

3. *Полимеризация в эмульсии* (эмульсионная полимеризация) – один из распространенных промышленных способов получения полимеров, осуществляемый в среде с высокоразвитой поверхностью раздела между несмешивающимися фазами, одна из которых содержит мономер. Инициаторами эмульсионной полимеризации, вообще говоря, могут служить как ионы, так и радикалы.

При проведении эмульсионной полимеризации в качестве дисперсионной среды чаще всего используют воду. В таком случае мономер, нерастворимый или плохо растворимый в воде, вводят в количестве 30-60 об.%. Для стабилизации эмульсии используют поверхностно-активные вещества ПАВ (олеаты, пальмитаты, лаураты щелочных металлов, натриевые соли ароматических и высокомолекулярных жирных сульфокислот и др.). При достаточно высоких концентрациях ПАВ в водных растворах образуются мицеллы эмульгатора. Мономер частично растворяется в мицеллах, а частично остается в системе в виде достаточно крупных капель (диаметр порядка  $10^{-4}$  см), стабилизированных эмульгатором. Число мицелл в системе примерно в  $10^8$  раз больше числа капель мономера. Полимеризацию обычно инициируют водорастворимыми низкотемпературными окислительно-восстановительными инициаторами.

Полимеризация начинается в мицеллах, которые вскоре превращаются в латексные частицы полимера коллоидных размеров, окруженные слоем эмульгатора. При этом на начальных стадиях процесса происходит как увеличение числа, так и рост размеров латексных частиц. В дальнейшем, после исчерпания мицеллярного эмульгатора новые частицы не образуются, а имеющиеся увеличиваются в размере за счет диффузии мономера из капель. Полимеризация завершается после израсходования капель мономера. В каплях мономера полимеризация практически не происходит, так как инициатор растворим лишь в водной фазе, а вероятность столкновения инициирующего радикала с каплей гораздо меньше, чем с мицеллой. Важно подчеркнуть, что мицеллы, а затем и образующиеся из них латексные частицы служат эффективными ловушками для радикалов. Обратный выход макрорадикалов из частиц в водную среду невозможен в виду нерастворимости полимера в воде (выйти из частицы могут лишь низкомолекулярные радикалы, образующиеся в частицах за счет реакции передачи цепи). Такой механизм изолирования радикалов, являющийся специфическим для эмульсионной полимеризации, позволяет значительно повысить концентрацию радикалов роста по сравнению с гомогенными процессами при равных скоростях инициирования вследствие невозможности взаимного обрыва радикалов из разных латексных частиц. Это обстоятельство открывает возможность получения полимеров с высокими молекулярными массами при скоростях реакции, значительно превышающих скорости при гомогенной полимеризации. К преимуществам данного метода следует отнести также легкость

теплоотвода. Недостатки метода в основном связаны с дополнительными затратами на очистку конечного продукта от эмульгатора.

Эмульсионная полимеризация широко используется для получения полимеров на основе сопряженных диенов: бутадиена и изопрена и др. Этим способом полимеризуют также винилацетат, винилхлорид, акрилаты, метакрилаты и их смеси.

4. *Полимеризацию в суспензии*, так называемую «гранульную полимеризацию», проводят, диспергируя мономер, в виде капель размером порядка  $10^{-5}$ – $10^{-1}$  см в нерастворяющей или плохо растворяющей среде (обычно в воде). Капли стабилизируют водорастворимыми полимерами (поливиниловый спирт, желатин), а также твердыми гидрофильными порошками (тальк, глина, окись магния). В отличие от эмульсионной полимеризации, при суспензионной полимеризации используют радикальные инициаторы, растворимые в мономере. Поэтому полимеризацию в каждой капле можно рассматривать как микроблочную полимеризацию со всеми ее закономерностями. Полимер образуется в виде мелких гранул, пригодных для дальнейшей переработки в изделия. Недостаток суспензионной полимеризации, как и в случае эмульсионной полимеризации, - необходимость отмывания полимера от стабилизатора суспензии. Полимеризацию в суспензии используют для синтеза поливинилхлорида, полистирола, полиметилметакрилата, поливинилацетата и других полимеров.