

**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 жидккий, 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 кационной полимеризации изобутилена.

# **Способы проведения полимеризации**

## **Суспензионная полимеризация**

*Мономер диспергируют в воде в виде мелких капелек, мономер должен быть водонес растворимый*

### **Преимущества**

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

# **Способы проведения полимеризации**

## **Суспензионная полимеризация**

### **Недостатки**

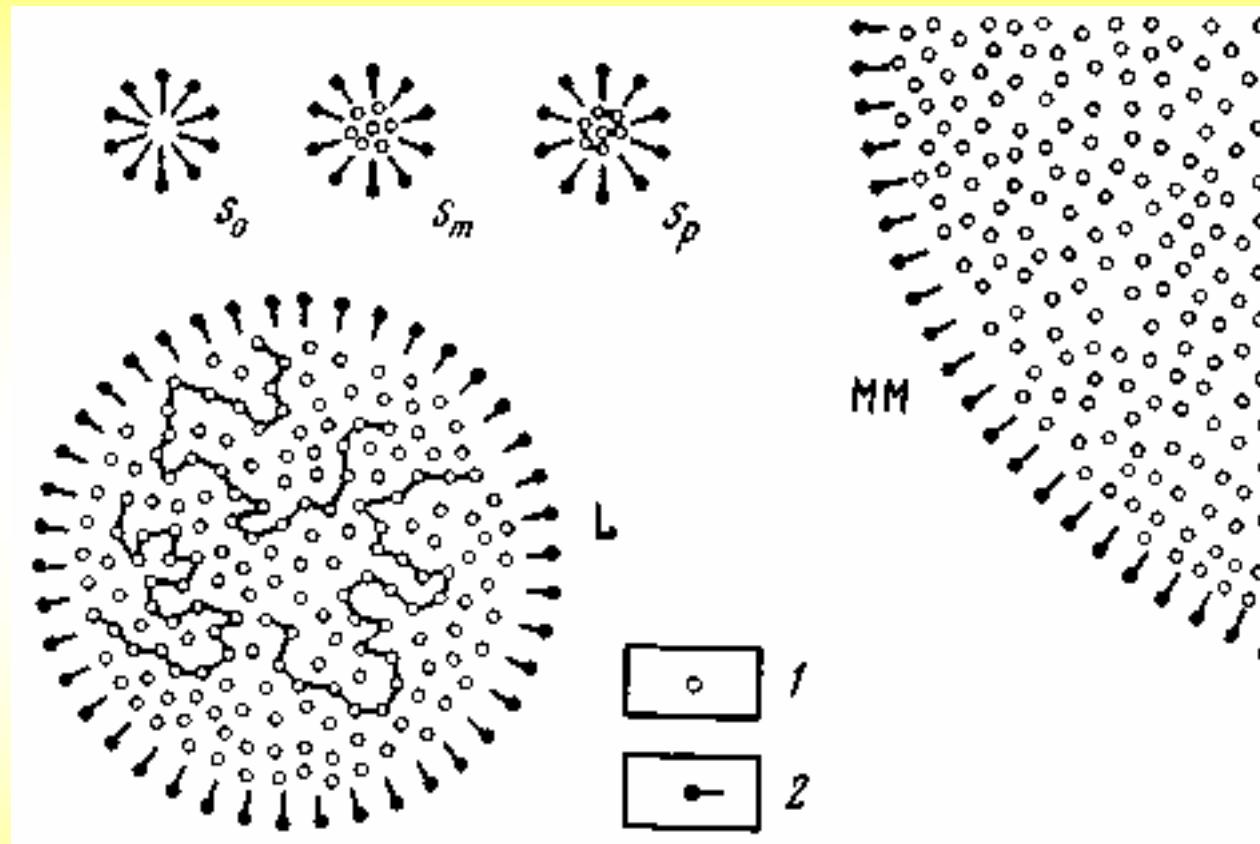
- основная проблема – необходимость сохранения системы в дисперсном состоянии;
- необходимость применения стабилизаторов суспензий – ПВС или тонкодисперсные минеральные порошки;
- необходимость регенерации растворителя, очистки сточных вод;
- необходимость извлечения из полимера остатков стабилизатора.

### **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 использование 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**

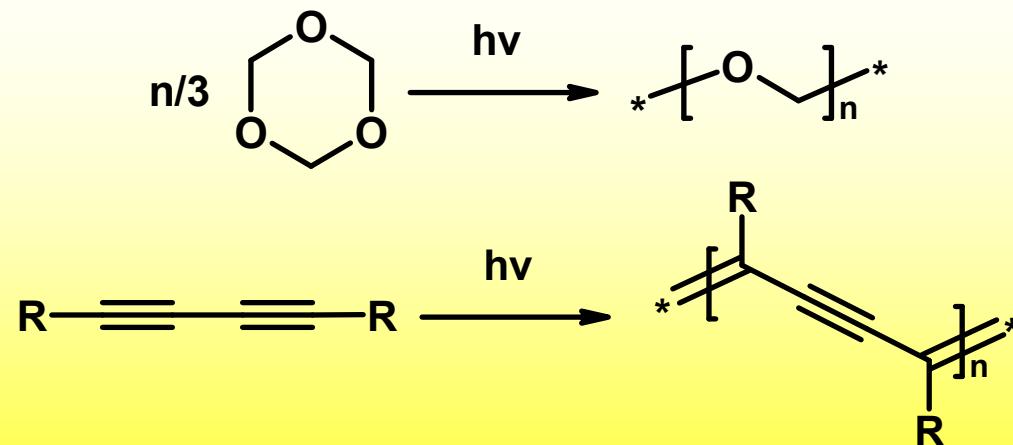
Проводят полимеризацию этилена, тетрафторэтилена, *n*-ксилола и др.

# **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 радиоинициированием.



# **Способы проведения поликонденсации**

- Поликонденсация в массе (расплаве);
- Поликонденсация в твердой фазе;
- Поликонденсация в растворе;
- Поликонденсация в эмульсии (сuspензии);
- 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 проведение процесса при атмосферном давлении

### **Недостатки**

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

# **Способы проведения поликонденсации**

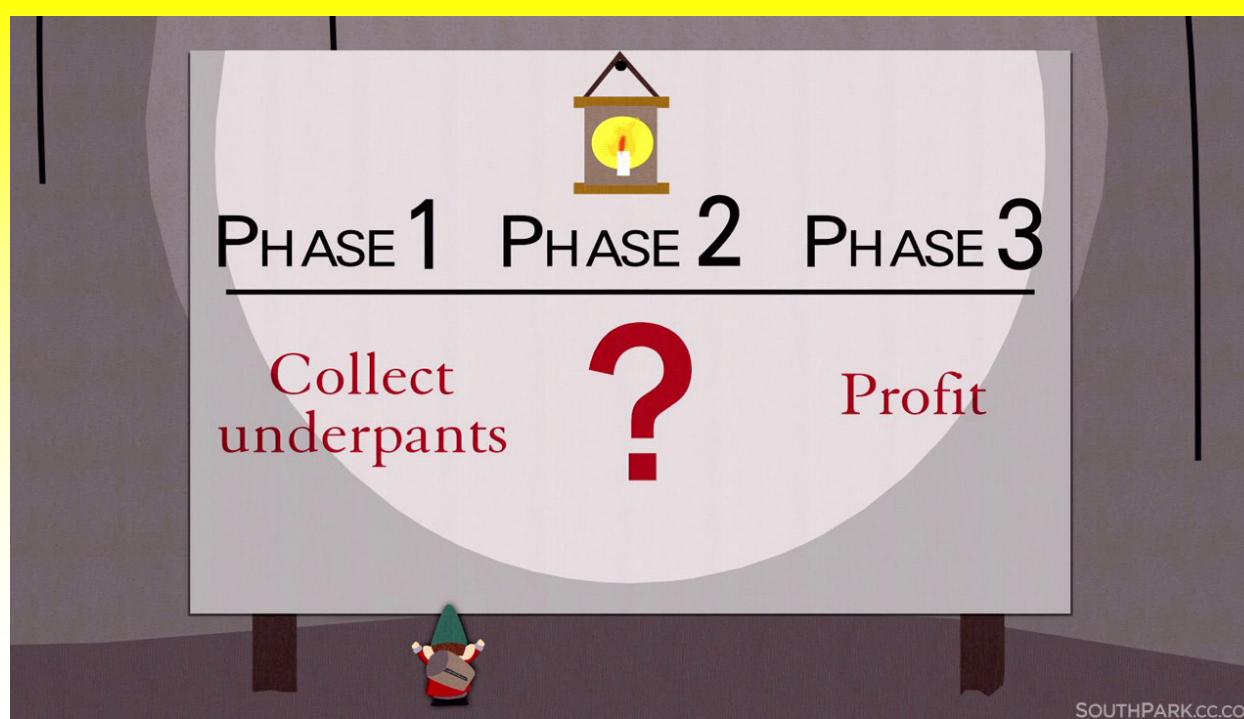
## **Поликонденсация в твердой фазе**

### **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.



- 1) Полимераналогичные превращения
- 2) ????????
- 3) PROFIT Зачет