. 708 s.
- 7 Friend, Joel R., Polymer Science and Technology. 2. painos. Prentice Hall Professional Tehnical Reference, Pearson Education Inc. Yhdysvallat 2003. 582 s.
- 8 Gupta, Rakesh K. - Kumar, Anil, Fundamentals of Polymer Engineering. Marcel Dekker, Inc. Yhdysvallat 2003. 693 s.
- 9 Seppälä, Jukka, Polymeeritekniologian perusteet. 1. painos. Otatieto Oy. Helsinki 1997. 267 s.
- 10 Sharp, D.W.A, Dictionary of Chemistry. 2.painos. Penguin Books. Lontoo 1990. 434 s.
- 11 Tammela, Viljo, Polymeeritiedejä muovitekniologia. Otakustantamo. Helsinki 1990. 431 s.

Painamattomat lähteet

- 12 Hanhi, Raija, Polymeerikemia. Kurssimateriaali. Tampereen ammattikorkeakoulu. Kemianteeniikan osasto. Tampere 2005.

Sähköiset lähteet

- 13 Encyclopedia Britannica. [www-sivu]. [viitattu 9.10.2005] Saatavissa: <http://www.britannica.com/eb>
- 14 Etälukio. Opetushallitus. [www-sivu]. [viitattu 15.9.2005] Saatavissa: <http://www.oph.fi/etalukio/opiskelumoduulit/kemia/kemia2/polymeri.html>
- 15 Fen Bilimlen Enstitüsü. [www-sivu]. [viitattu 9.10.2005] Saatavissa: <http://www.fbe.itu.edu.tr/polymer/lab/Exp4.dot>
- 16 Icett's. [www-sivu]. [viitattu 6.11.2005] Saatavissa: <http://www.icett.or.jp./techinfo.nsf>
- 17 Ottawa.ca. [www-sivu]. [viitattu 29.9.2005] Saatavissa: <http://www.genie.u.ottawa.ca/~dube/emulpoly.htm>
- 18 Polymer Science Learning Center. [www-sivu]. [viitattu 9.10.2005] Saatavissa: <http://www.pslc.ws/mactest/emulsion.htm>
- 19 Sonstige Polymerisationsreaktionen. [www-sivu]. [viitattu 2.2.2006] Saatavissa: <http://www.chemie.fu-berlin.de/chemistry/kunststoffe/polysons.htm>
- 20 Tutkintotyöohje. [sähköinen dokumentti]. Tampereen ammattikorkeakoulun intranet. [viitattu 15.9.2005] Saatavissa: <https://intra.tpu.fi/intra/alasivut/tm/data/documents/tutkintotyö/index.htm>
- 21 TKK, Kemianteekniikan osasto. [www-sivu]. [viitattu 10.12.2005] Saatavissa: <http://www.kemia.tkk.fi/fi/abi/polyt>
- 22 University of Missouri-Rolla. [www-sivu]. [viitattu 30.11.2005] Saatavissa: <http://web.umr.edu/~wlf/Synthesis/emulsion.html>