

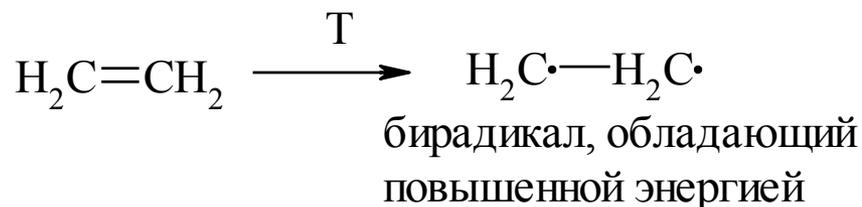
Способы проведения полимеризации

Способы инициирования реакций полимеризации

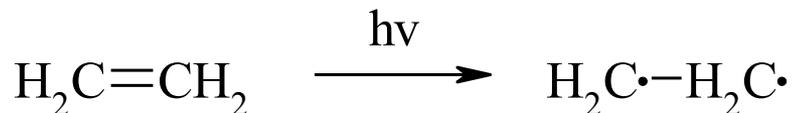
Радикальная полимеризация

Способы получения свободных радикалов:

А) Нагревание или термическая активация:



Б) Радикальное возбуждение (фотохимическое инициирование):



В) Введение специальных инициаторов таких, как перекисные соединения, гидроперекиси, азосоединения и др.

Например, перекись бензола легко распадается на два радикала:



Механизм реакции можно представить как следующий:

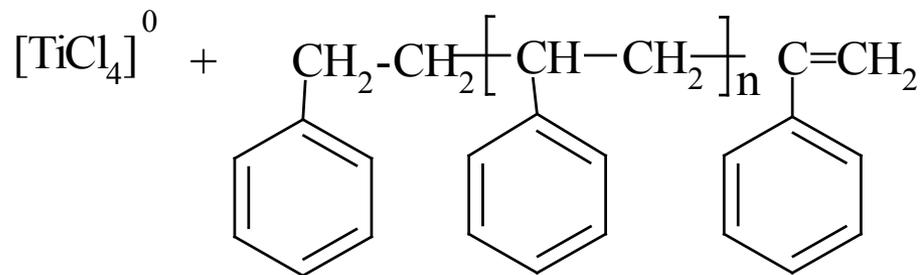
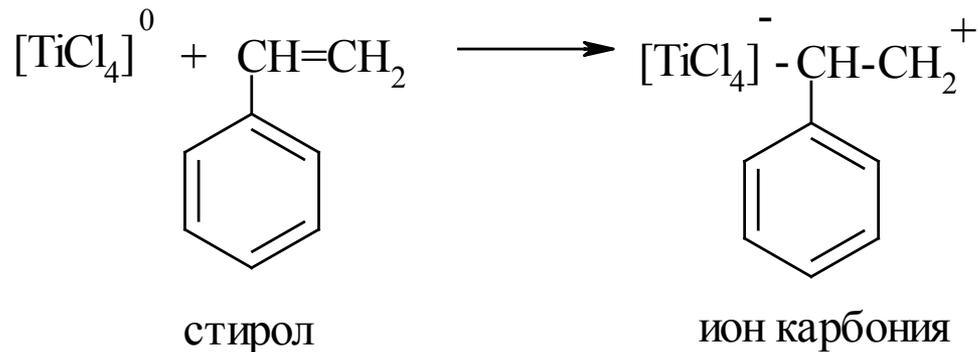


Ионная полимеризация

катионная

анионная

Например:



Координационная полимеризация

активным центром является комплексное соединение

Способы проведения полимеризации

1. Полимеризация в массе (блочная полимеризация)- мономер-жидкость, инициатор и агент передачи цепи растворяется в мономере

Достоинства

- *простота* реализации процесса;
- *чистота* получаемого продукта, не требующего дальнейшей переработки, отделения и очистки

Недостатки

- *вязкость* реакционной системы увеличивается, что постепенно затрудняет ее перемешивание и в конечном итоге приводит к продукту с очень широким молекулярно-массовым распределением;
- *автоускорение* или *гель-эффект*

Применение

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

2. Полимеризация в растворе - мономер, инициатор и агент передачи цепи растворяют в инертном растворителе

Достоинства

- облегчает контроль за ростом вязкости;
- обеспечивает лучший перенос тепла.

Недостатки

- существует конечная вероятность передачи цепи на растворитель, что затрудняет получение очень высокомолекулярных продуктов;
- образующийся полимер необходимо отделять от растворителя.

Применение

используют при радикальной полимеризации акрилонитрила и катионной полимеризации изобутилена.

3. Суспензионная полимеризация (гранульная) - мономер диспергируют в воде в виде мелких капелек, мономер должен быть водонесрастворимый.

Достоинства

- контроль за длиной кинетических цепей (неширокое молекулярно-массовое распределение);
- эффективным перенос тепла;
- легкость отделение от воды;
- простота переработки готового продукта.

Недостатки

- ограниченность использования.

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).

4. Эмульсионная полимеризация - мономер диспергируют в водной фазе в виде однородной эмульсии.

Достоинства

- небольшое изменение вязкости;
- легкость регулировать теплопереносом ;
- достаточно высокие скорости реакции. ;
- простота переработки готового продукта.

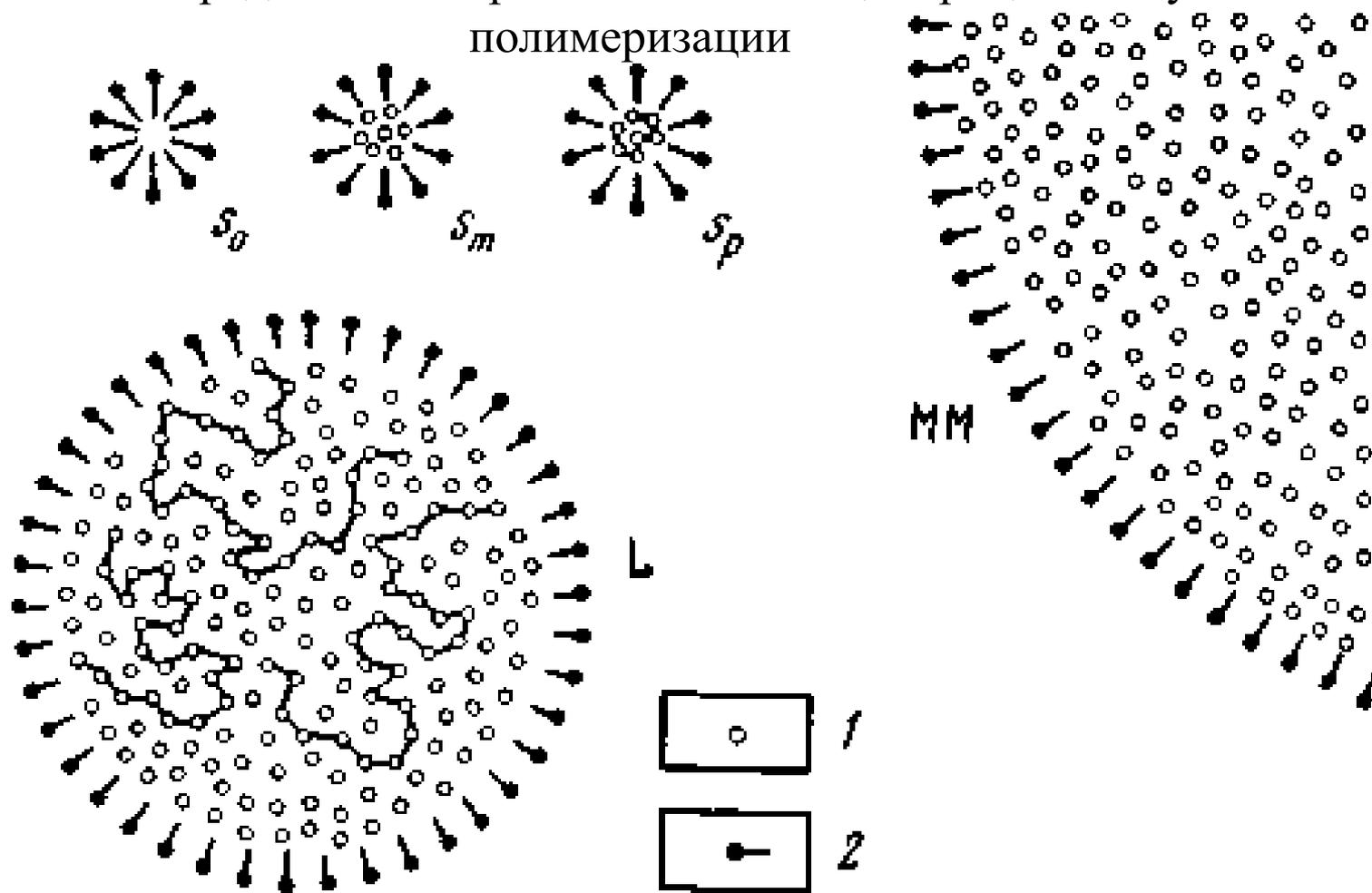
Недостатки

- необходимость использования дополнительных веществ (ПАВ, эмульгаторы и т.д.);

Применение

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

Схематическое представление различных частиц в процессе эмульсионной полимеризации



S_0 - пустая молекула; 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

В зависимости от растворимости и соотношения мономер/эмульгатор-вода полимеризация может протекать преимущественно в одном либо параллельно в нескольких из следующих мест:

- а) в растворенном в воде мономере;
- б) на границе раздела вода - мономерная капля;
- в) внутри мономерных капель;
- г) в поверхностном слое мицелл;
- д) в углеводородной фазе мицелл;
- е) на поверхности полимерных частиц;
- ж) внутри набухших частиц.

8. СПОСОБЫ ПРОВЕДЕНИЯ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ

1. *Поликонденсация в расплаве* – один из мономеров представляет собой твердое вещество и не разлагается при плавлении

Достоинствами метода является возможность получения высокомолекулярного полимера с достаточно высокой скоростью и в отсутствии растворителя.

Недостатком метода является необходимость получения расплава полимера, что затруднительно или невозможно для высокоплавких полимеров.

Применение

производят полиэтилентерефталат из диметилового эфира терефталевой кислоты и этиленгликоля, полиамид (найлон-6,6)

2. Поликонденсация в растворе - исходные вещества растворяют в подходящем инертном растворителе.

Достоинства

реакцию можно проводить при невысоких температурах, при которых тепло- и массоперенос осуществлять проще, чем при поликонденсации в расплаве

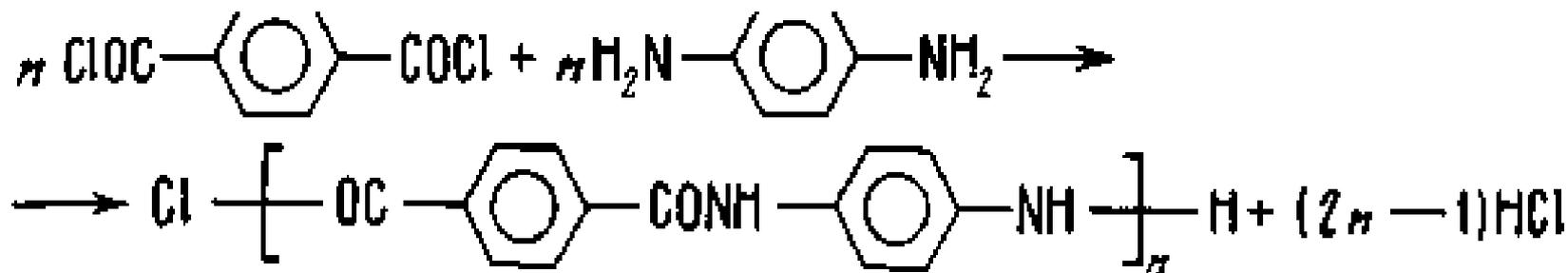
Недостатки

меньшие скорости реакции, большая вероятность образования циклических продуктов и трудность удаления низкомолекулярных продуктов реакции

Применение

получают большинство жидких полиэфирных смол на основе гликолей и ненасыщенных дикарбоновых кислот

3. *Поликонденсация на границе раздела фаз* - реакция протекает на границе раздела двух несмешивающихся фаз- водной и органической.



К *достоинствам* метода можно отнести получение высокоплавких полимеров и отсутствие необходимости соблюдения стехиометрических соотношений продуктов.

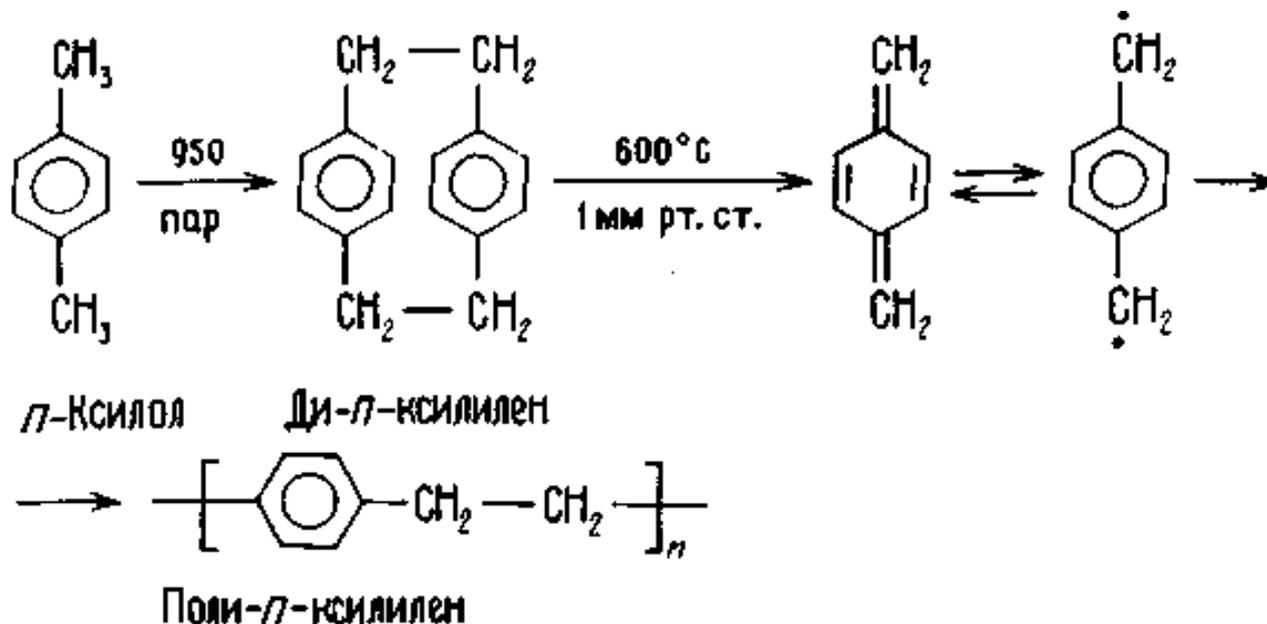
К *недостаткам* относится невысокая чистота получаемых продуктов и неоднородность получаемых полимеров.

Газофазная полимеризация олефиновых мономеров используется очень редко. Основной недостаток этого способа - очень плохой отвод тепла.

Можно привести два варианта газофазной полимеризации:

- впрыскивание катализатора (обычно циглеровского типа) в газообразный мономер;
- впрыскивание газообразного мономера в псевдосжиженный слой катализатора.

Например, полимеризация *n*-ксилола:



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

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