

# Тема: Синтез высокомолекулярных соединений. Цепная полимеризация.





## Рекомендуемая литература

- Дж. Оудиан. Основы химии полимеров. 1974.
- В.В. Киреев. Высокомолекулярные соединения. 1992.
- Ю.Д. Семчиков. Высокомолекулярные соединения. 2003.
- A. Ravve. Principles of Polymer Chemistry. Third Edition. 2012.





# План лекции

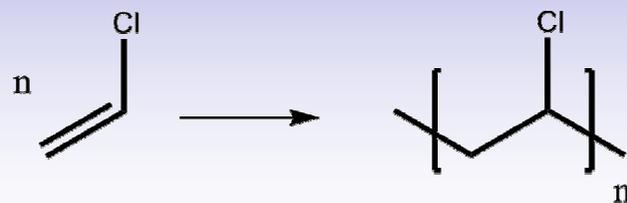


- Способы получения полимеров.
- Цепная полимеризация. Общие понятия. Влияние заместителей.
- Термодинамика цепной полимеризации.
- Основные этапы цепной полимеризации.
- Радикальная полимеризация. Свободные радикалы.
- Механизм и кинетика радикальной полимеризации.
- Влияние основных факторов на процесс радикальной полимеризации.

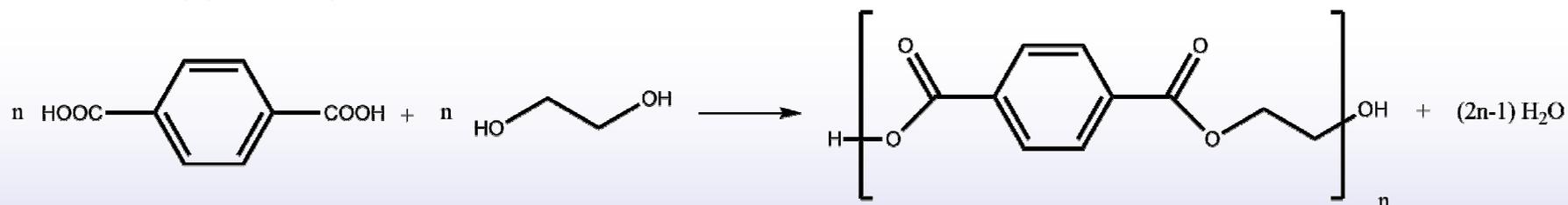


# Способы получения полимеров

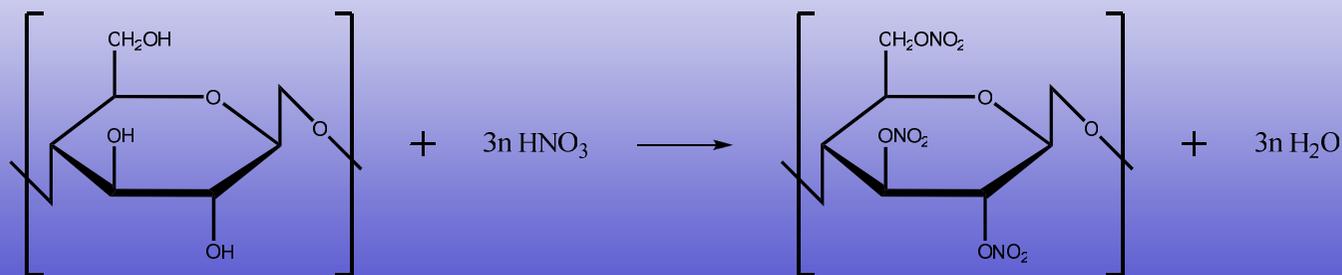
## ■ Цепная полимеризация



## ■ Поликонденсация



## ■ Полимераналогичные превращения



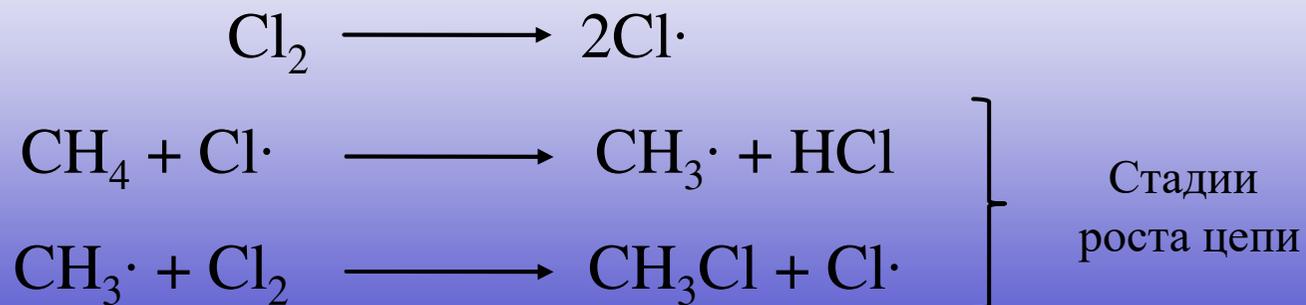


# Цепная полимеризация

## Общие понятия

**Полимеризация** – цепная реакция, в ходе которой молекулы мономера последовательно присоединяются к активному центру, находящемуся на конце растущей цепи.

**Цепная реакция** – реакция, в которой реакционноспособные интермедиаты (часто радикалы) постоянно регенерируются, обычно путем повторяющегося цикла элементарных стадий (стадий «роста цепи»).

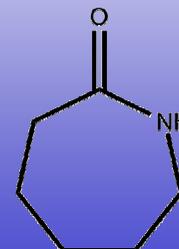
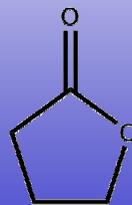
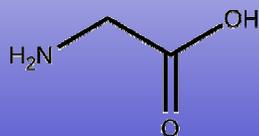
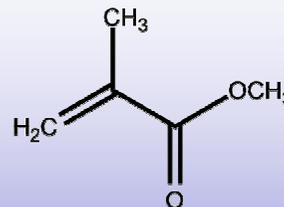
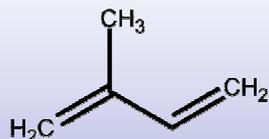
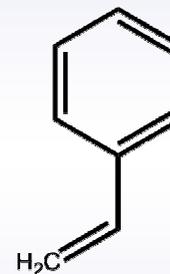
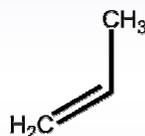
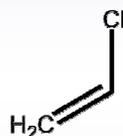
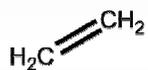




# Цепная полимеризация

## Общие понятия

**Мономеры** – низкомолекулярные соединения, молекулы которых способны реагировать между собой или с молекулами других соединений с образованием полимеров.



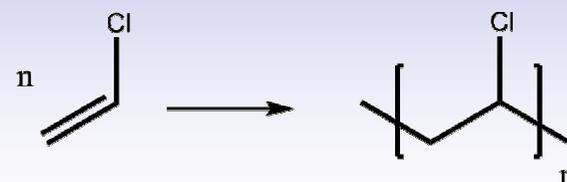


# Цепная полимеризация

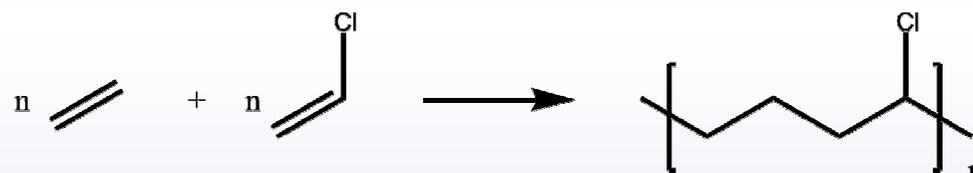
## Общие понятия

- По числу типов участвующих мономеров

- гомополимеризация (один тип мономеров)



- гетерополимеризация (два и более типов)



- По природе активного центра

- радикальная (свободный радикал)

- ионная (ион, ионная пара)

- ✓ катионная

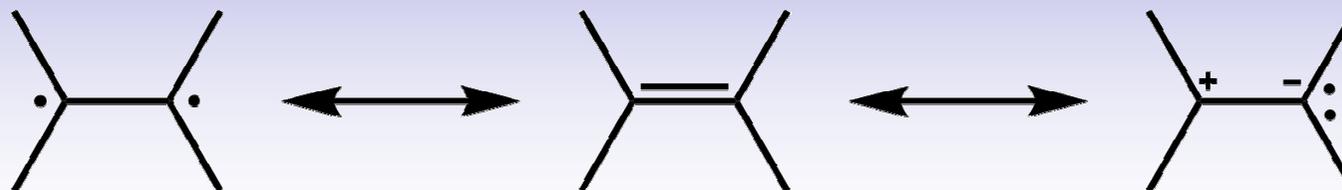
- ✓ анионная

- ✓ координационно-анионная



# Цепная полимеризация

## Влияние заместителей



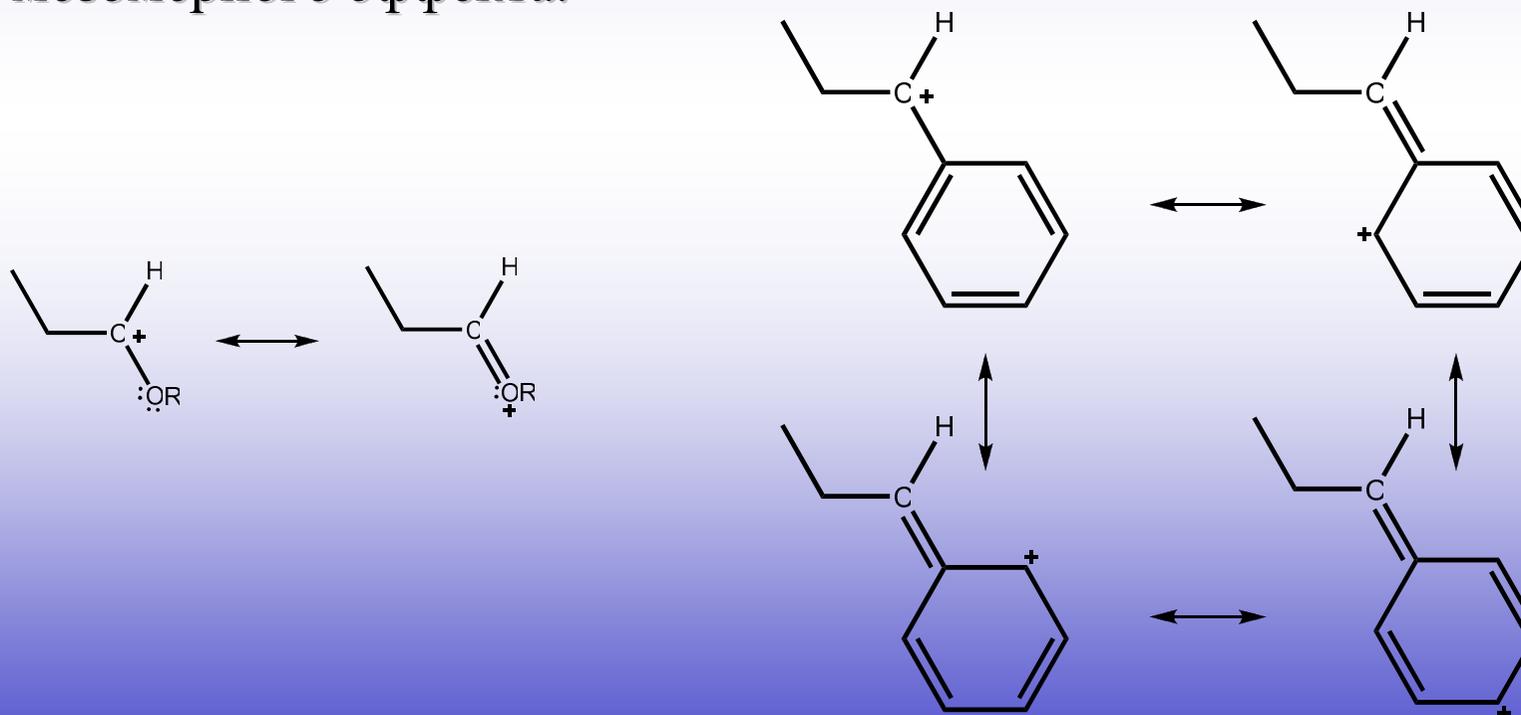
Влияние заместителя проявляется в изменении электронной плотности двойной связи и способности его стабилизировать возможный свободный радикал, катион или анион, образующийся в процессе полимеризации.



# Цепная полимеризация

## Влияние заместителей

Электронодонорные заместители, такие как **алкокси-**, **алкил-**, **алкенил-**, **фенил-** группы, увеличивают электронную плотность двойной связи. Кроме того, они стабилизируют растущие катионы за счет мезомерного эффекта.





# Цепная полимеризация

## Влияние заместителей

Электроноакцепторные заместители, к которым относятся **нитрильная и карбонильная группы** (альдегиды, кетоны, кислоты и их сложные эфиры), облегчают атаку двойной связи анионными частицами вследствие уменьшения электронной плотности такой связи.

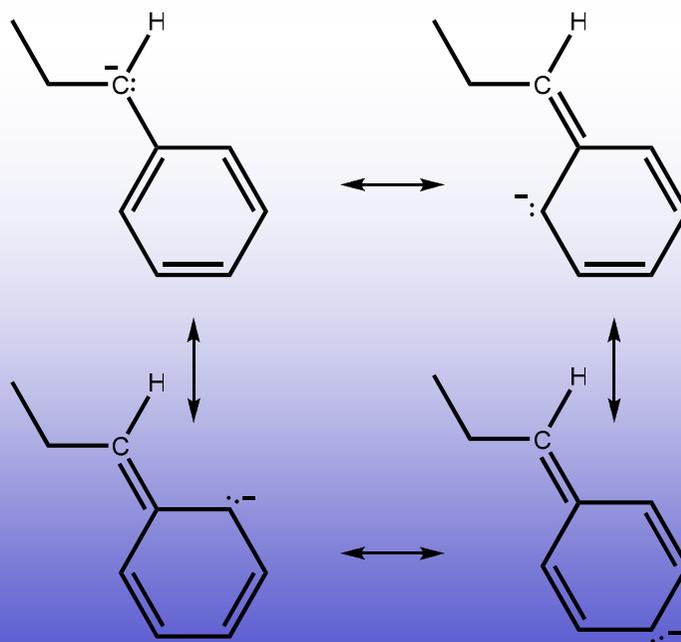




# Цепная полимеризация

## Влияние заместителей

Хотя алкенильные и фенильные группы обладают электронодонорным индуктивным эффектом, они, подобно нитрильной группе, могут стабилизировать растущий анион. Поэтому стирол может полимеризоваться по катионному и анионному механизмам.

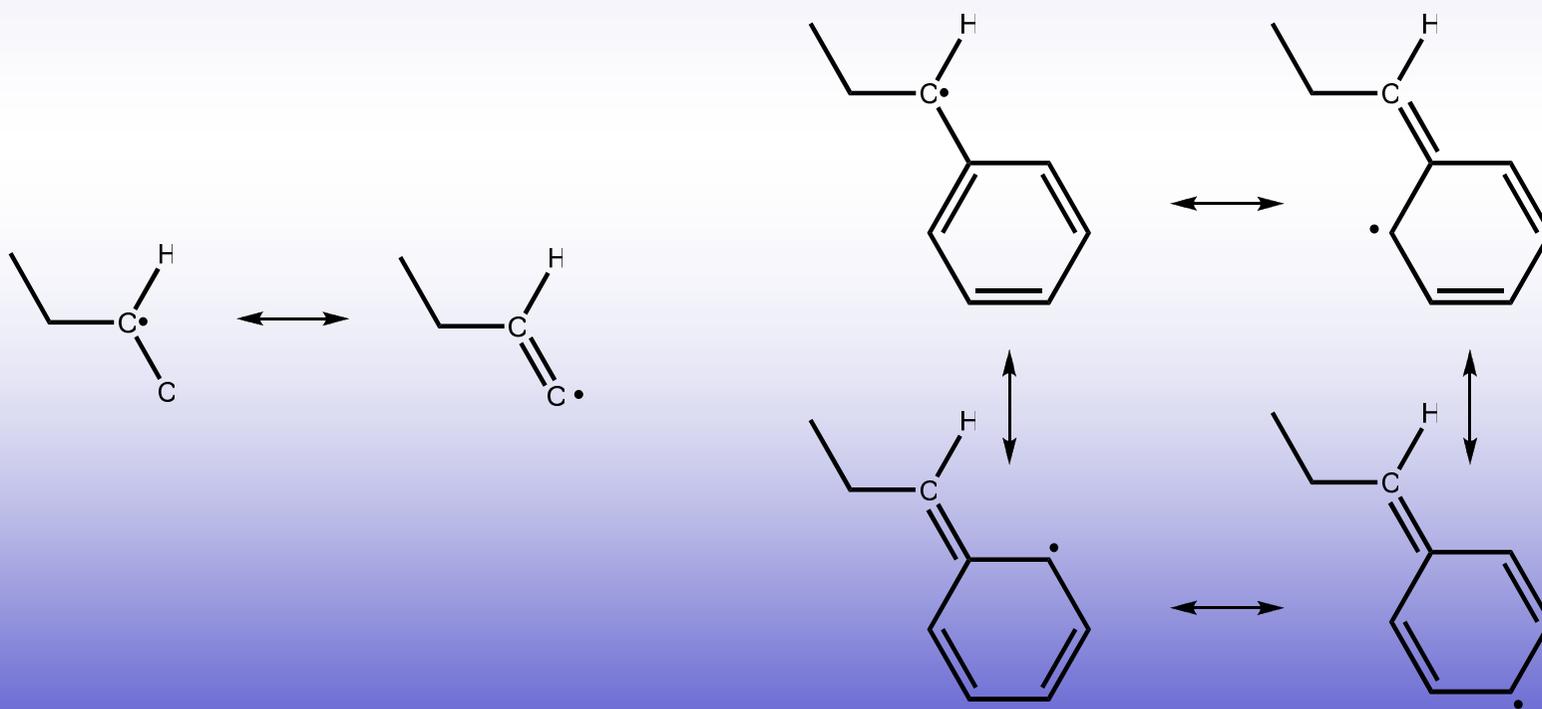




# Цепная полимеризация

## Влияние заместителей

В противоположность ионным частицам радикальные частицы нейтральны, требования для атаки  $\pi$ -связи или стабилизации растущего радикала в таком процессе не являются такими жесткими.





# Цепная полимеризация

## Термодинамика полимеризации



Полимеризация, как правило, мономеров идет:

- с выделением теплоты ( $\Delta H^0 < 0$ );
- с уменьшением энтропии (главным образом за счет потери поступательных степеней свободы молекулами мономера;  $\Delta S^0 < 0$ ).



$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$$

Полимеризация термодинамически разрешима только ниже определенной температуры (называемой предельной температурой):

$$T_{пр} = \Delta H / \Delta S$$



# Цепная полимеризация

## Термодинамика полимеризации

Теплота и энтропия полимеризации при 25 °С		
Мономер	$-\Delta H$ , ккал/моль ( $4,186 \cdot 10^3$ Дж/моль)	$-\Delta S$ , кал/(моль · К) [ $4,186$ Дж/(моль · К)]
Этилен	22,7	24
Пропилен	20,5	27,8
Бутен-1	20,0	26,8
Изобутилен	12,3	28,8
Бутадиен-1,3	17,4	20,5
Изопрен	17,8	24,2
Стирол	16,7	25,0
$\alpha$ -Метилстирол	8,4	24,8
Винилхлорид	22,9	—
Винилиденхлорид	18,0	—
Винилиденфторид	30	—
Тетрафторэтилен	37,2	26,8
Акриловая кислота	16,0	—
Акрилонитрил	18,4	—
Малеиновый ангидрид	14	—
Винилацетат	21,0	26,2
Метилакрилат	18,8	—
Метилметакрилат	13,5	28,0



# Цепная полимеризация

## Термодинамика полимеризации

Отклонения от  $E(\pi\text{-связи}) - E(\sigma\text{-связи})$ :

- разность в резонансной стабилизации мономера и полимера
- разность в стерических эффектах заместителей в мономерах и полимерах
- разность в межчастичном взаимодействии для мономеров и полимеров



# Цепная полимеризация

## Термодинамика полимеризации

В случае полимеризации не в гетерофазной системе (например в растворе), концентрация мономера меняется по мере прохождения реакции, следовательно предельная температура связана с концентрацией мономера.



$$K_{\text{равн}} = \frac{K_{\text{полим.}}}{K_{\text{деполим.}}} = \frac{1}{[\text{M}]_{\text{равн}}}$$

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln K_{\text{равн}}$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 = -RT \ln K_{\text{равн}}$$

$$T_{\text{пр}} = \frac{\Delta H}{\Delta S + R \ln [\text{M}]_{\text{равн}}}$$





# Цепная полимеризация

## Термодинамика полимеризации

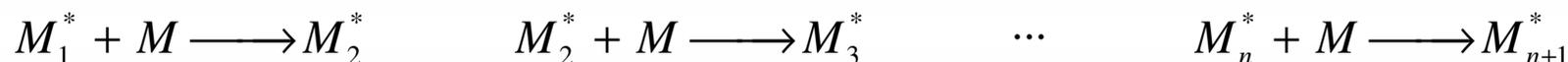
Мономер	$[M]_K$ при 25 °С, моль/л	$T_{пр}$ для чистого моно- мера, °С
Винилацетат	$1 \cdot 10^{-9}$	—
Метилакрилат	$1 \cdot 10^{-9}$	—
Стирол	$1 \cdot 10^{-6}$	310
Метилметакрилат	$1 \cdot 10^{-3}$	220
$\alpha$ -Метилстирол	2,2	61



# Цепная полимеризация

## Основные этапы цепной полимеризации

1. *Инициирование цепи* – превращение небольшого количества мономера в активные центры.
2. *Рост цепи* – последовательное присоединение мономеров (M) к активному центру ( $M^*$ ):



3. *Передача цепи* – перенос активного центра на любую другую частицу (мономер, растворитель, полимер, примесь, и т.п.).
4. *Обрыв цепи* – гибель активного центра в результате его встречи с другим активным центром или каким-нибудь другим специально введенным веществом (например, ингибитором).



# Цепная полимеризация

## Основные этапы цепной полимеризации

Следует различать понятия кинетической и материальной цепи.

**мизинец = палец**

**палец  $\neq$  мизинец**

Все мизинцы — пальцы, но не все пальцы — мизинцы.

Стадии 3 и 4 приводят к обрыву материальной цепи, но к обрыву кинетической цепи приводит только 4 стадия.



# Цепная полимеризация

## Способность мономеров к полимеризации

Мономер	Тип иницирования		
	радикальный	катионный	анионный
Этилен	+	+	+
1-Алкилолефины ( $\alpha$ -олефины)	—	—	—
1,1-Диалкилолефины	—	+	—
Диены-1,3	+	+	+
Стирол, $\alpha$ -метилстирол	+	+	+
Галогенированные олефины	+	—	—
Сложные виниловые эфиры ( $\text{CH}_2 = \text{CHOCOR}$ )	+	—	—
Акрилаты, метакрилаты	+	—	+
Акрилонитрил, метакрилонитрил	+	—	+
Акриламид, метакриламид	+	—	+
Простые виниловые эфиры	—	+	—
N-Винилкарбазол	+	+	—
N-Винилпирролидон	+	+	—
Альдегиды, кетоны	—	+	+



# Цепная полимеризация

## Способность мономеров к полимеризации

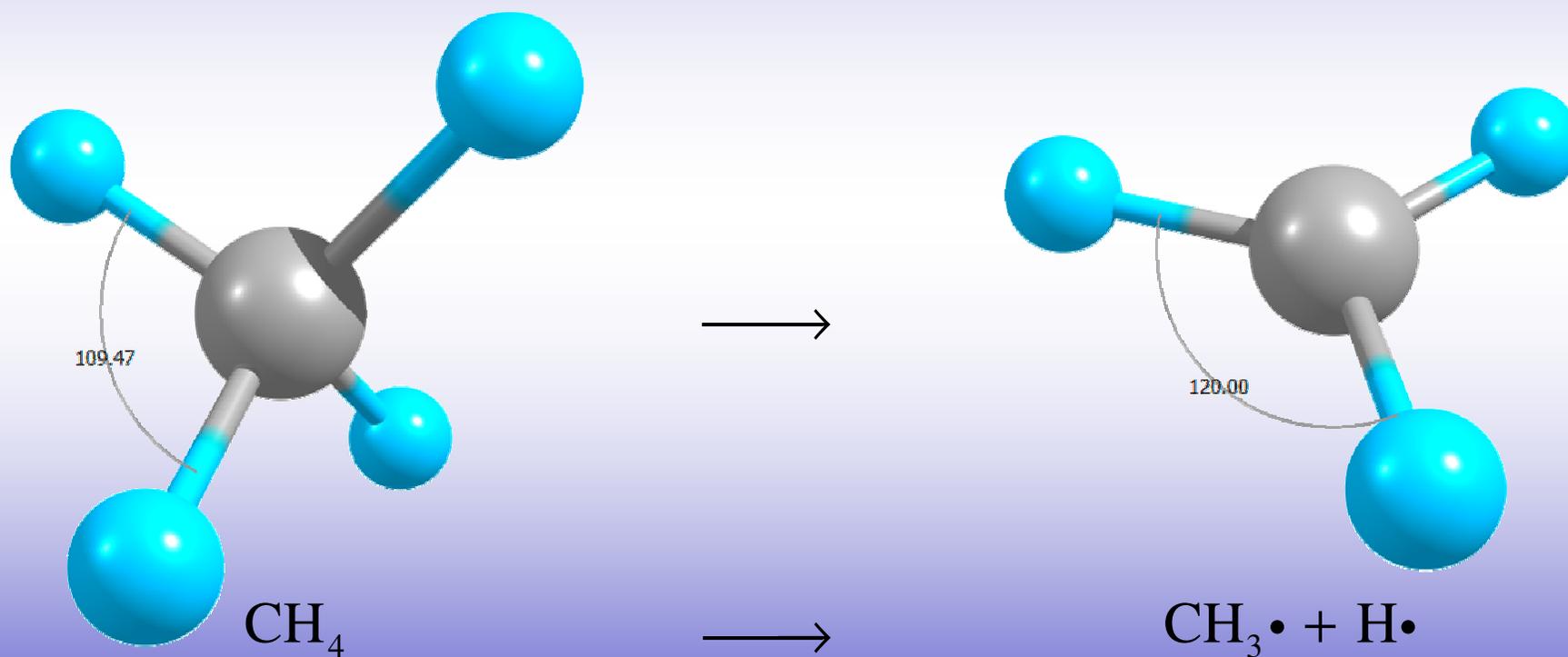
Мономер	Тип иницирования			
	радикальный	катионный	анионный	нонкоординационный
Этилен	+	+	+	+
$\alpha$ -Олефины	—	—	—	+
1,1-Диалкилолефины	—	+	—	+
Диены-1,3	+	+	+	+
Стирол, его замещенные	+	+	+	+
Галогенированные олефины	+	—	—	+
Сложные виниловые эфиры	+	—	—	—
Акрилаты, метакрилаты	+	—	+	—
Акрилонитрил, акриламид	+	—	+	—
Простые виниловые эфиры	—	+	—	+
Альдегиды, кетоны	—	+	+	—
Изоцианаты	—	—	+	—
Нитрилы	—	—	+	—
Ацетиленовые соединения	—	—	+	—



# Радикальная полимеризация

## Свободные радикалы

Радикалы (свободные радикалы) – частицы с неспаренным электроном.



$$E_{\text{дис}} = 439 \text{ кДж/моль}$$



# Радикальная полимеризация

## Свободные радикалы

Энергии диссоциации связей  
С–С и С–Н (кДж/моль)

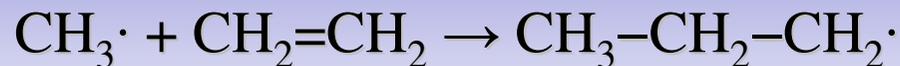
Углеводород	$E_{\text{дис}}$	Углеводород	$E_{\text{дис}}$
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$	377	$\text{H}_3\text{C}-\text{H}$	439
$\text{C}_2\text{H}_5-\text{CH}_3$	372	$\text{C}_2\text{H}_5-\text{H}$	423
изо- $\text{C}_3\text{H}_7-\text{CH}_3$	370	изо- $\text{C}_3\text{H}_7-\text{H}$	413
трет- $\text{C}_4\text{H}_9-\text{CH}_3$	366	трет- $\text{C}_4\text{H}_9-\text{H}$	404
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_3$	433	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{H}$	472
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2-\text{CH}_3$	325	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2-\text{H}$	376
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$	424	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{H}$	463
$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2-\text{CH}_3$	320	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2-\text{H}$	372



# Радикальная полимеризация

## Реакции свободных радикалов

1. Присоединение  $X\cdot + Y=Z \rightarrow X-Y-Z\cdot$



2. Рекомбинация  $X\cdot + Y\cdot \rightarrow X-Y$



3. Диспропорционирование  $X\cdot + \cdot Y-Z-W \rightarrow X-Y + Z=W$



4. Перенос  $X\cdot + YZ \rightarrow X-Y + Z\cdot$



5. Фрагментация  $XY\cdot \rightarrow X\cdot + Y$





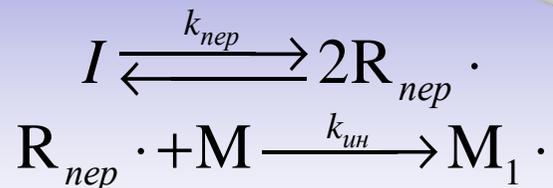
# Радикальная полимеризация

## Механизм

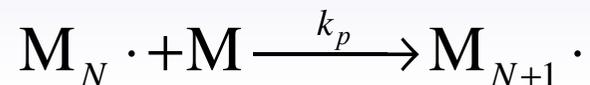


### I. Инициирование цепи

образов. первичного радикала  
образов. иницирующей частицы

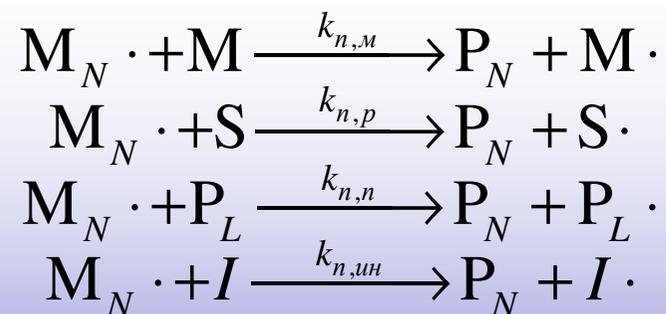


### II. Рост цепи



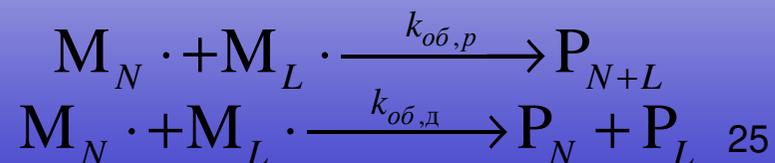
### III. Передача цепи

на мономер  
на растворитель  
на полимер  
на инициатор



### IV. Обрыв цепи

по рекомбинации  
по диспропорционированию





# Радикальная полимеризация

## Инициирование

Принято различать следующие способы инициирования:

- Химическое инициирование
- Фотоинициирование
- Инициирование ионизирующим излучением
- Термическое инициирование



# Радикальная полимеризация

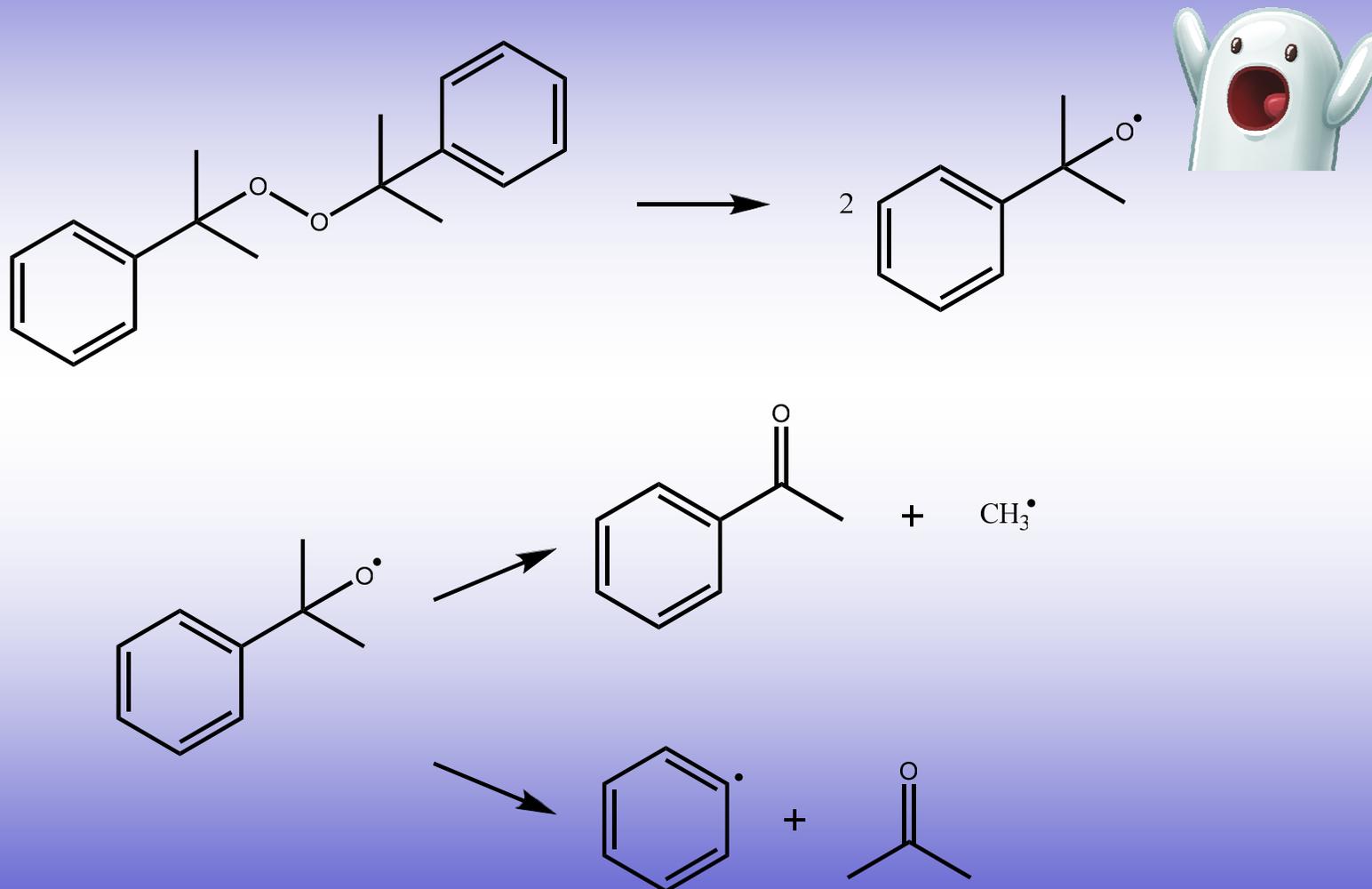
## Химическое инициирование

Инициатор	Продукты распада	Температура распада, °С
Гидропероксиды ROOH	$RO\cdot + \cdot OH$	80 – 150
Диалкильные пероксиды ROOR	$RO\cdot + \cdot OR$	100 – 200
Диацильные пероксиды (RCOO) <sub>2</sub>	$2 RCOO\cdot \rightarrow 2 R\cdot + 2 CO_2$	50 – 100
Надкислоты RCOOOH	$HO\cdot + RCO_2 \rightarrow HO\cdot + R\cdot + CO_2$	50 – 150
Перкарбонаты (ROCOO) <sub>2</sub>	$2 RO\cdot + 2 CO_2$	10 – 80
Персульфаты S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>2-</sup>	$2 SO_4^{\cdot -}$	50 – 70
Триазены C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NHN=NR	$C_6H_5NH\cdot + N_2 + R\cdot$	50 – 120
Тетразены R <sub>2</sub> N–N=N–NR <sub>2</sub>	$2 R_2N\cdot + N_2$	80 – 150
Азосоединения R–N=N–R	$2 R\cdot + N_2$	90 – 400
Реактив Фентона ROOR + Fe <sup>2+</sup>	$HO^- + HO\cdot + Fe^{3+}$	0 – 50
Дитиосульфиды (RCSS) <sub>2</sub>	$2 RCSS\cdot$	80 – 150



# Радикальная полимеризация

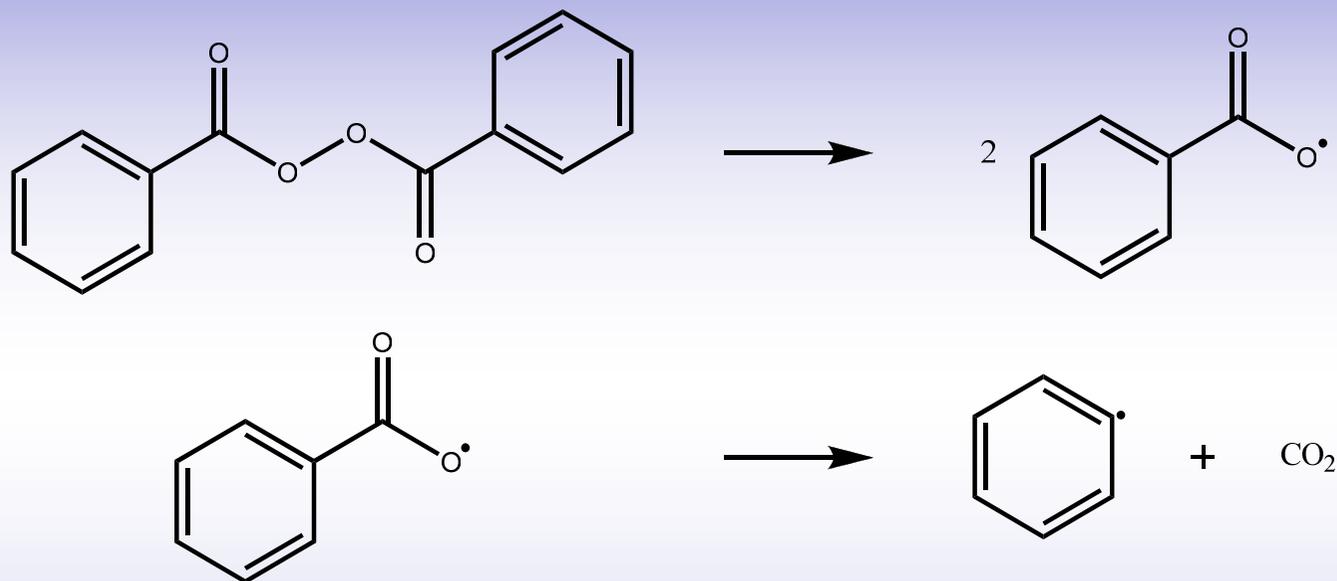
## Химическое инициирование





# Радикальная полимеризация

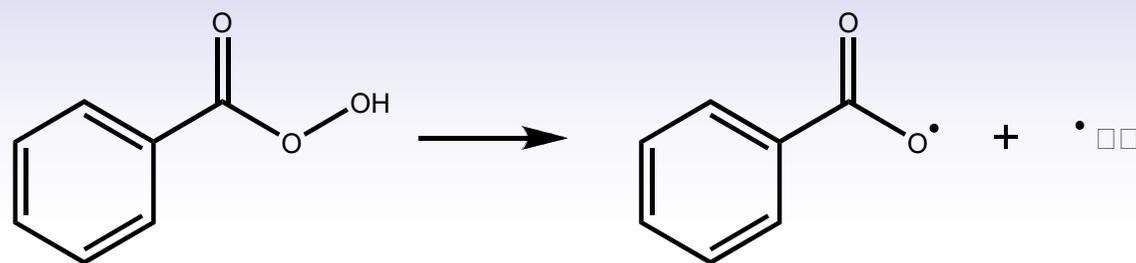
## Химическое инициирование





# Радикальная полимеризация

## Химическое инициирование

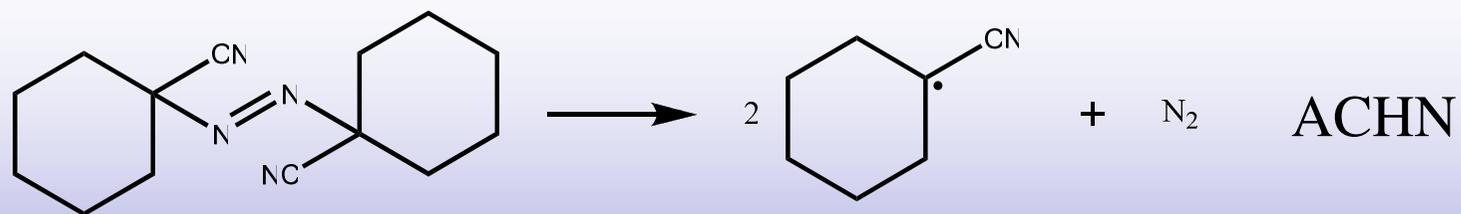
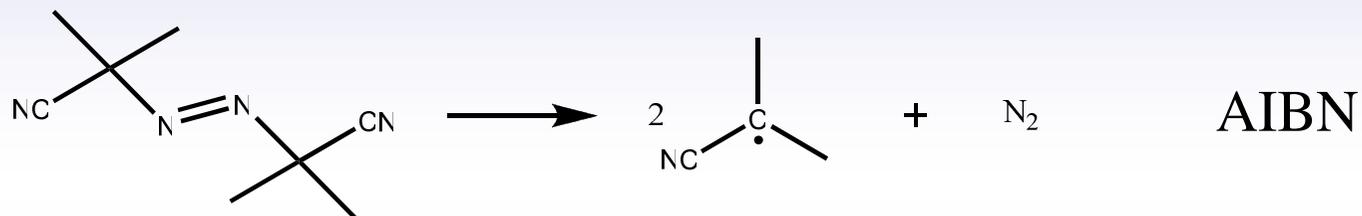




# Радикальная полимеризация

## Химическое инициирование

2,2'-азо-бис-изобутиронитрил



1,1'-азо-бис-циклогексанкарбонитрил

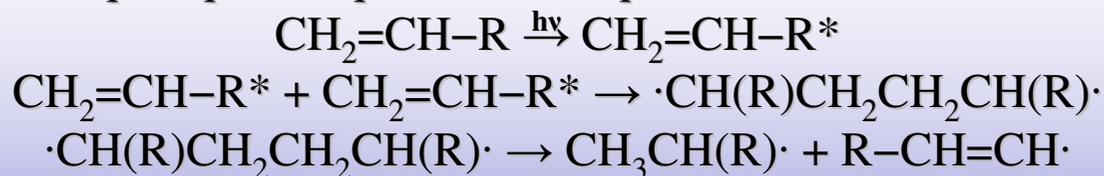


# Радикальная полимеризация

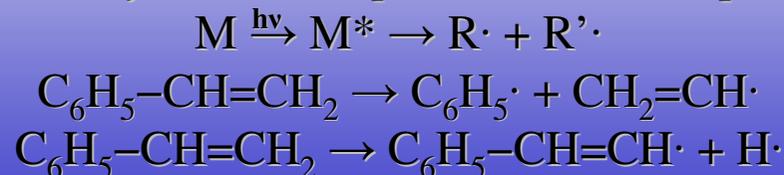
## Фотоиницирование

Сущность процесса фотоиницирования полимеризации без использования инициаторов или фотосенсибилизаторов заключается в облучении реакционной массы ультрафиолетовым излучением с определенной длиной волны, зависящей от того, разрыва какой двойной связи необходимо добиться. При этом возможны два процесса:

- возбуждение молекулы мономера при поглощении кванта света, столкновение с другой молекулой мономера и с определенной вероятностью образование бирадикала с последующим диспропорционированием на радикалы:



- распад возбужденной молекулы мономера на свободные радикалы:

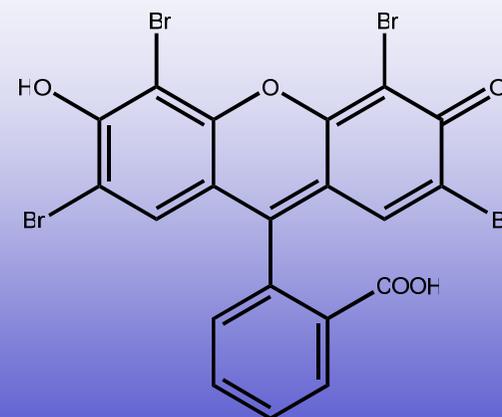
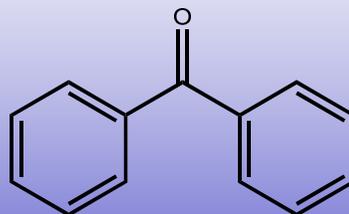
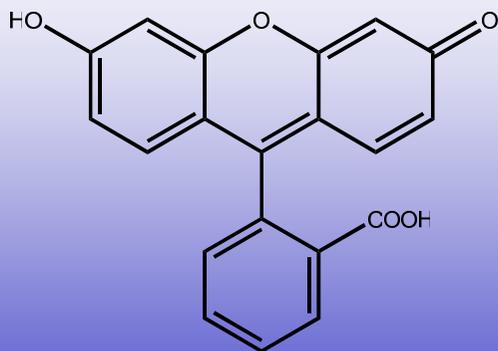
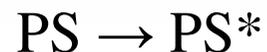




# Радикальная полимеризация

## Фотоиницирование

Кроме прямого фотоиницирования используют фотосенсибилизаторы, молекулы которых поглощают излучение, переходят в возбужденное состояние и передают возбуждение молекуле фотоинициатора или мономера:

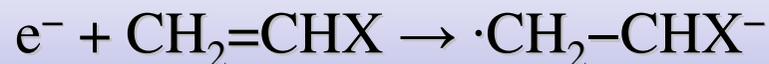
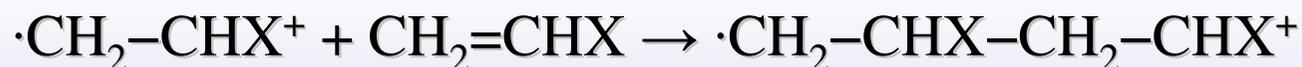




# Радикальная полимеризация

## Радиационное инициирование

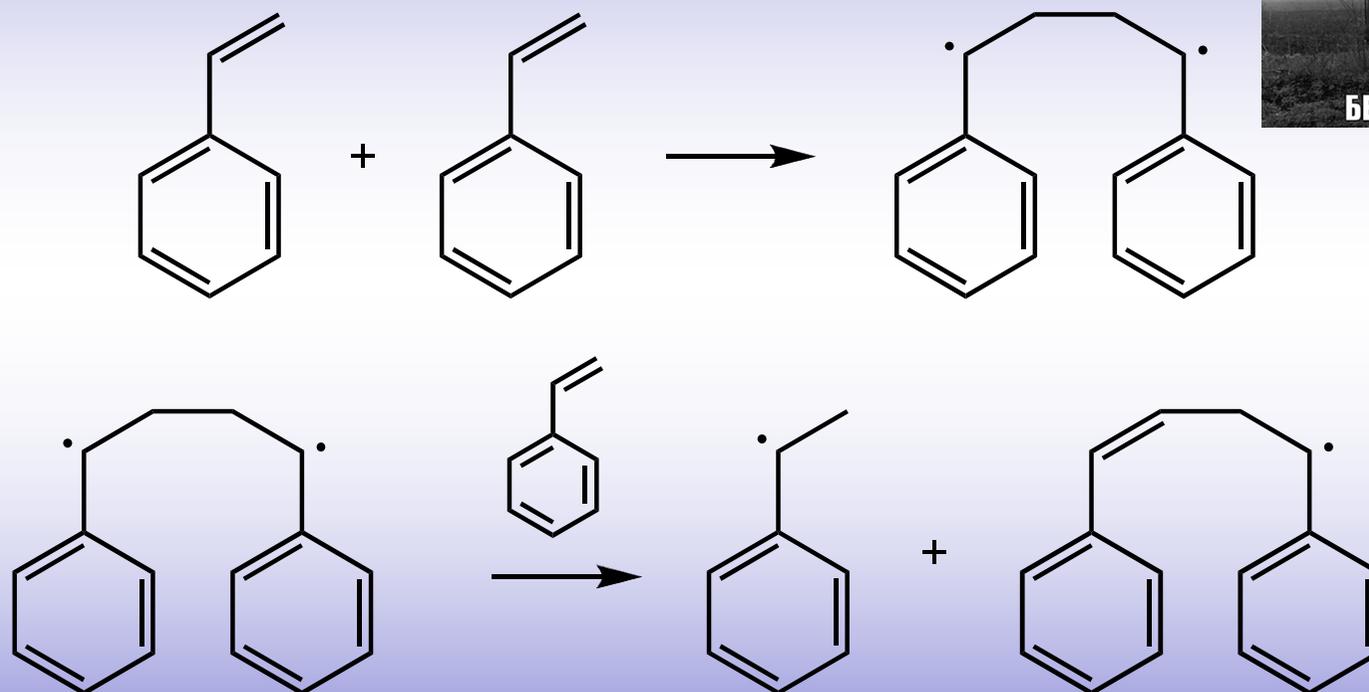
Инициирование полимеризации может проводиться облучением ионизирующим излучением ( $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -лучи, ускоренные электроны, протоны и др.).





# Радикальная полимеризация

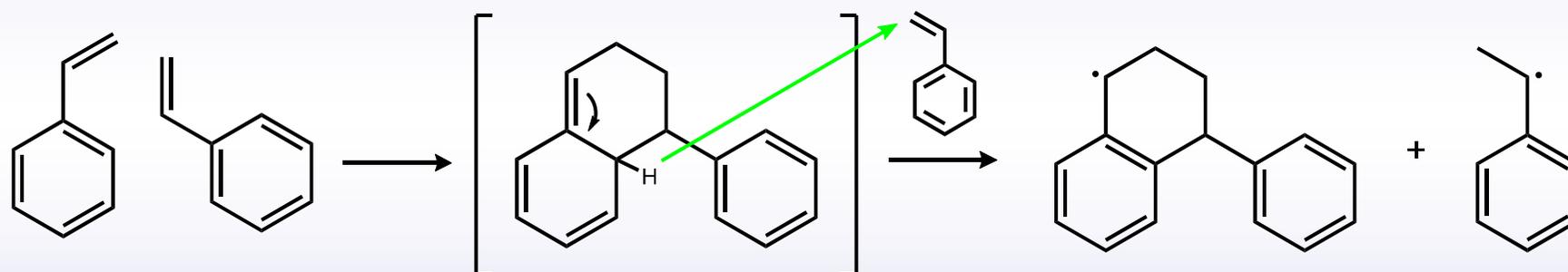
## Термическое инициирование





# Радикальная полимеризация

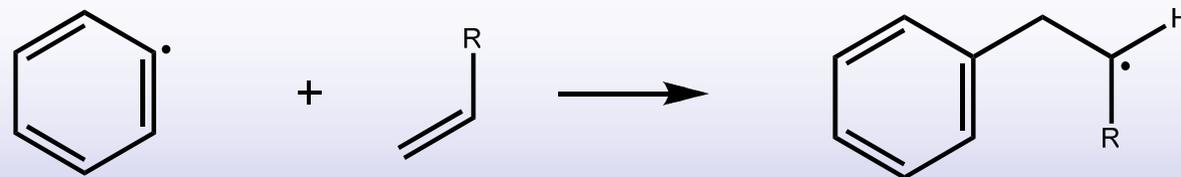
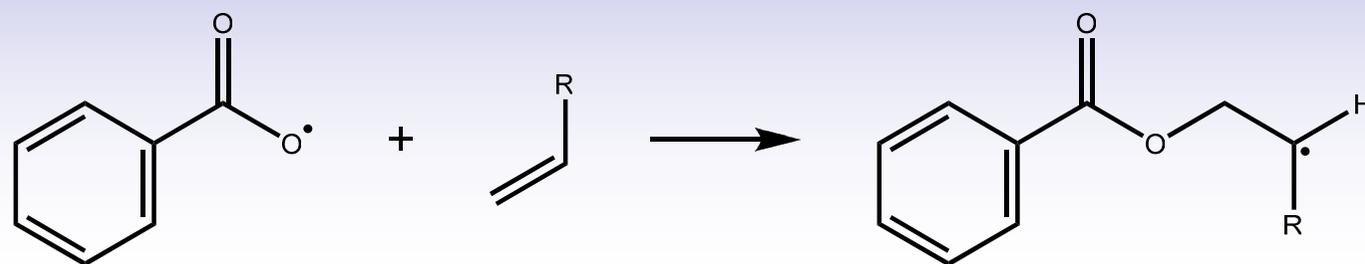
## Термическое иницирование





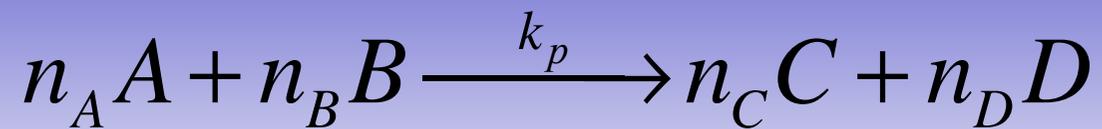
# Радикальная полимеризация

## Инициирование

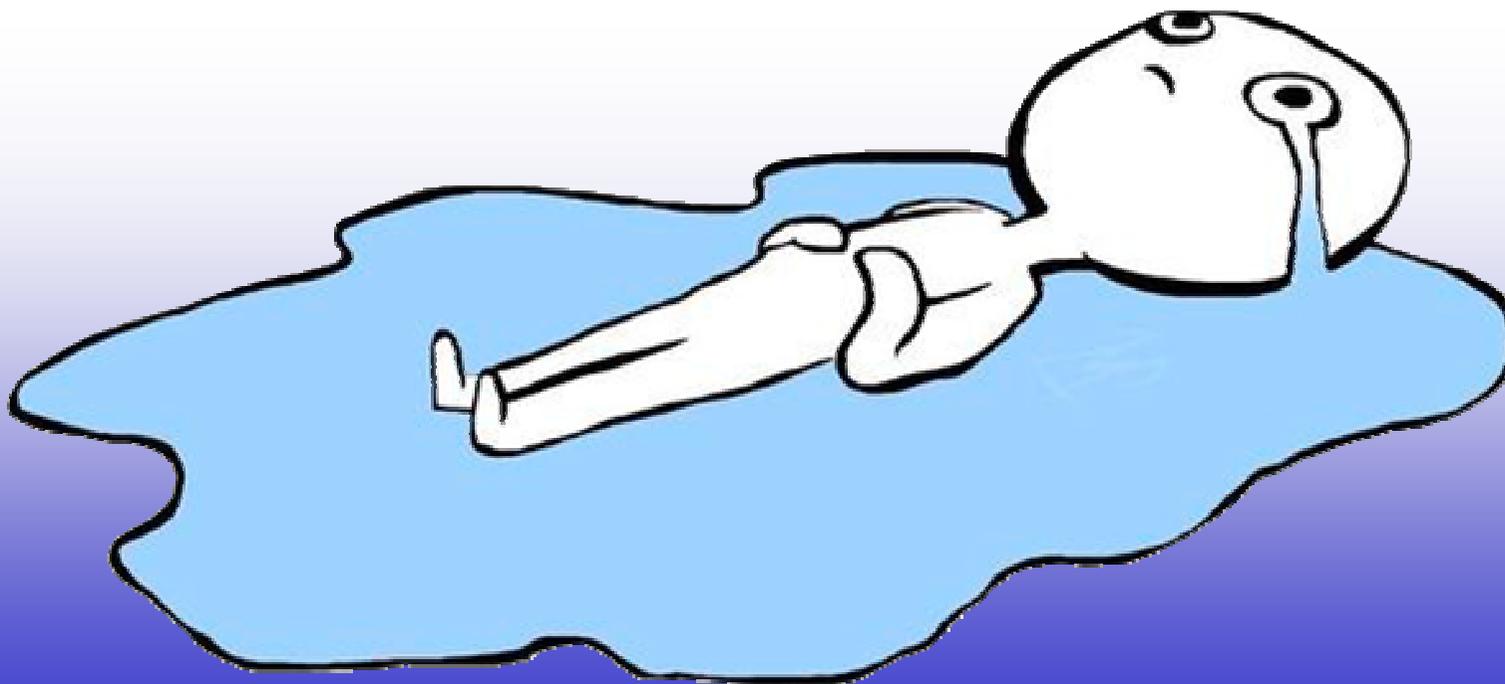




# Кинетика реакции



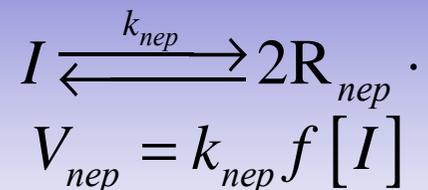
$$R_p = k_p [A]^{n_A} [B]^{n_B}$$





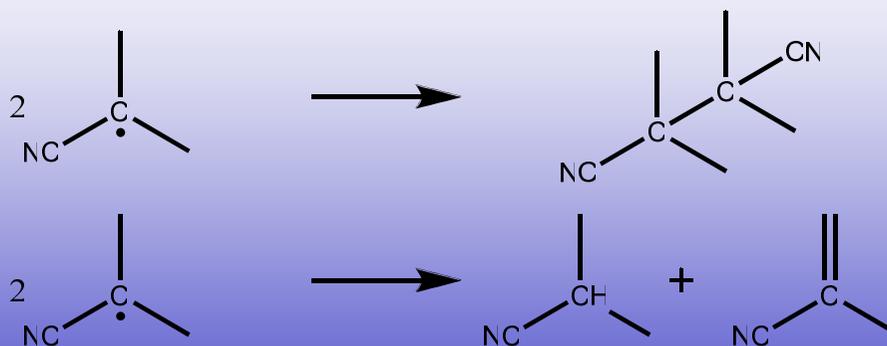
# Радикальная полимеризация

## Кинетика инициирования



где  $f$  – коэффициент эффективности инициирования;  
 $[I]$  – молярная концентрация инициатора.

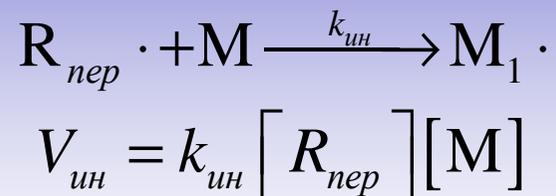
Коэффициент эффективности инициирования ( $f$ ) – отношение числа радикалов, образовавшихся при распаде инициатора, к числу радикалов, вступивших в реакцию с мономером. Коэффициент эффективности позволяет учесть первичную рекомбинацию радикалов из-за *эффекта клетки*.





# Радикальная полимеризация

## Кинетика инициирования



Стадия присоединения первичного радикала к первой молекуле мономера происходит очень быстро. Соответственно, скорость реакции образования первичных радикалов является лимитирующей, поэтому именно  $V_{пер}$  будет определять скорость стадии инициирования.

$$V_{ин} = 2fk_{пер} [I]$$

Двойка в выражении для скорости инициирования вынесена из-под значения константы исключительно из соображений удобства последующих подстановок.



# Радикальная полимеризация

## Кинетика инициирования

- Химическое инициирование

гомол. распад  $V_{ин} = 2fk_{пер} [I]$   
редокс системы      зависит от механизма

- Фотолиз

мономер  $V_{ин} = 2\beta\epsilon I_0 [M]$   $\beta$  – квантовый выход  
инициатор  $V_{ин} = 2\beta\epsilon I_0 [I]$   $\epsilon$  – молярный коэффициент экстинкции  
фотосенсибилизатор  $V_{ин} = 2\beta\epsilon I_0 [PS]$   $I_0$  – интенсивность облучения  
 $[M]$  – молярная концентрация мономера  
 $[I]$  – молярная концентрация инициатора  
 $[PS]$  – молярная концентрация фотосенсиб.

- Радиолиз

аналогично фотолизу

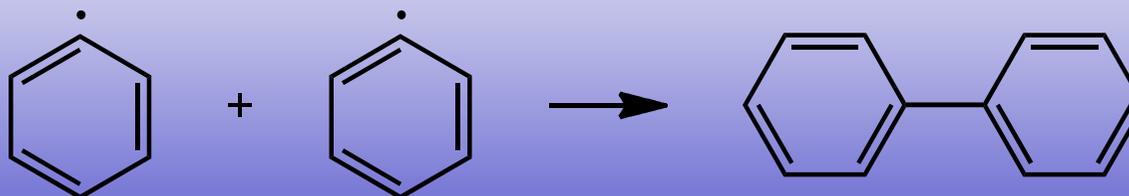
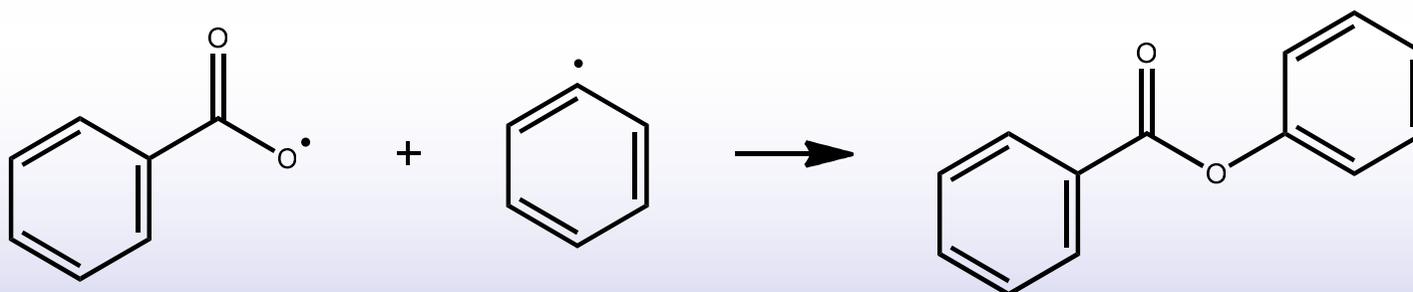
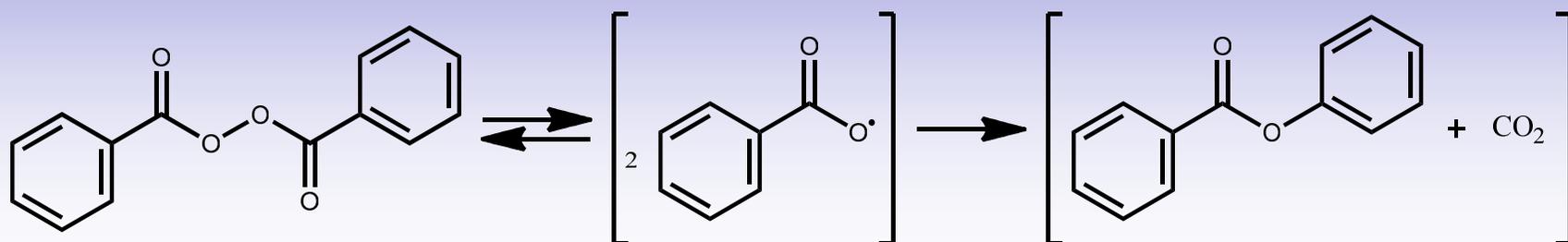
- Термолиз

зависит от механизма



# Радикальная полимеризация

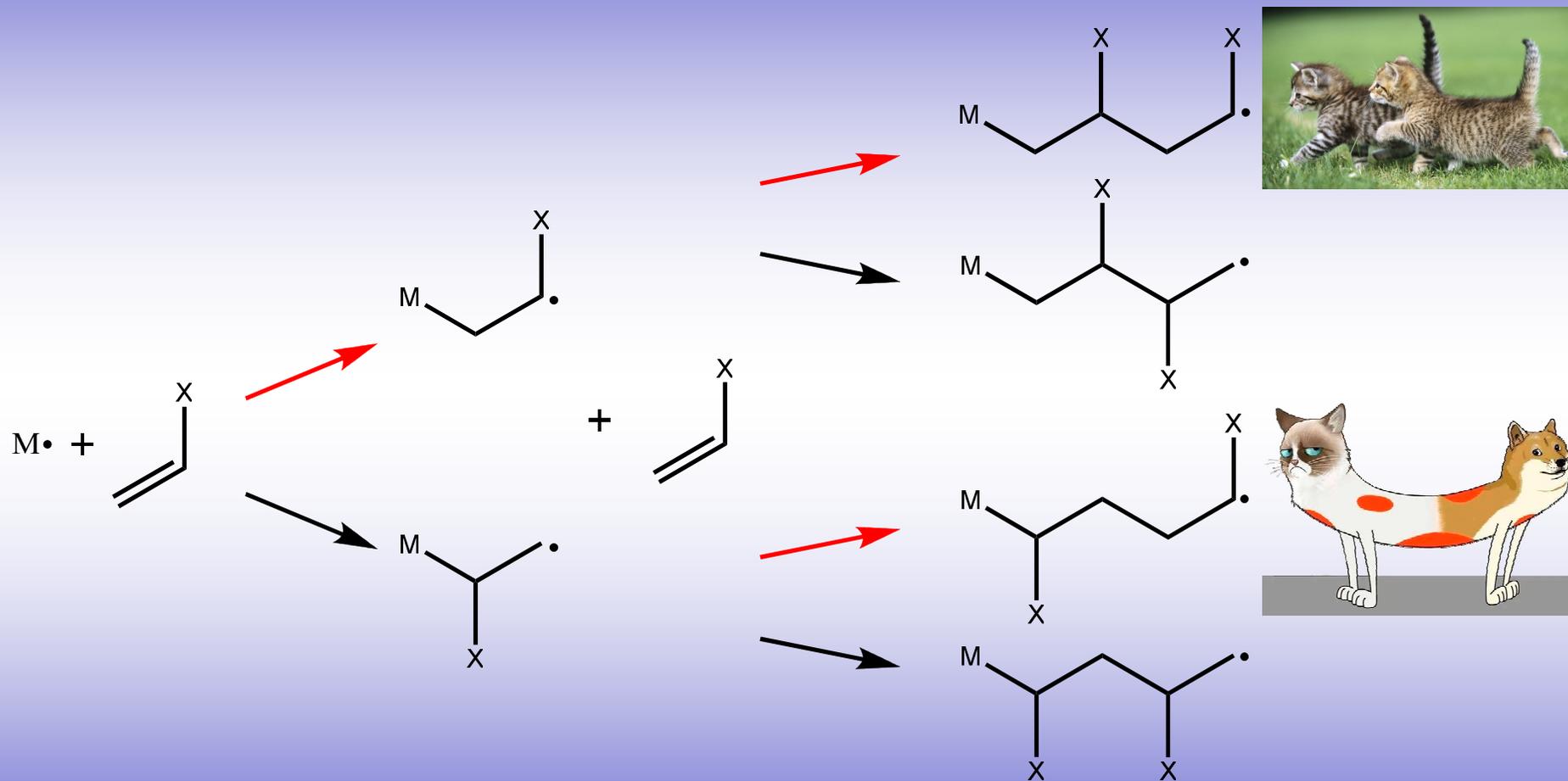
## Кинетика иницирования





# Радикальная полимеризация

## Рост цепи





# Радикальная полимеризация

## Кинетика роста цепи



$$V_p = k_p [M \cdot][M]$$

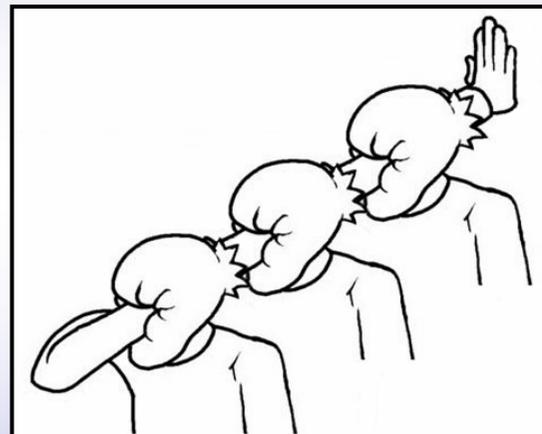
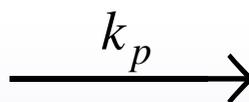
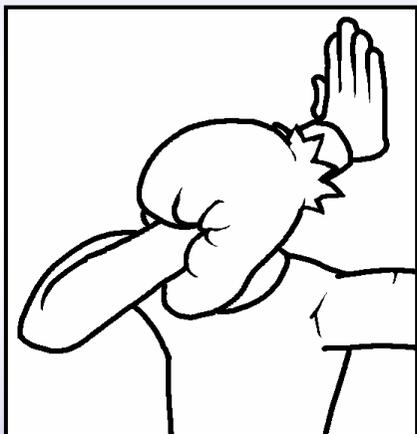
$[M \cdot]$  – концентрация всех свободных радикалов (от  $M_1$  до  $M_N$ ).

Вводится допущение, что константа скорости роста ( $k_p$ ) не зависит от длины макрорадикала (справедливо начиная с  $N \sim 5$ ) и является величиной постоянной.  $k_p$  зависит от реакционной способности макрорадикала и мономера.



# Радикальная полимеризация

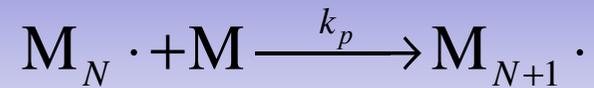
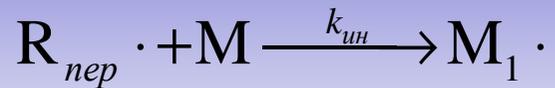
## Кинетика роста цепи



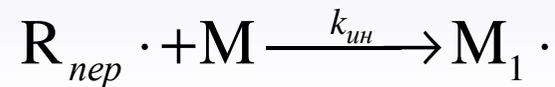
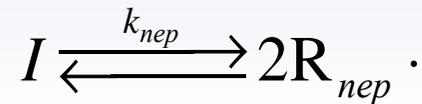


# Радикальная полимеризация

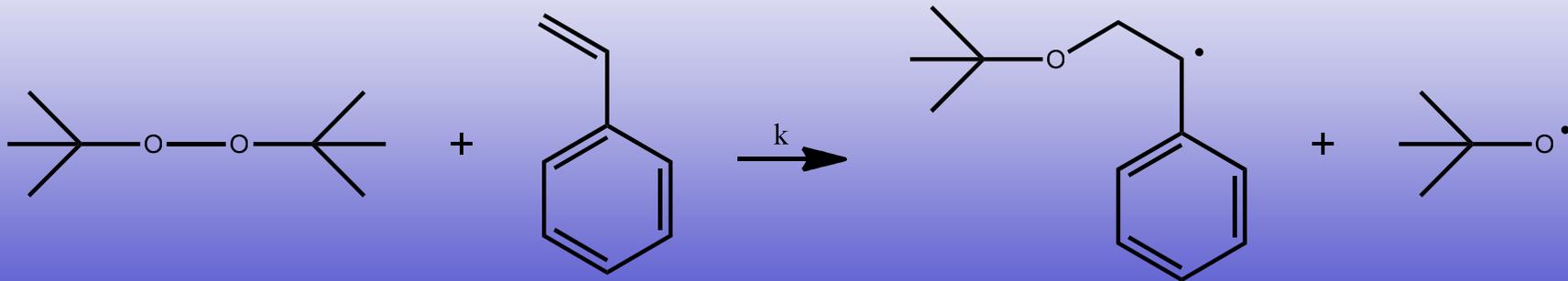
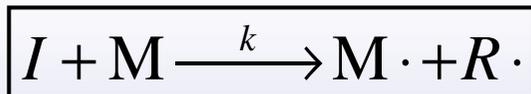
## Допущения



$$-\frac{d[M]}{dt} = V_{ин} + V_p \approx V_p$$



$$V_{ин} \gg V_{nep}$$

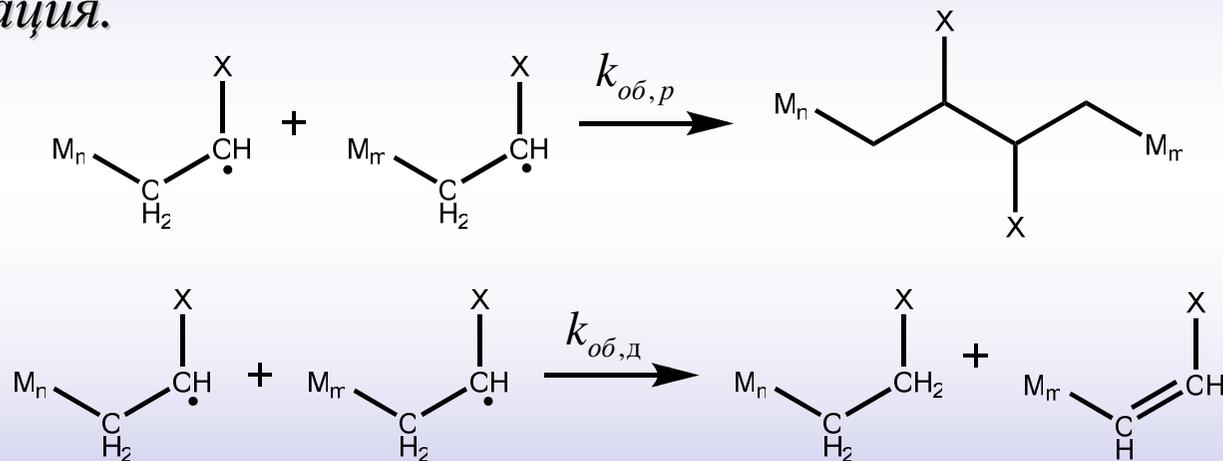




# Радикальная полимеризация

## Обрыв цепи

Обрыв цепи при радикальной полимеризации заключается в бимолекулярном взаимодействии двух макрорадикалов. При этом могут протекать две реакции: *диспропорционирование* или *рекомбинация*.



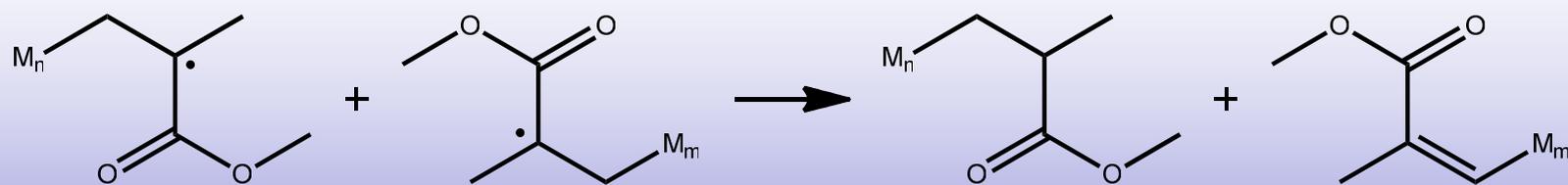
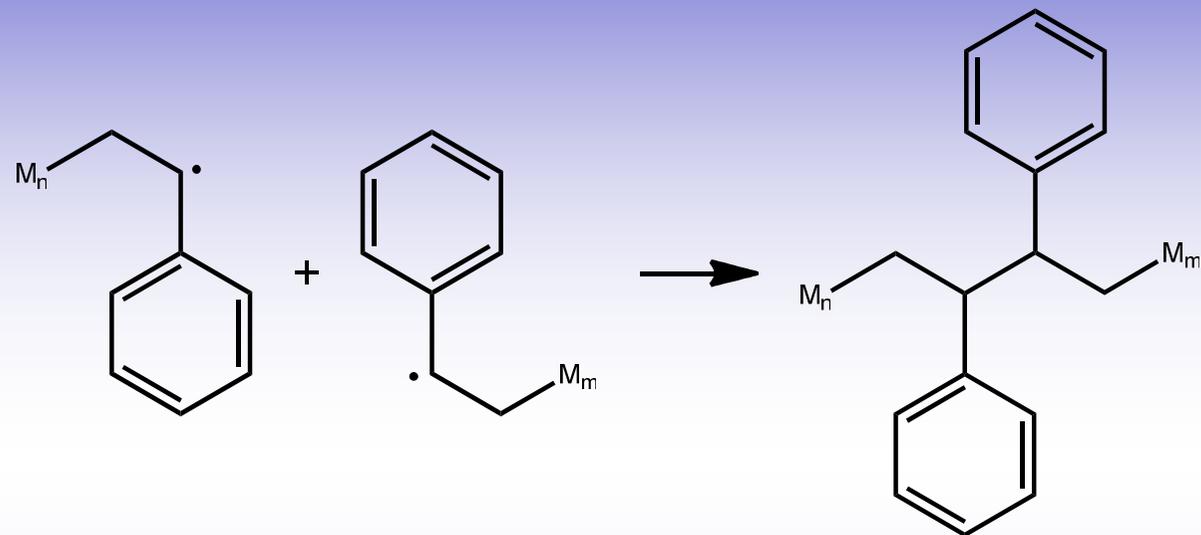
$$k_{об} = k_{об,p} + k_{об,д}$$

$$V_{об} = k_{об} [\text{M}\cdot]^2$$



# Радикальная полимеризация

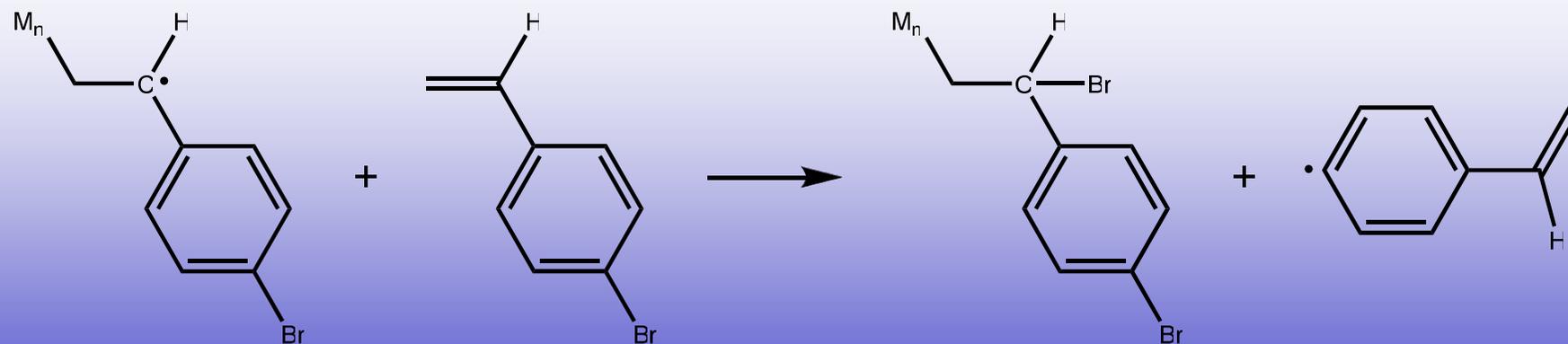
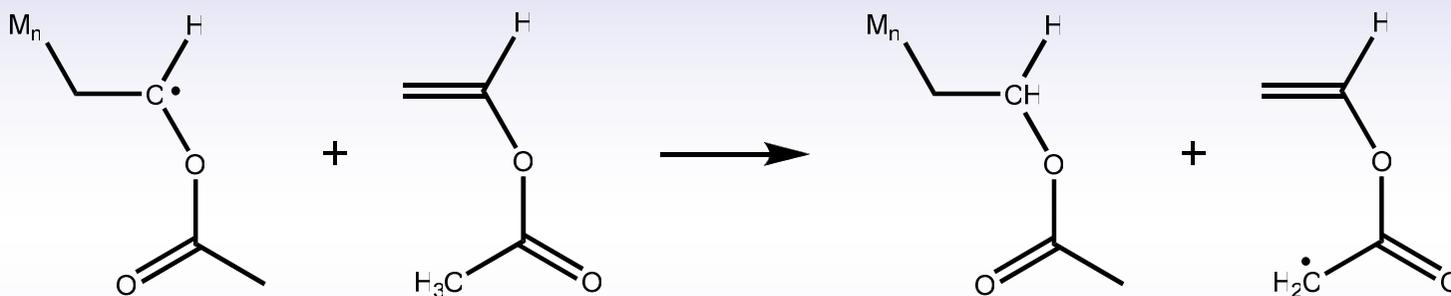
## Обрыв цепи





# Радикальная полимеризация

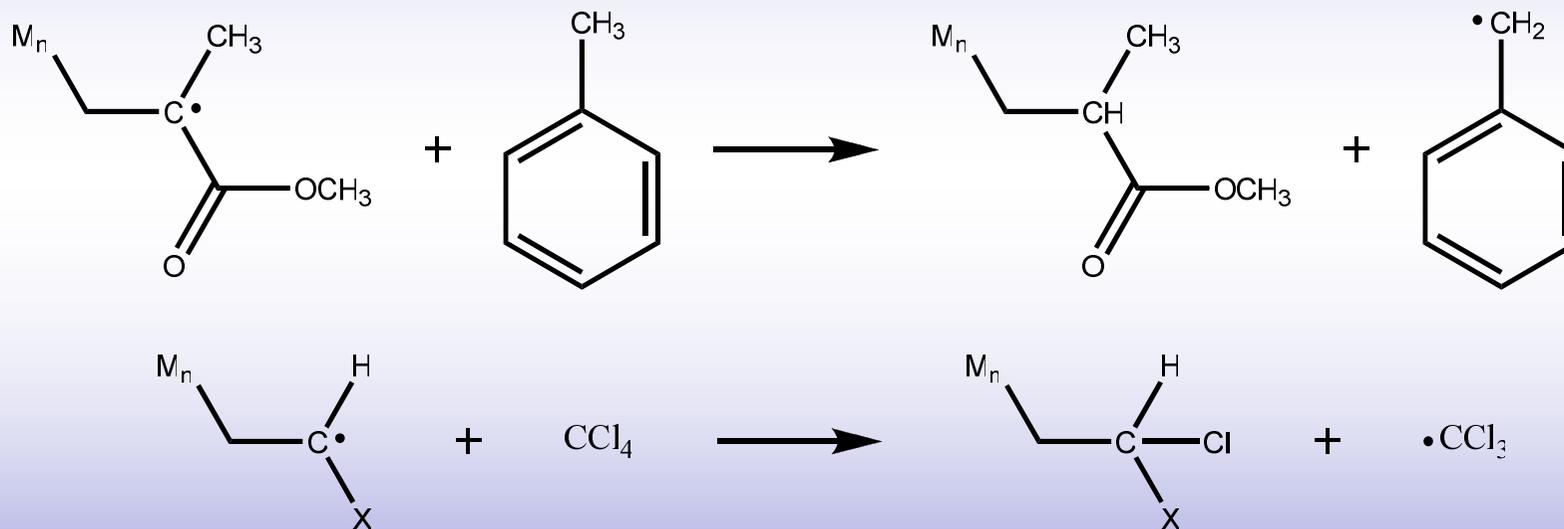
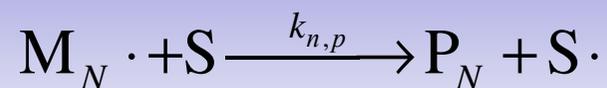
## Передача цепи





# Радикальная полимеризация

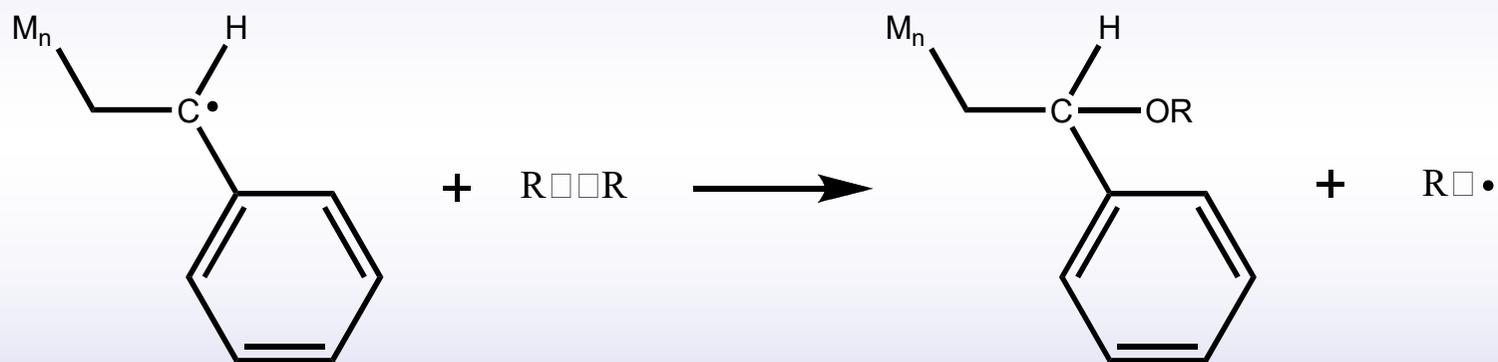
## Передача цепи





# Радикальная полимеризация

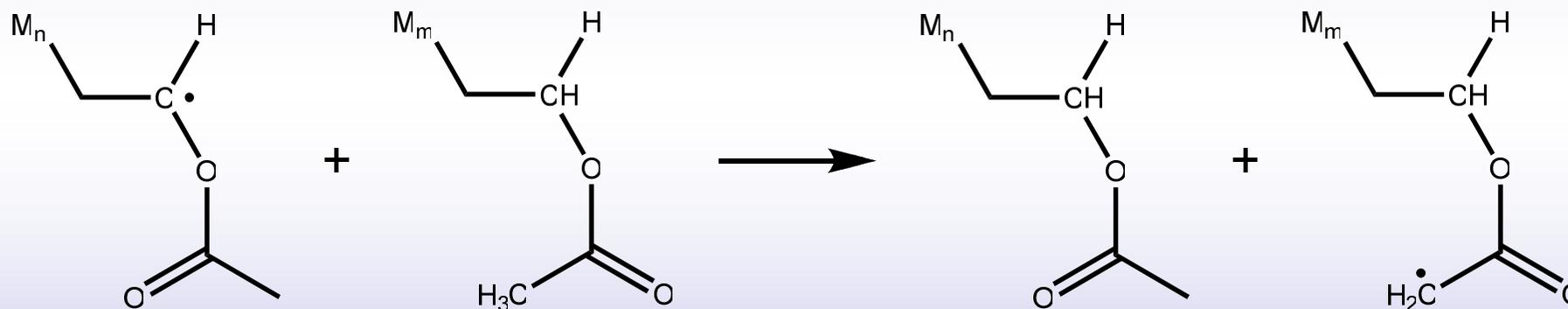
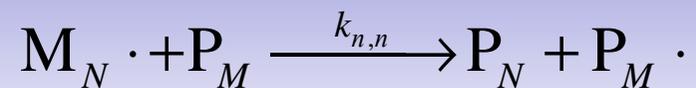
## Передача цепи





# Радикальная полимеризация

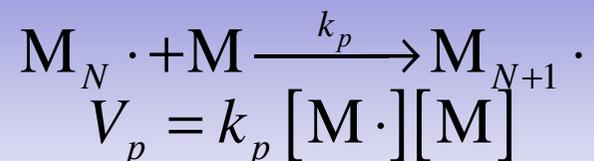
## Передача цепи





# Радикальная полимеризация

## Кинетическое уравнение скорости полимеризации



Величину  $[M \cdot]$  достаточно сложно определить ввиду малости ( $10^{-8}$  моль/л). Дальнейшие рассуждения базируются на предположении о том что при протекании реакции устанавливается постоянная и малая концентрация свободных радикалов. Впервые данное предположение введено в химическую кинетику Боденштейном и называется принципом квазистационарных концентраций. Согласно этому принципу, скорость зарождения радикалов равна скорости их гибели:

$$V_{об} = k_{об} [M \cdot]^2 \quad \xrightarrow{\quad} \quad V_{ин} = V_{об}$$

$$V_{ин} = V_{об} = 2k_{об} [M \cdot]^2$$

химическое  
иницирование

$$[M \cdot] = \left( \frac{V_{ин}}{2k_{об}} \right)^{1/2}$$

$$V_{ин} = 2fk_{пер} [I]$$

↑  
обрыв всегда  
бимолекулярный

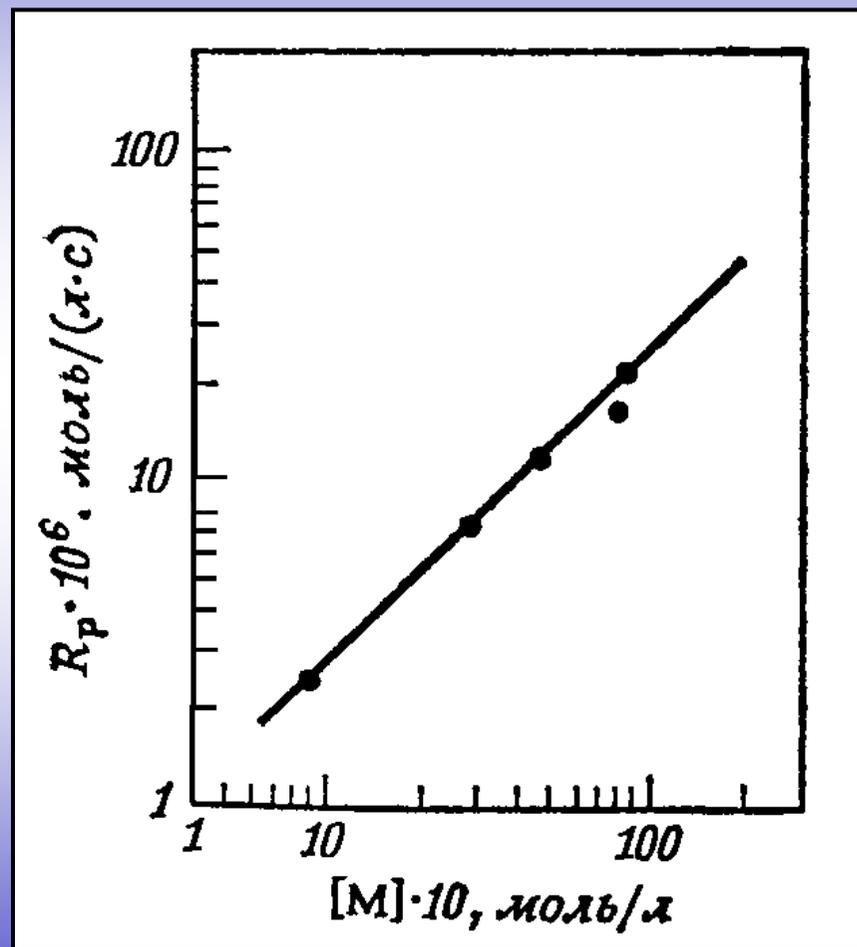
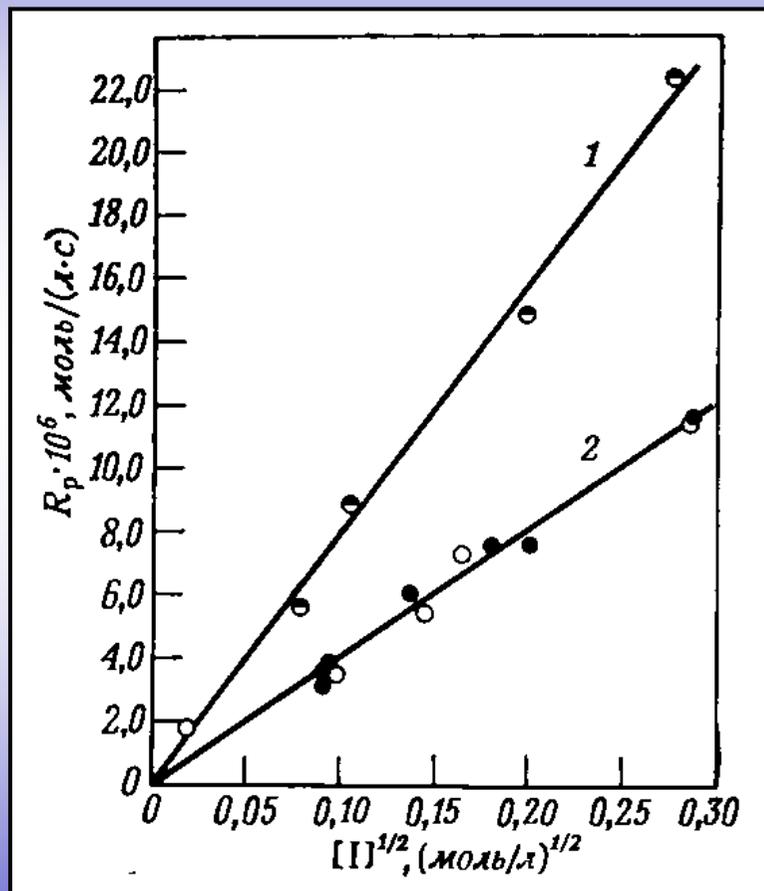
$$V_p = k_p [M] \left( \frac{V_{ин}}{2k_{об}} \right)^{1/2}$$

$$V_p = k_p [M] \left( \frac{2fk_{пер} [I]}{2k_{об}} \right)^{1/2}$$



# Радикальная полимеризация

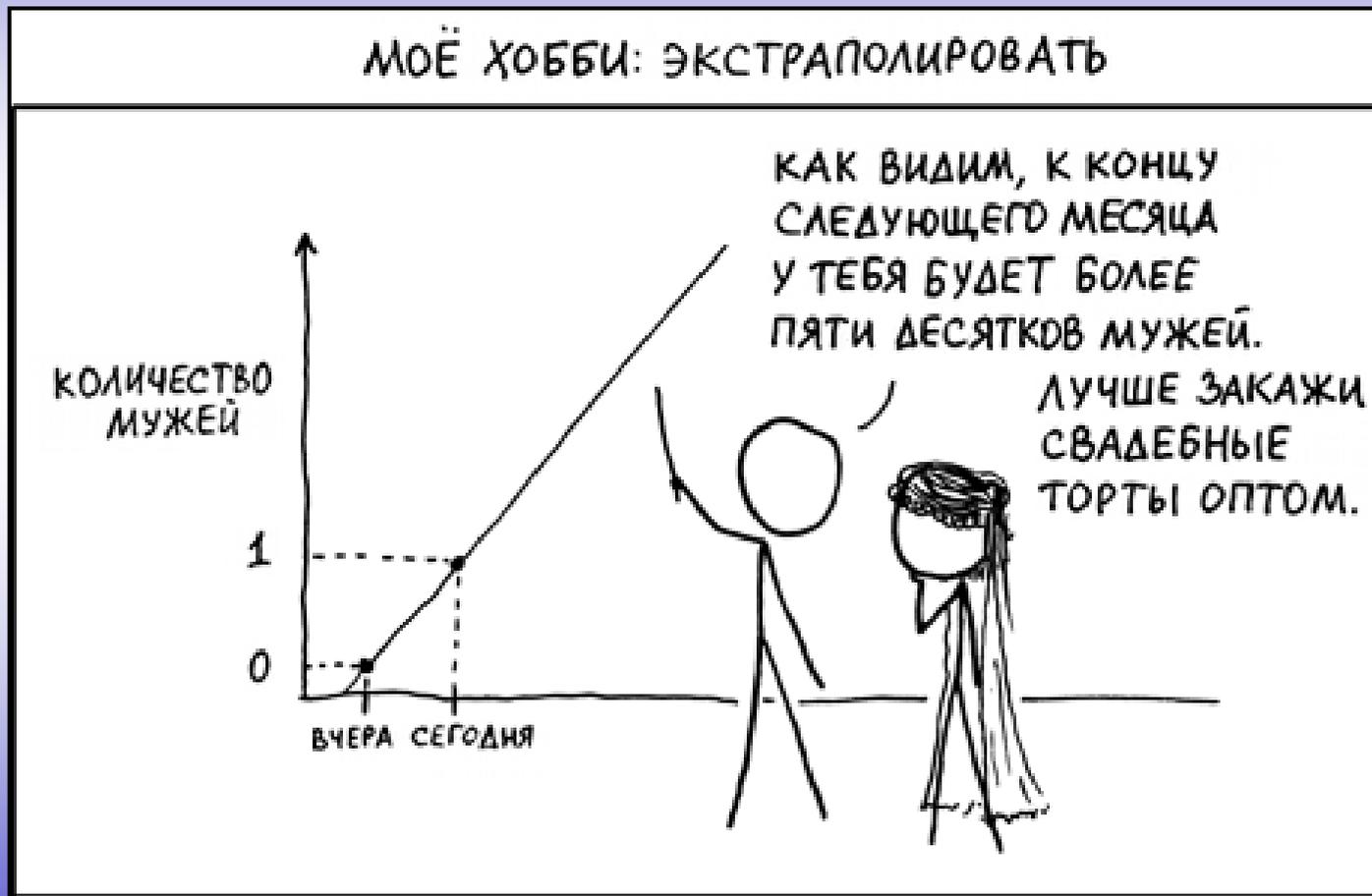
## Кинетическое уравнение скорости полимеризации





# Радикальная полимеризация

## Кинетическое уравнение скорости полимеризации





# Радикальная полимеризация

## Средняя степень полимеризации

Длина кинетической цепи ( $\nu$ ) определяется как среднее число молекул мономера, приходящееся на один образовавшийся активный центр. Очевидно, эта величина определяется отношением скорости роста цепи к скорости ее обрыва:

$$\nu = \frac{V_p}{V_{об}} = \frac{k_p [M]}{(2k_{об} V_{ин})^{1/2}}$$

Для химической инициации

$$\begin{aligned} V_{ин} &= 2fk_{пер} [I] \\ \nu &= \frac{V_p}{V_{об}} = \frac{k_p [M]}{2(fk_{об} k_{пер} [I])^{1/2}} \end{aligned}$$

$$\bar{X}_n = \begin{cases} 2\nu & \text{при обрыве по рекомбинации} \\ \nu & \text{при обрыве по диспропорционированию} \end{cases}$$



# Радикальная полимеризация

## Значения параметров полимеризации

Параметр	Единица измерения	Общий порядок величин
$R_{и}$	МОЛЬ/(Л·С)	$10^{-8}—10^{-10}$
$k_{г}$	С <sup>-1</sup>	$10^{-4}—10^{-6}$
[I]	МОЛЬ/Л	$10^{-2}—10^{-4}$
$[M·]_s$	МОЛЬ/Л	$10^{-7}—10^{-9}$
$(R_p)_s$	МОЛЬ/(Л·С)	$10^{-4}—10^{-6}$
[M]	МОЛЬ/Л	10 — $10^{-1}$
$k_p$	Л/(МОЛЬ·С)	$10^2 — 10^4$
$R_o$	МОЛЬ/(Л·С)	$10^{-8}—10^{-10}$
$k_o$	Л/(МОЛЬ·С)	$10^6 — 10^8$
$\tau_s$	С	$10^{-1}—10$
$k_p/k_o$	—	$10^{-4}—10^{-6}$
$k_p/k_o^{1/2}$	Л <sup>1/2</sup> /(МОЛЬ·С) <sup>1/2</sup>	1— $10^{-2}$



# Радикальная полимеризация

## Влияние реакций передачи на степень полимеризации

$$\bar{X}_n = \frac{V_p}{V_{об}} = \frac{k_p [M]}{(2k_{об} V_{ин})^{1/2}}$$

$$\bar{X}_n = \frac{V_p}{V_{об} + V_{n,m} + V_{n,p} + V_{n,ин}}$$

$$\frac{1}{\bar{X}_n} = \frac{1}{\bar{X}_0} + \frac{k_{n,m} [M][M\cdot]}{k_p [M][M\cdot]} + \frac{k_{n,p} [S][M\cdot]}{k_p [M][M\cdot]} + \frac{k_{n,ин} [I][M\cdot]}{k_p [M][M\cdot]}$$

$$C_m = \frac{k_{n,m}}{k_p} \quad C_p = \frac{k_{n,p}}{k_p} \quad C_{p,ин} = \frac{k_{n,ин}}{k_p}$$

$$\frac{1}{\bar{X}_n} = \frac{1}{\bar{X}_0} + C_m + C_p \frac{[S]}{[M]} + C_{ин} \frac{[I]}{[M]}$$



# Радикальная полимеризация

## Влияние реакций передачи на степень полимеризации

Константы передачи цепи на мономер	
Мономер	$C_M \cdot 10^4$ при 60 °С
Акриламид	0,6
Акрилонитрил	0,26—0,3
Метилакрилат	0,036—0,325
Метилметакрилат	0,07—0,18
Стирол	0,6—1,1
Винилацетат	1,75—2,8
Винилхлорид	6,25

Константы передачи цепи на инициатор		
Инициатор	$C_I$ для полимеризации при 60 °С	
	стирола	метилметакрилата
2,2'-Азо-бис-изобутиронитрил	0	0
Перекись <i>трет</i> -бутила	0,0003—0,0013	—
Перекись кумола	0,01	—
Перекись лауроила	0,024	—
Перекись бензоила	0,048—0,055	0,02
Гидроперекись <i>трет</i> -бутила	0,035	1,27
Гидроперекись кумола	0,063	0,33



# Радикальная полимеризация

## Влияние реакций передачи на степень полимеризации

Константы передачи цепи для различных соединений		
	стирола	винилацетата
Бензол	0,023	1,2
Циклогексан	0,031	7,0
Гептан	0,42	17,0
Толуол	0,125	21,6
Этилбензол	0,67	55,2
Изопропилбензол	0,82	89,9
<i>трет</i> -Бутилбензол	0,06	3,6
<i>n</i> -Бутилхлорид	0,04	10
<i>n</i> -Бутилбромид	0,06	50
Ацетон	0,40	11,7
Уксусная кислота	0,20	1,1; 10
<i>n</i> -Бутиловый спирт	0,40	20
Хлороформ	0,5	150
<i>n</i> -Бутилодид	1,85	800
Бутиламин	0,5	—
Триэтиламин	7,1	370
<i>n</i> -Бутилдисульфид	24	10 000
Четыреххлористый углерод	90	9 600
Четырехбромистый углерод	22 000	28 700
<i>трет</i> -Бутилмеркаптан	37 000	—
<i>n</i> -Бутилмеркаптан	210 000	480 000



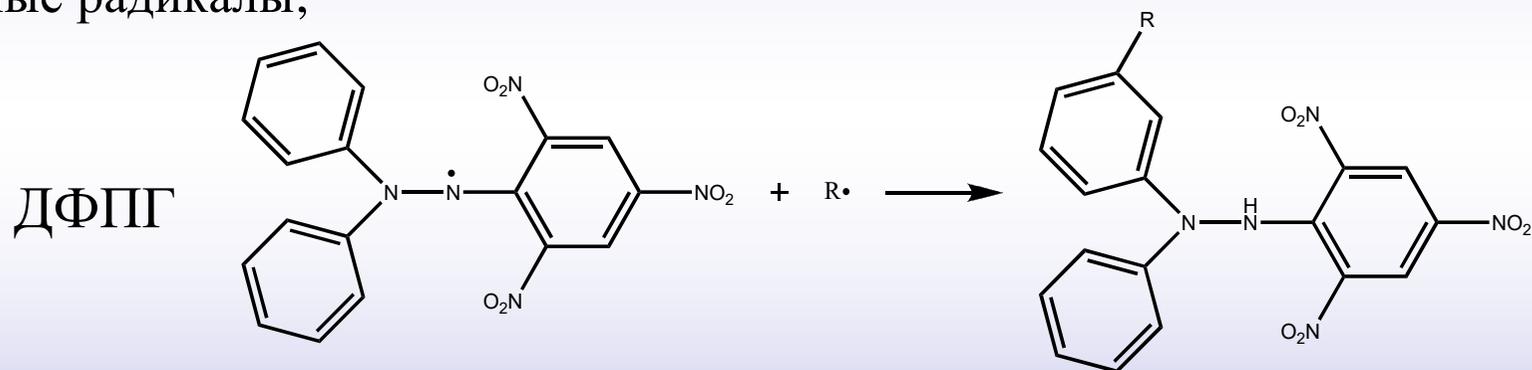
# Радикальная полимеризация

## Ингибиторы

Вещества, добавление которых приводит к обрыву кинетической цепи, называют *ингибиторами*.

К ингибиторам относятся следующие классы веществ:

а) стабильные радикалы;



б) ароматические многоядерные молекулы;

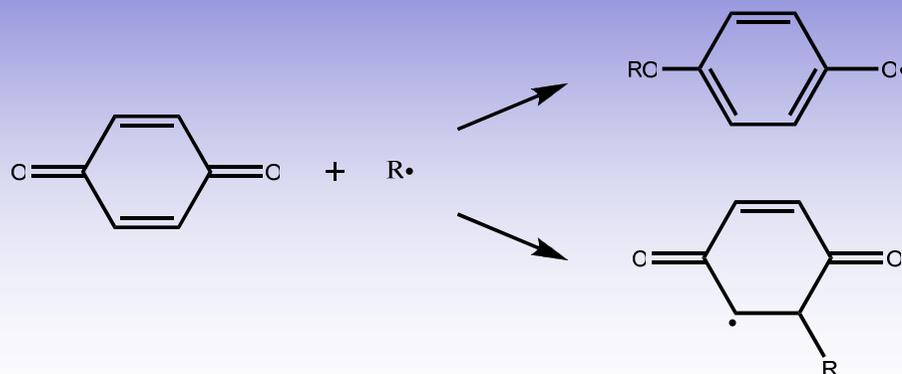




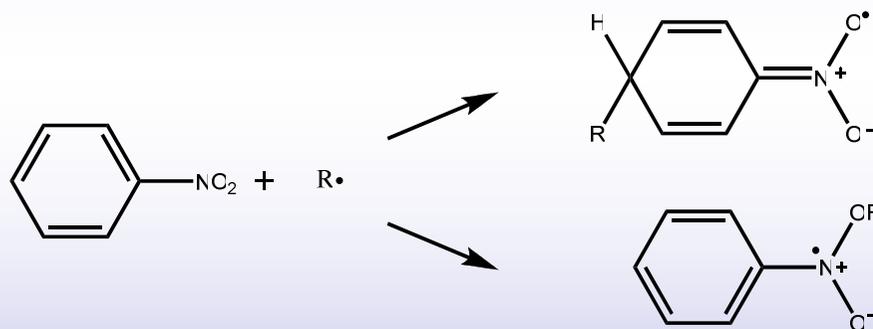
# Радикальная полимеризация

## Ингибиторы

в) хиноны;



г) нитросоединения;



д) нитрозосоединения;

е) высокозарядные ионы ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ );



ж) некоторые неметаллы ( $\text{O}_2$ , S,  $\text{I}_2$ ).





# Радикальная полимеризация

## Ингибиторы

Константы ингибирования в реакциях полимеризации при 50 °С		
Ингибитор	Мономер	$z = k_z/k_p$
Нитробензол	Метилакрилат	0,00464
	Стирол	0,326
	Винилацетат	11,2
1,3,5-Тринитробензол	Метилакрилат	0,204
	Стирол	64,2
	Винилацетат	404
<i>n</i> -Бензохинон	Акрилонитрил	0,91
	Метилметакрилат	4,5
	Стирол	518
ДФПГ FeCl <sub>3</sub> в диметилформамиде	Метилметакрилат	2 000 б
	Акрилонитрил	3,3
	Стирол	536
Кислород	Винилацетат	~ 800
	Метилметакрилат	33 000
	Стирол	14 600
Сера	Метилметакрилат	0,075
	Винилацетат	470
Анилин	Метилметакрилат	0,0001
	Винилацетат	0,015
Фенол	Метилметакрилат	0,0002
	Винилацетат	0,012



# Радикальная полимеризация

## Влияние основных факторов на полимеризацию

### Температура

Повышение температуры приводит к увеличению констант скоростей всех элементарных стадий. Энергия активации инициирования является самой большой среди всех стадий. Увеличение скорости инициирования приводит к увеличению стационарной концентрации радикалов.

$$V_{об} = k_{об} [M\cdot]^2 \quad V_p = k_p [M\cdot][M]$$
$$\bar{X}_n = \frac{V_p}{V_{об}}$$

### Давление

Давление, как правило, увеличивает скорость и степень полимеризации. Это явление связано со значительной разницей молярных объемов мономера и полимера. При превращении мономера в полимер объем системы уменьшается на 20–25 % вследствие возникновения новых химических связей.



# Радикальная полимеризация

## Влияние основных факторов на полимеризацию

### Концентрация инициатора и мономера

Зависимость скорости реакции и средней степени полимеризации определяется исходя из кинетического уравнения. В случае химически инициированной полимеризации:

$$V_p = k_p [M] \left( \frac{fk_{nep} [I]}{k_{об}} \right)^{1/2}$$

$$V_p \sim [M][I]^{1/2}$$

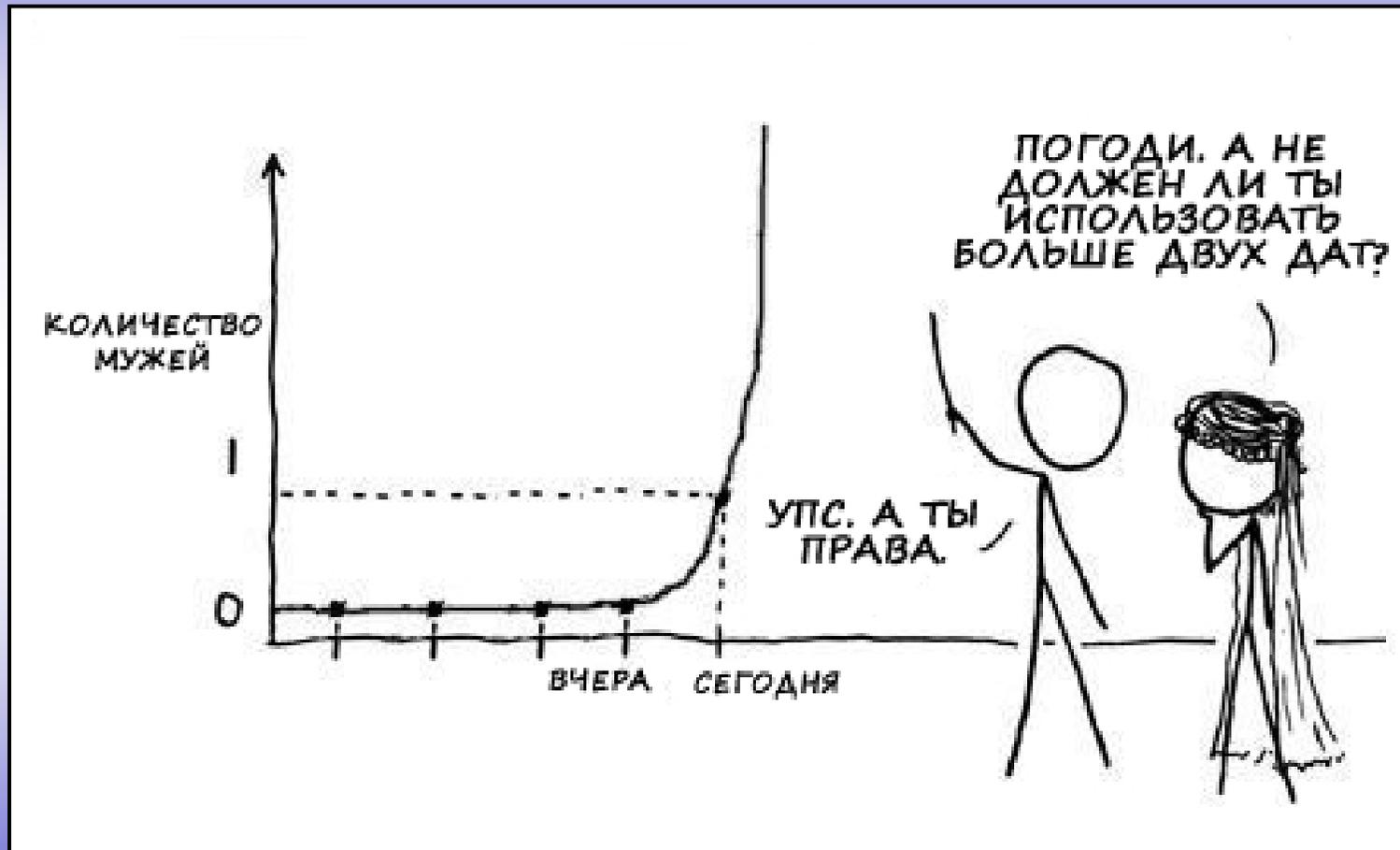
$$\bar{X}_n = \frac{k_p [M]}{2(k_{об}fk_{nep} [I])^{1/2}}$$

$$\bar{X}_n \sim [M][I]^{-1/2}$$



# Радикальная полимеризация

## Влияние основных факторов на полимеризацию





# Радикальная полимеризация

## Влияние основных факторов на полимеризацию

### Время (гель-эффект)

Проявление данного эффекта обусловлено уменьшением константы скорости реакции обрыва из-за увеличения вязкости реакционной среды. Скорость рекомбинации (или диспропорционирования) макрорадикалов уменьшается ввиду трудности поступательной и сегментальной диффузии.

