

Способы проведения полимеризации

- Полимеризация в массе (блоке)
- Полимеризация в растворе
- Суспензионная (бисерная) полимеризация
- Эмульсионная полимеризация
- Полимеризация в газовой фазе
- Полимеризация в твердой фазе

Полимеризация в массе

**Мономер- жидкость, инициатор и агент передачи цепи
растворяется в мономере**

Преимущества

- Минимальное количество компонентов;
- отсутствие стадии выделения полимера из реакционной смеси;
- позволяет получить полимеры с высокой степенью чистоты;
- единственный способ получения оптического органического стекла;
- минимальное загрязнение окружающей среды.

Полимеризация в массе

Недостатки

- Сложность отведения тепла при глубокой степени превращения;
- тепловые флуктуации приводят к образованию широкого ММР;
- локальные флуктуации температуры приводят к деструкции;
- локальное испарение мономера и образование дефектов (раковин).

Применение

используют при радикальной полимеризации метилметакрилата и стирола, также полимеризуют винилхлорид для получения поливинилхлоридных смол.

Полимеризация в растворе

**Мономер, инициатор и агент передачи цепи
растворяют в инертном растворителе**

Преимущества

- Процесс происходит с равномерным отводом тепла;
- возможность варьировать концентрацию мономера в растворе;
- возможность варьирования температуры в широких пределах;
- возможность получать высоковязкие полимеры;
- возможность получения олигомеров с реакционноспособными концевыми группами;
- возможность получения лаков – концентрированных растворов полимеров.

Полимеризация в растворе

Недостатки

- Необходимость отделения растворителя и сушки полимера;
- необходимость регенерации растворителя;
- значительные энергозатраты;
- существует конечная вероятность передачи цепи на растворитель, что затрудняет получение очень высокомолекулярных продуктов.

Применение

используют при радикальной полимеризации акрилонитрила и катионной полимеризации изобутилена.

Суспензионная (бисерная) полимеризация

Мономер диспергируют в воде в виде мелких капелек, мономер должен быть водонерастворимый.

Преимущества

- Эффективное теплоотведение из реакционной системы;
- контроль за длиной кинетических цепей (неширокое молекулярно-массовое распределение);
- легкость отделение от воды;
- простота переработки готового продукта.

Суспензионная (бисерная) полимеризация

Недостатки

- Основная проблема – необходимость сохранения системы в дисперсном состоянии;
- необходимость применения стабилизаторов суспензий – ПВС или тонкодисперсные минеральные порошки;
- необходимость регенерации растворителя, очистки сточных вод;
- необходимость извлечения из полимера остатков стабилизатора.

Применение

используют для получения полистирольных гранул (из которых получают пенополистирол), полистирол-дивинил бензольных гранул (для изготовления ионообменных смол) и гранул поливинилацетата (используемых для дальнейшего превращения в поливиниловый спирт).

Эмульсионная (латексная) полимеризация

**Мономер диспергируют в водной фазе в виде
однородной эмульсии**

Преимущества

- Высокая скорость полимеризации;
- небольшое изменение вязкости;
- легкость регулирования теплопереноса;
- использование воды в качестве растворителя;
- возможно получать высокомолекулярные соединения с узким значением ММР;
- возможно регулирования ММ соотношением мономер/ПАВ/вода
- возможно использовать полученные эмульсии полимеров для производства изделий методом смачивания.

Эмульсионная (латексная) полимеризация

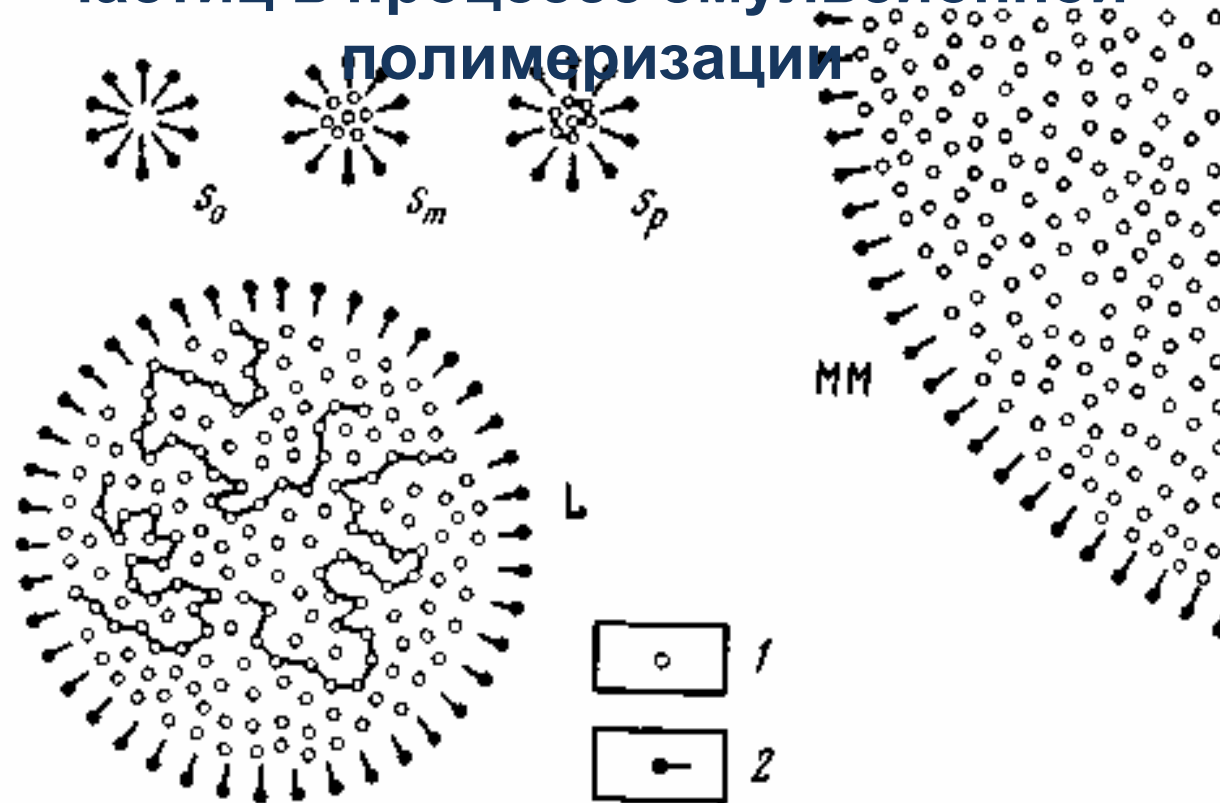
Недостатки

- Необходимость использования дополнительных веществ (ПАВ, эмульгаторы и т.д.);
- очистка большого количества сточных вод;
- для выделения полимера из эмульсии необходим коагулянт;

Применение

проводят полимеризацию винилхлорида, бутадиена, хлоропрена, винилацетата, акрилатов и метакрилатов

Схематическое представление различных частиц в процессе эмульсионной полимеризации



S_0 - пустая мицелла; S_m - мицелла с растущей цепью; S_p - мицелла с растущими цепями; L - латексная частица с мономером и полимерными цепями; MM - капля мономера.

1 - молекула мономера или мономерное звено в цепи макромолекулы;

2 - молекула ПАВ

Полимеризация в газовой фазе

**Используется, если мономер характеризуется
низкой критической температурой кипения**

Преимущества

- Нет необходимости применять растворители;
- возможно эффективно применять фото- и радиоинициирование.

Недостатки

- Необходимость применения высокого давления ($\sim 10^8$ Па);
- очень плохой отвод тепла;
- изменение кинетики полимеризации при появлении твердой фазы.

Полимеризация в газовой фазе

Свойства конечных продуктов, таких, как средние молекулярные массы, молекулярно-массовое распределение, молекулярная структура и химическая однородность, значительно зависят от следующих факторов:

- эффективность теплоотвода при полимеризации;
- одинакового времени пребывания реагентов в зоне реакции;
- эффективности перемешивания, обеспечивающего однородный температурный профиль и равномерное распределение реагентов в реакционной системе.

Применение

проводят полимеризацию этилена, тетрафторэтилена, п-ксилола и др.

Полимеризация в твердой фазе

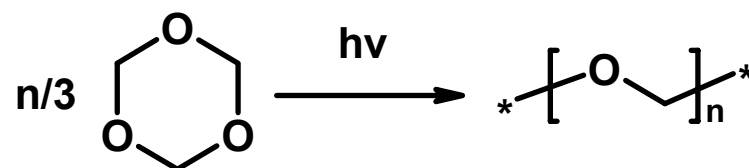
Полимеризация мономеров, находящихся в кристаллическом или стеклообразном

СОСТОЯНИИ

При этом молекулы мономера жестко фиксированы в пространстве и подвижность их крайне ограничена, что определяет особенности кинетики процесса и структуру возникающих макромолекул.

Используется фото- и радиоиницирование

Синтез полиформальдегида



Фотополимеризация производных диацетилена:

