

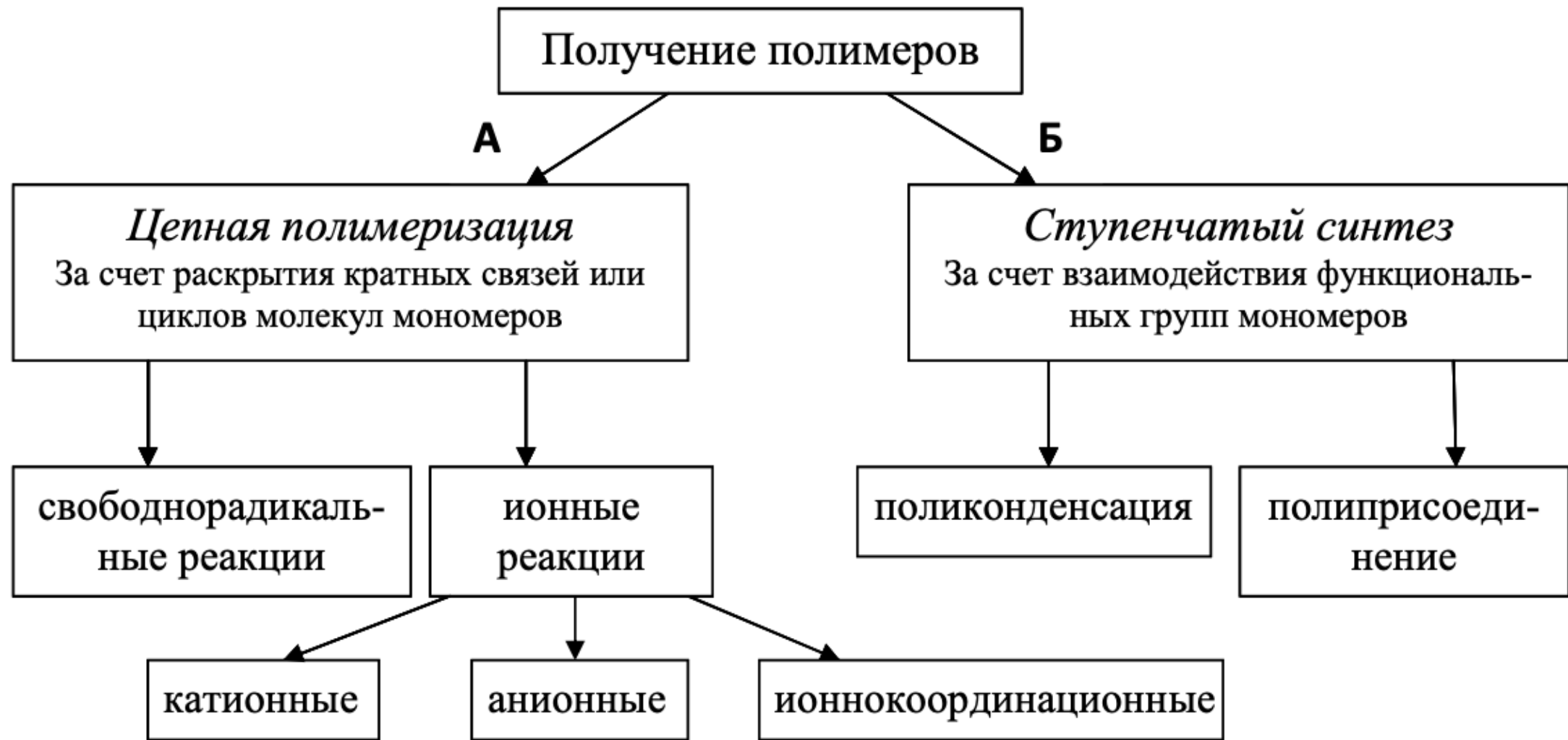
СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ
ПОЛИМЕРОВ.
РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ.

Лекция 3

Процессы получения высокомолекулярных соединений (ВМС), как правило, состоят из двух этапов:

- получение мономера;
- превращение мономера в полимер.

Сырьем для производства мономеров является **нефть, попутные и природные газы**, дающие наиболее чистые соединения. Несколько меньшее значение имеют **продукты сухой перегонки каменного угля и некоторых других видов твердого топлива.**



Цепными называются такие реакции, в которых образование активных частиц (активных центров) приводит к тому, что каждая из них вызывает цепь последующих реакций, поэтому, как всякая цепная реакция, полимеризация состоит из трех элементарных реакций (инициирования, роста и обрыва цепи)

I. Инициирование и начало роста цепи.



II. Рост цепи заключается в очень быстром и последовательном присоединении большого числа молекул мономера к активному центру, в результате образуется макрочастица в соответствии со схемой:



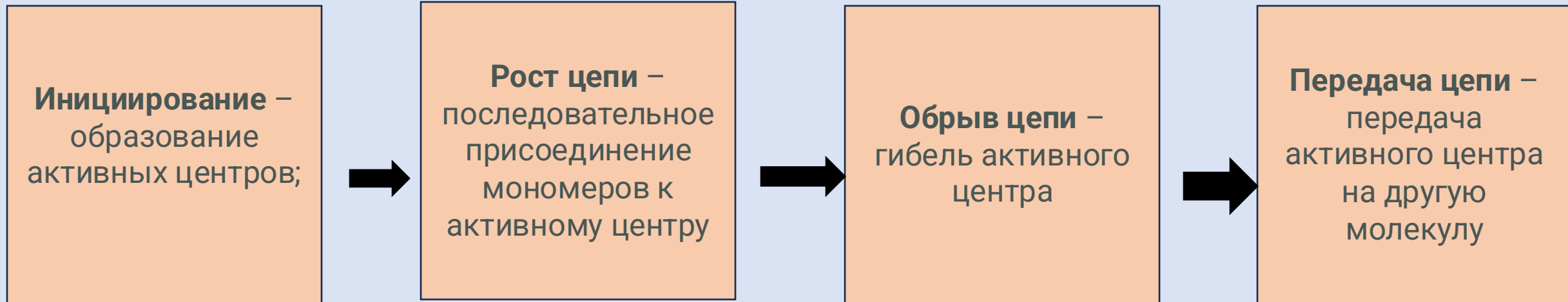
III. Обрыв цепи происходит вследствие дезактивации активных центров, в результате чего рост данной молекулы прекращается.



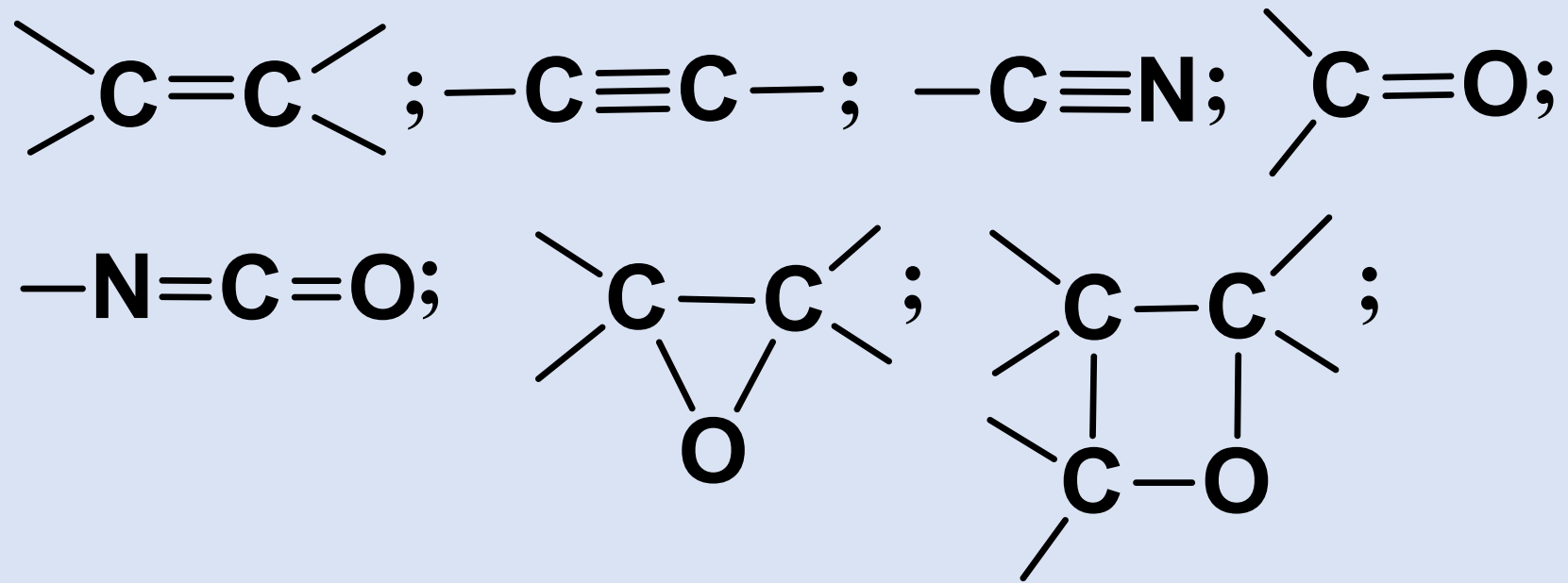
Радикальная полимеризация

Радикальная полимеризация – процесс последовательного присоединения молекул мономера к активному центру (радикалы), находящемуся на конце цепи.

Основные стадии цепной реакции:



Мономеры для радикальной полимеризации



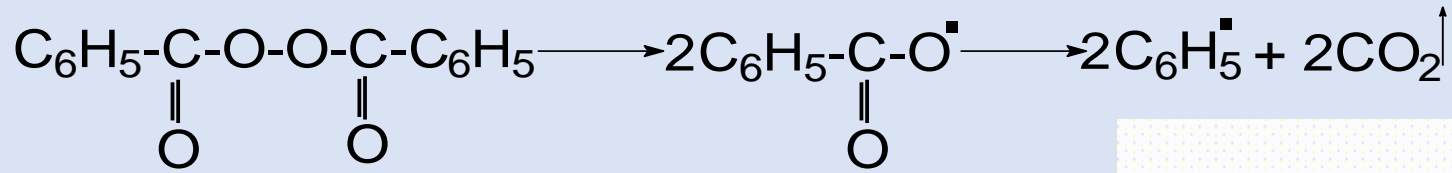
Инициирование – это реакция, в результате которой возникает радикал. Возникновение свободного радикала всегда связано с затратой значительного количества энергии, которое должно быть сообщено молекуле.

В зависимости от способа образования радикалов, начинающих реакцию цепь, различают:

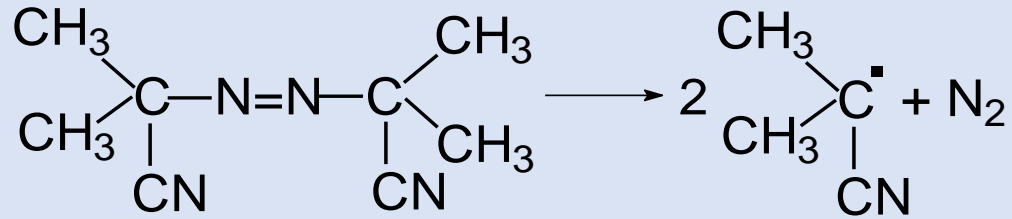
- чисто термическое инициирование;
- фотохимическое;
- радиационное;
- механохимическое;
- химическое (под действием специально добавленных веществ – инициаторов).

Химическое иницирование

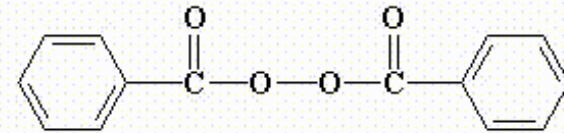
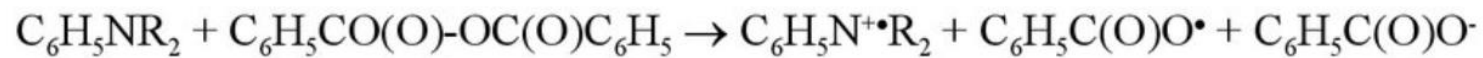
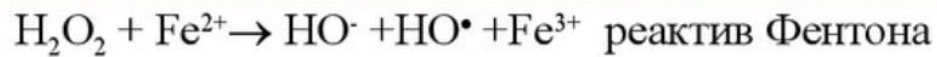
ПЕРЕКИСЬ БЕНЗОИЛА



ДАК



СОЛИ МЕТАЛЛОВ ПЕРЕМЕНОЙ ВАЛЕНТНОСТИ (ОВР)



I Иницирование

1 этап

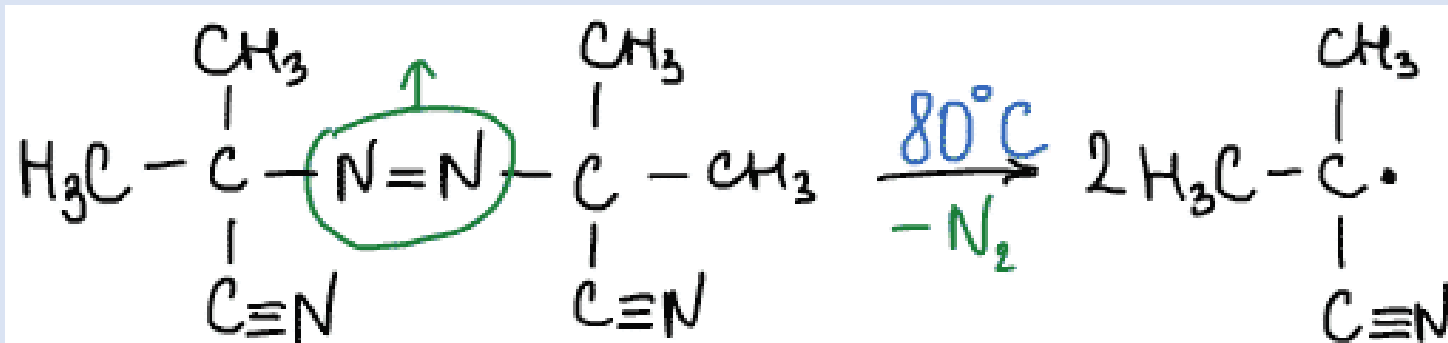


Схема:



Радикал
инициатора

2 этап

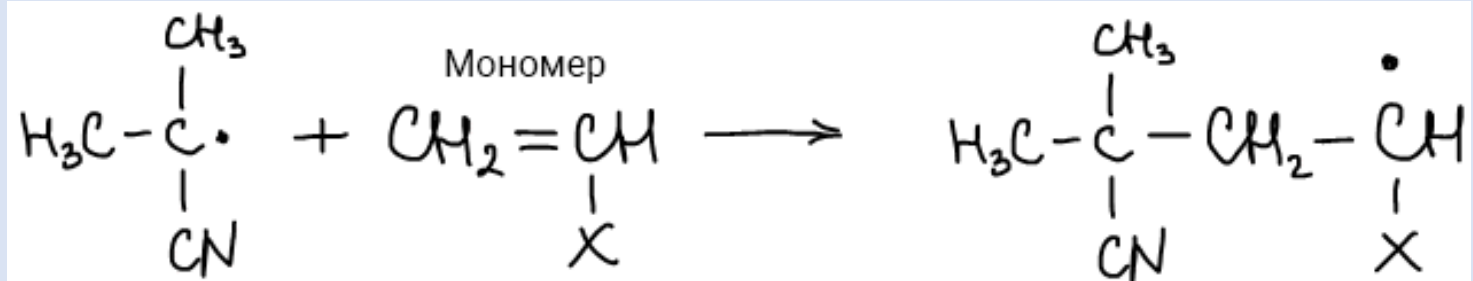
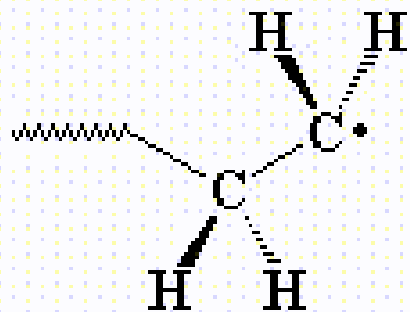
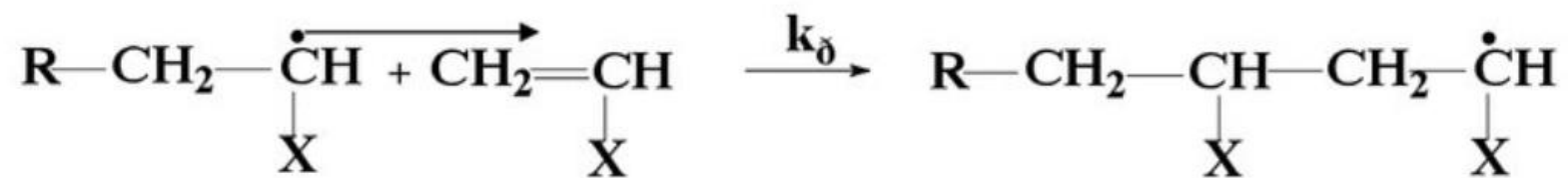


Схема:



Первичный мономерный
радикал

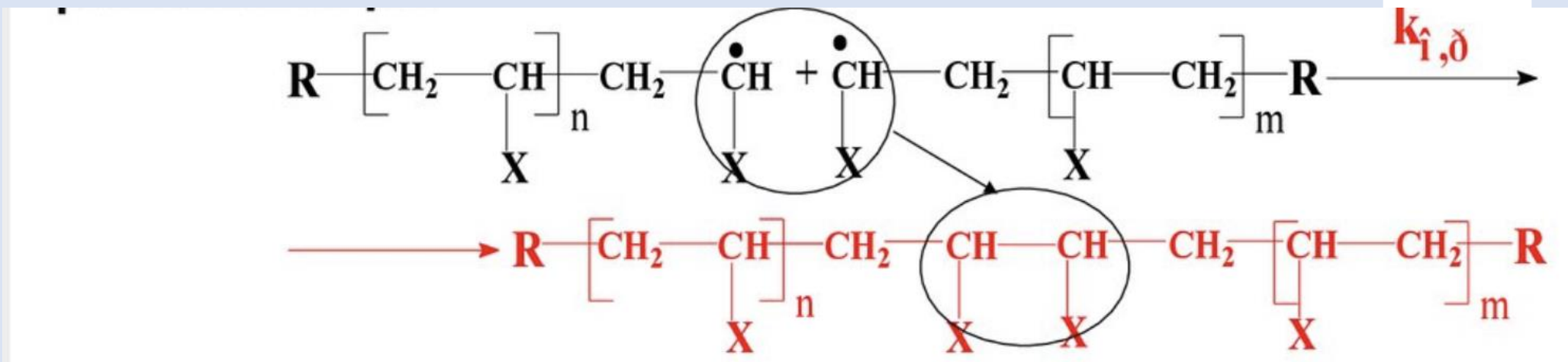
II. Рост цепи



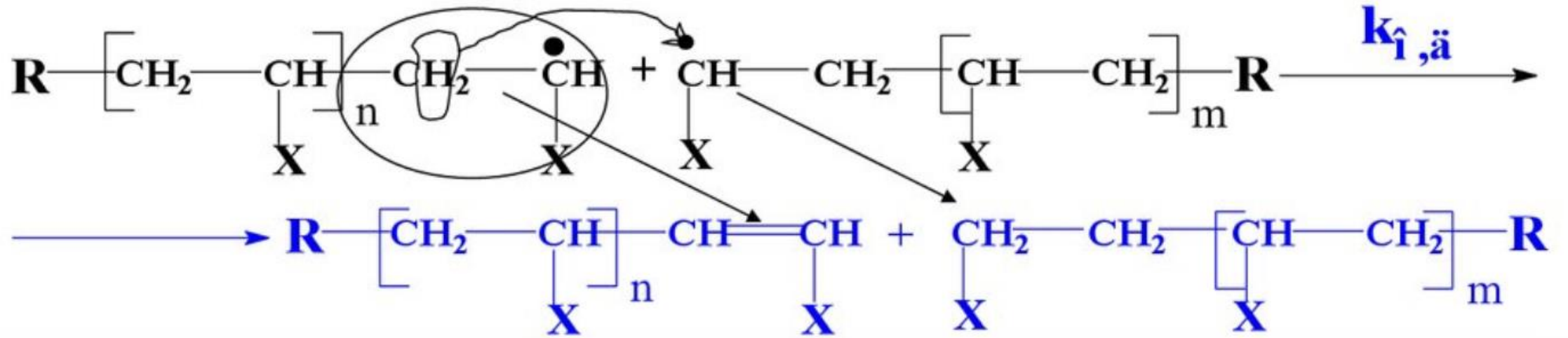
III. Обрыв цепи

Реакции приводящие к гибели кинетической и материальной цепи – реакции *рекомбинации* и *диспропорционирования*.

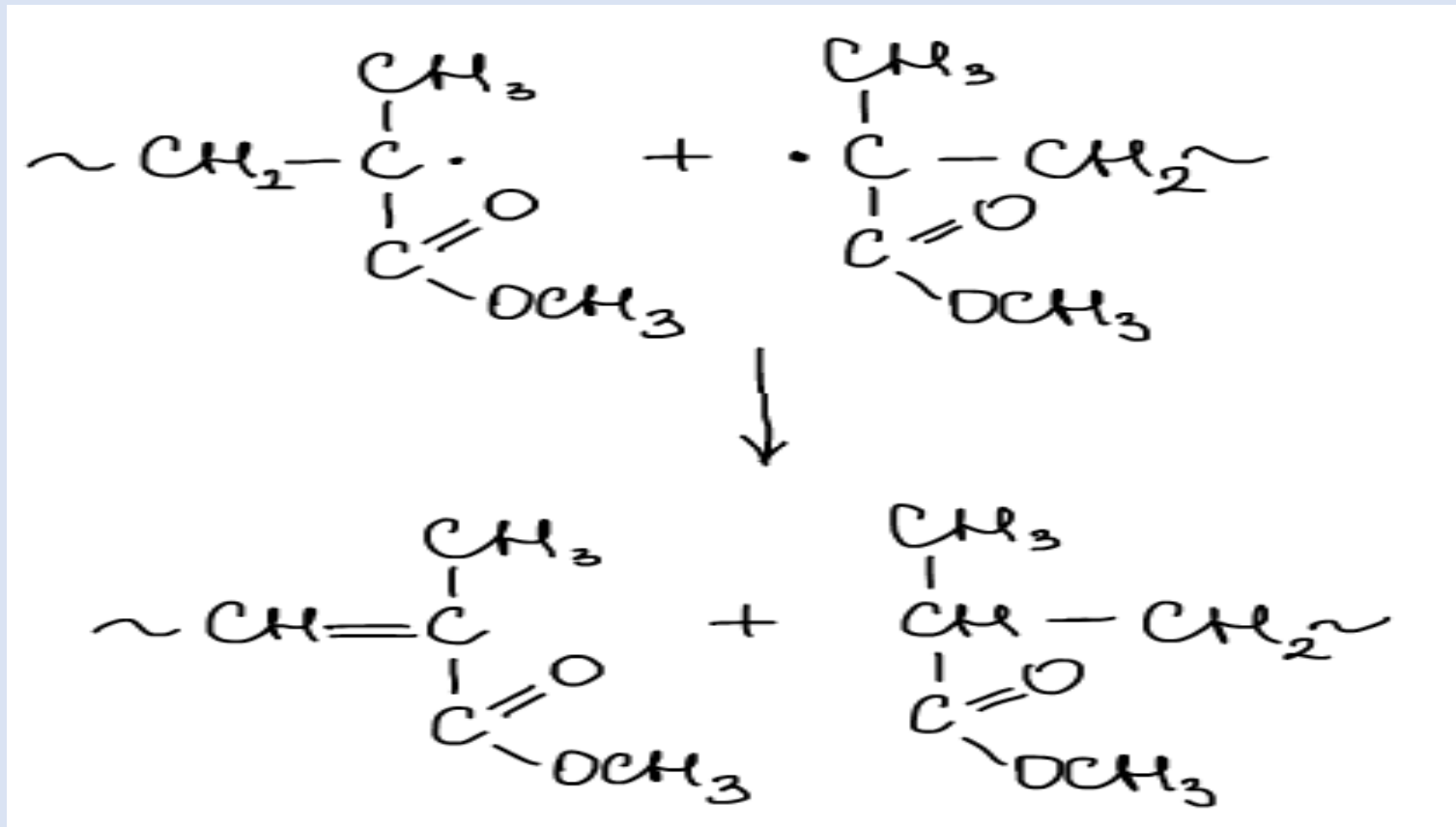
Рекомбинация



Диспропорционирования



Вид реакции обрыва цепи (рекомбинация или диспропорционирование) зависит от ряда факторов, в частности от строения молекулы мономера. Если мономер содержит громоздкий по размеру или электроотрицательный по химической природе заместитель, то столкновения таких растущих радикалов друг с другом не происходит и обрыв цепи осуществляется путем диспропорционирования.

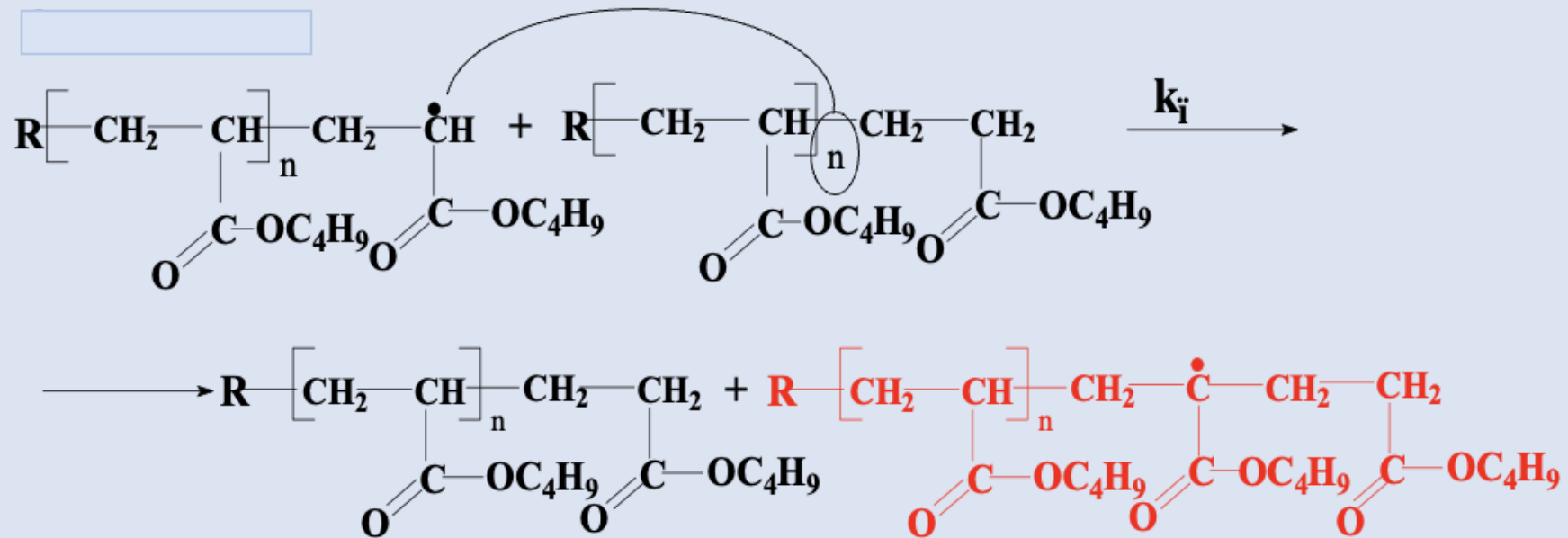


IV. Передача цепи

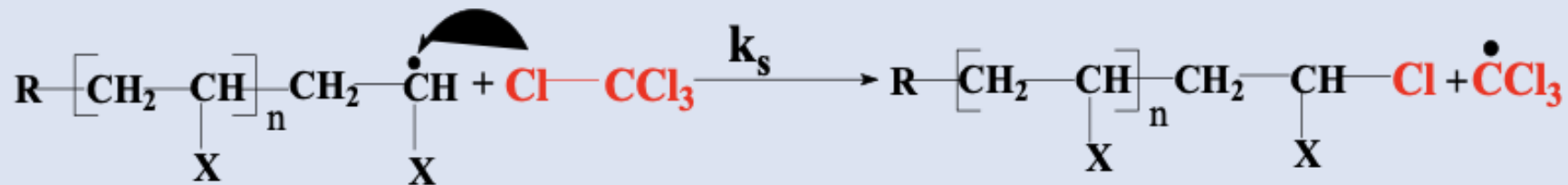
Передача цепи происходит путём отрыва растущим радикалом атома или группы атомов от какой-то молекулы. Реакция передача цепи приводит к обрыву материальной цепи, а рост кинетической продолжается.

Различают передачу цепи:

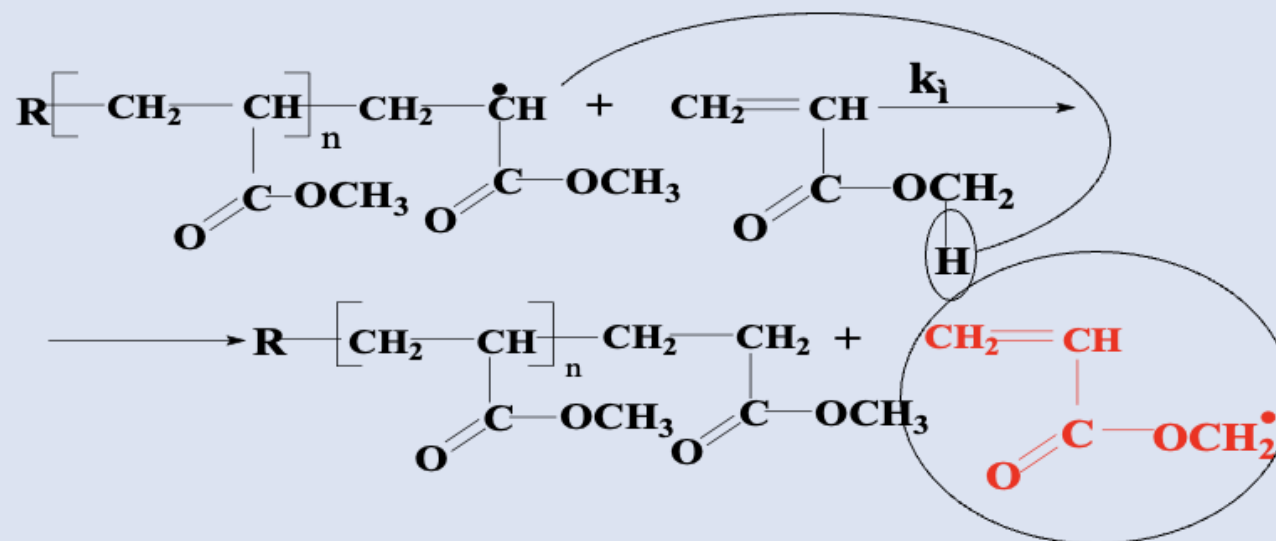
через полимер – приводит к получению разветвленных полимеров (ухудшение свойств полимеров)



- через растворитель – приводит к получению полимеров с меньшей молекулярной массой



через мономер – обрывается материальная цепь, продолжается кинетическая



Кинетика радикальной полимеризации

$$V_{ин} = 2K_{расп}f[In] = K_{ин}[In],$$

$$V_o = K_o[R_n^*]^2.$$

Следовательно, $K_{ин}[In] = K_o[R_n^*]^2.$ (1)

Скорость реакции в стационарном состоянии равна скорости роста цепи

$$-\frac{d[M]}{dt} = V_n = V_p = K_p[R_n^*][M],$$

$$[R_n^*] = \frac{K_{ин}^{0,5}[In]^{0,5}}{K_o^{0,5}}.$$

Подставляя выражение $[R_n^*]$ в уравнение скорости роста цепи, получаем:

$$V_p = K_p \frac{K_{ин}^{0,5}}{K_o^{0,5}} [M][In]^{0,5}.$$



Кинетическая кривая цепной радикальной полимеризации: 1 – ингибирование процесса; 2 – ускорение полимеризации (скорость растет со временем); 3 – стационарный период (скорость полимеризации постоянна, $V_0 = V_{ин}$); 4 – замедление полимеризации, связано с уменьшением концентрации мономера; 5 – прекращение реакции из-за отсутствия мономера

Особенности радикальной полимеризации:

- Высокая скорость полимеризации;
- Получение разветвленных полимеров;
- Полимолекулярные полимеры.