

**Тема: Способы проведения
полимеризации и поликонденсации**

Способы проведения полимеризации

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

Способы проведения полимеризации

Полимеризация в массе

Мономер жидкий, инициатор и агент передачи цепи растворяются в мономере

Преимущества

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

Способы проведения полимеризации

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 для полимеризации винилхлорид – для получения поливинилхлоридных смол.

Способы проведения полимеризации

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.

Способы проведения полимеризации

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.

Способы проведения полимеризации

Суспензионная полимеризация

Мономер диспергируют в воде в виде мелких капелек, мономер должен быть водонесрастворимый

Преимущества

- эффективное теплоотведение из реакционной системы;
- контроль за длиной кинетических цепей (узкое ММР);
- легкость отделения от воды;
- простота переработки готового продукта.

Способы проведения полимеризации

Суспензионная полимеризация

Недостатки

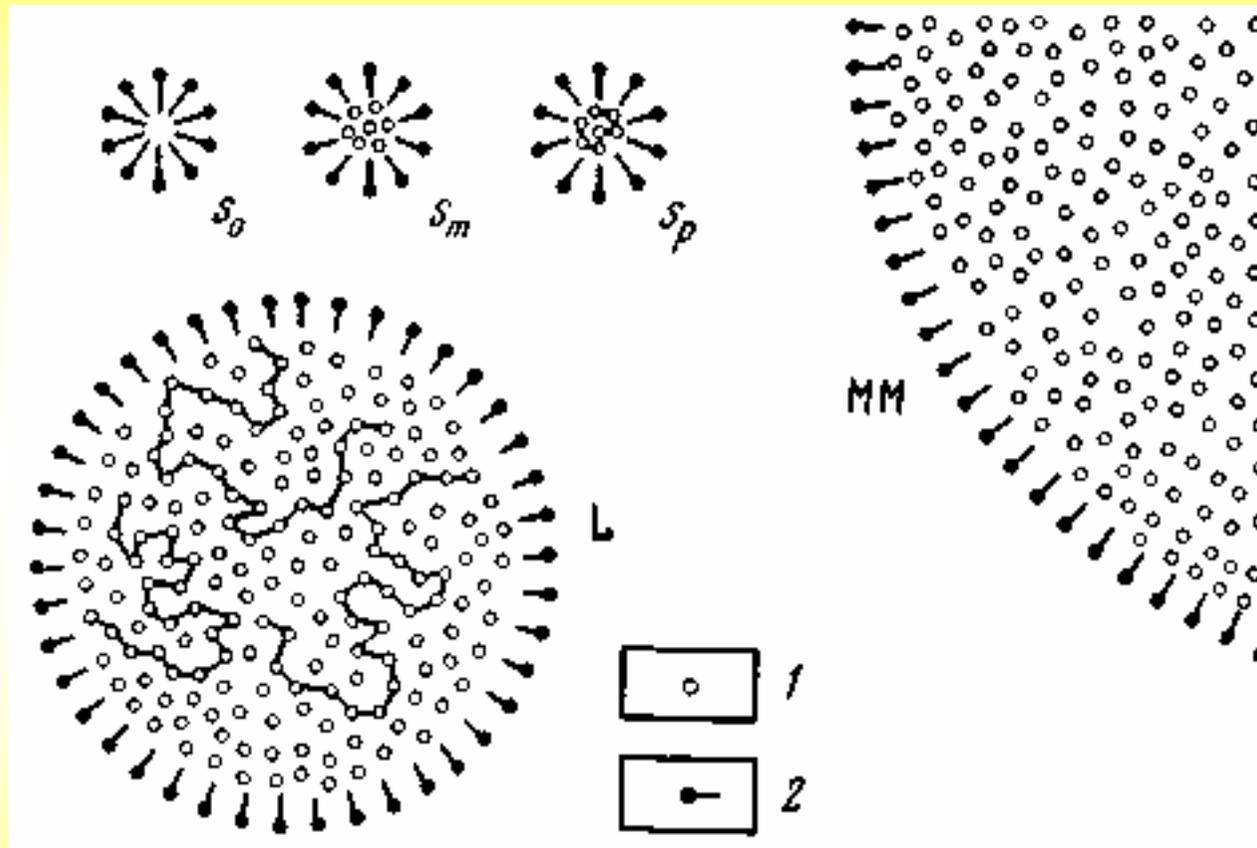
- основная проблема – необходимость сохранения системы в дисперсном состоянии;
- необходимость применения стабилизаторов суспензий – ПВС или тонкодисперсные минеральные порошки;
- необходимость регенерации растворителя, очистки сточных вод;
- необходимость извлечения из полимера остатков стабилизатора.

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).

Способы проведения полимеризации

Эмульсионная полимеризация



S_0 - пустая мицелла; S_m - мицелла с мономером; S_p - мицелла, содержащая растущую цепь;
L - латексная частица с мономером и полимерными цепями; MM – капля мономера.

1 - молекула мономера или мономерное звено в цепи макромолекулы;

2 - молекула ПАВ

Способы проведения полимеризации

Эмульсионная 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.

Способы проведения полимеризации

Эмульсионная 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

Способы проведения полимеризации

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.

Способы проведения полимеризации

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

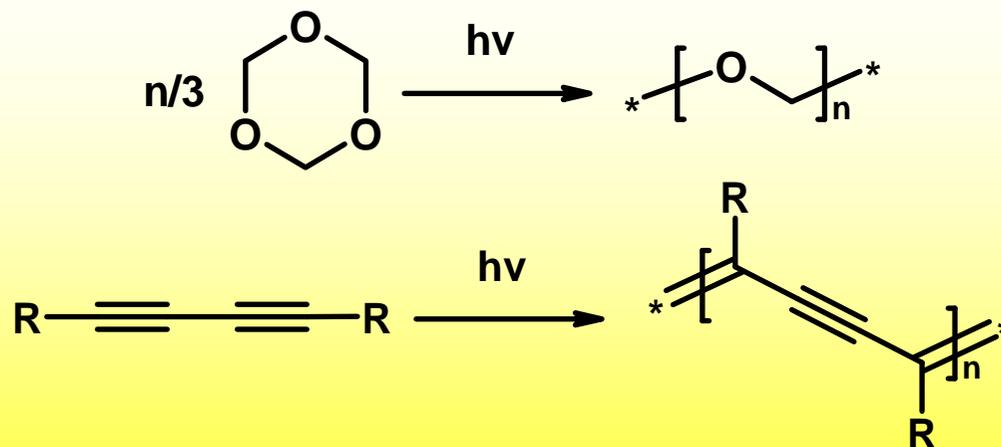
Проводят полимеризацию этилена, тетрафторэтилена, *n*-ксилола и др.

Способы проведения полимеризации

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. Используются в основном с фото- или радиоиницированием.



Способы проведения поликонденсации

- Поликонденсация в массе (расплаве);
- Поликонденсация в твердой фазе;
- Поликонденсация в растворе;
- Поликонденсация в эмульсии (суспензии);
- Поликонденсация в двухфазной системе;
- Поликонденсация в газовой фазе.

Способы проведения поликонденсации

Поликонденсация в расплаве

Преимущества

- возможность применения малореакционноспособных мономеров;
- максимально полезное использование объема реактора;
- сравнительная простота технологической схемы;
- возможность непосредственного использования полученных полимеров без стадии выделения.
- высокие выход и степень чистоты образующегося полимера.

Недостатки

- резкое повышение вязкости среды на конечных стадиях процесса;
- трудность извлечения низкомолекулярных продуктов;
- проведение процесса при высокой температуре;
- необходимость использования термически устойчивых мономеров.

Способы проведения поликонденсации

Поликонденсация в растворе

Преимущества

- возможность проведения процесса при невысокой температуре;
- хорошая теплопередача;
- возможность связывания низкомолекулярного продукта растворителем;
- возможность получения полимеров с высокой ММ.

Недостатки

- Возможность взаимодействия растворителя с реагентами;
- уменьшение эффективного объема реактора;
- необходимость дополнительных стадий выделения полимера;
- необходимость регенерации растворителя.

Способы проведения поликонденсации

Поликонденсация в эмульсии

Преимущества

- возможность проведения процесса при невысокой температуре;
- позволяет получить полимеры с высокой ММ и узким ММР;
- хорошая теплопередача.

Недостатки

- необходимость применения стабилизатором и эмульгаторов;
- уменьшение эффективного объема реактора;
- дополнительная стадия выделения полимера;
- регенерация растворителя, очистка сточных вод.

Способы проведения поликонденсации

Поликонденсация в двухфазной системе

Преимущества

- возможность проведения процесса при невысокой температуре;
- возможность получения полимеров с высокой ММ;
- высокая скорость поликонденсации;
- нивелируется влияние нестехиометричности мономеров на ММ и ММР;
- возможность применения воздуха в качестве одной из фаз;
- возможность проведения процесса при атмосферном давлении

Недостатки

- необходимость применения как минимум двух растворителей;
- тяжело регулировать ММ и ММР;
- регенерации растворителя.

Способы проведения поликонденсации

Поликонденсация в твердой фазе

Преимущества

- возможность получения полимера во время формирования изделия;
- проведение процесса при невысокой температуре;
- отсутствие растворителя;
- степень полимеризации мало зависит от соблюдения стехиометрии;
- возможность получения полимеров с высокой ММ;
- возможность проведения процесса при атмосферном давлении.

Недостатки

- медленные диффузионные процессы замедляют реакцию на первых стадиях;
- большая длительность процесса (100 и более часов);
- невысокие выходы продукта.

ВСЁ!