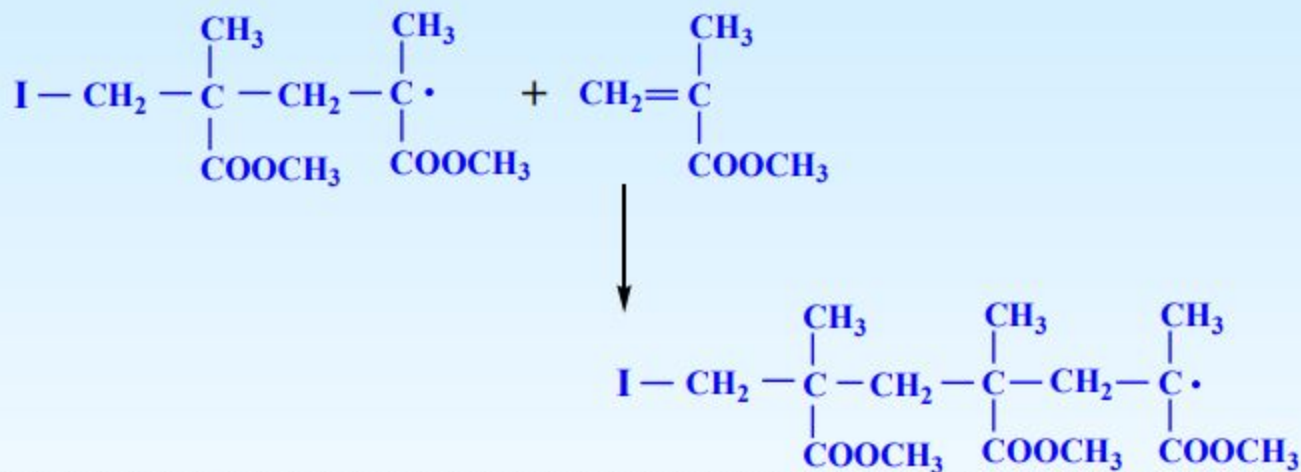
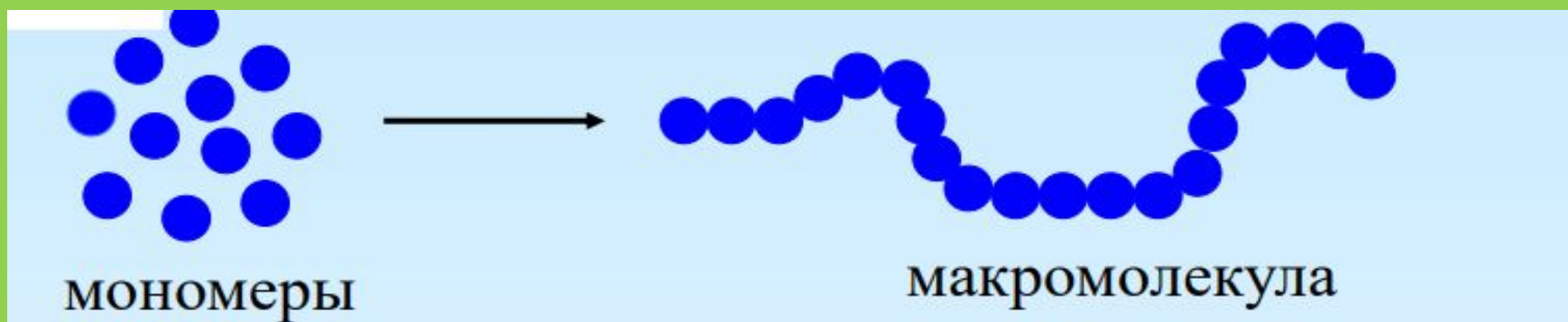


# Лекция № 2

## СИНТЕЗ ПОЛИМЕРОВ. ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ



**Полимеризация** - это процесс  
образования макромолекул путем  
последовательного присоединения  
молекул мономера к растущему  
активному центру

## Способность к полимеризации ненасыщенных мономеров

Мономер	Тип иницирования		
	радикальный	катионный	анионный
Этилен	+	+	+
1-алкилолефин	-	-	-
1,1-диалкилолефин	-	+	-
Диены-1,3	+	+	+
Стиролы	+	+	+
Галогенированные олефины	+	-	-
Сложные виниловые эфиры	+	-	-
Акрилаты, метакрилаты	+	-	+
Акрилонитрил	+	-	+
Акриламид	+	-	+
Простые виниловые эфиры	-	+	-
Альдегиды, кетоны	-	+	+

# РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

Основные стадии полимеризации:

1. Инициирование
2. Рост цепи
3. Обрыв цепи
4. Передача цепи

# Способы инициирования

## радикальной полимеризации

I. Инициирование – это реакция, в результате которой возникает радикал

### Термическое инициирование

(образование свободных радикалов под действием тепла)

### Фотохимическое инициирование –

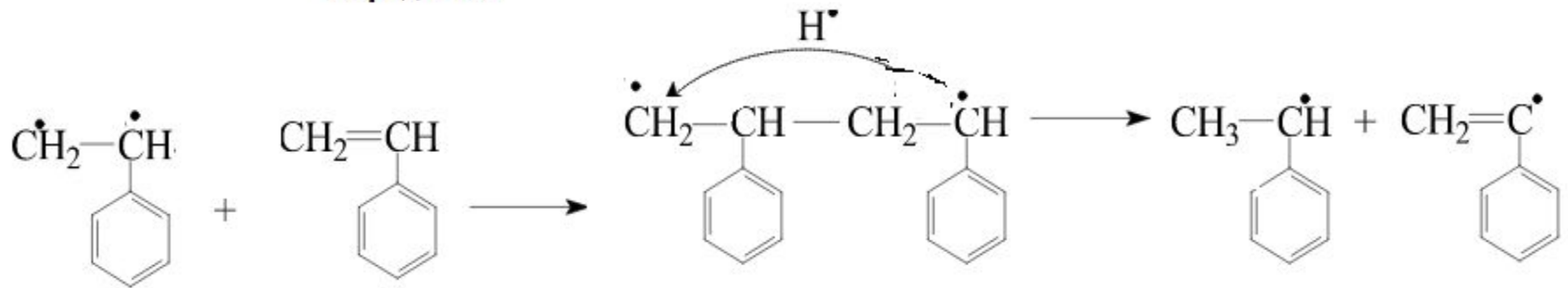
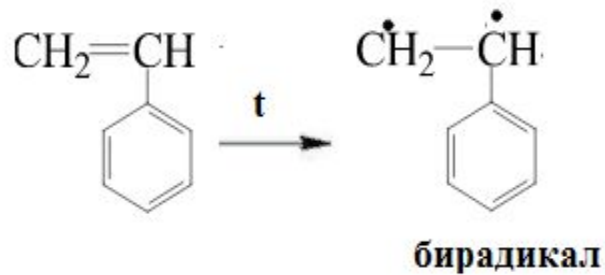
процесс образования свободных радикалов из мономерных молекул при действии света определенной длины

### Радиационное инициирование –

процесс образования радикалов при действии ионизирующего излучения ( $\gamma$ -кванты, рентгеновские лучи)

### Химическое инициирование

# Термическое иницирование

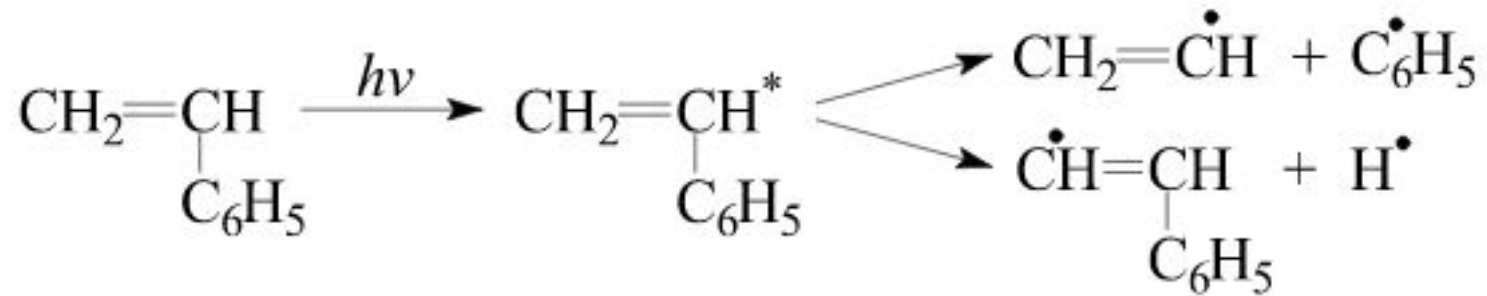


## Недостатки термического иницирования:

- 1) мала скорость процесса;
- 2) мала молекулярная масса образующегося полимера;
- 3) температура процесса должна быть высокой, чтобы скорость была приемлемой, однако при высокой температуре возможна термическая деструкция полимера.

# Фотохимическое инициирование

Фотоинициирование без добавления специальных веществ возможно для тех мономеров, которые имеют основную полосу поглощения в ультрафиолетовой области (стирол и его производные, метилметакрилат).



Недостатки фотохимического инициирования:

- 1) мал квантовый выход (выход радикалов);
- 2) мала скорость реакции полимеризации;
- 3) мала молекулярная масса образующегося полимера.

Фотохимическая полимеризация в настоящее время активно используется:

- в стоматологии, место цементных пломб старого образца прочно заняли стоматологические светоотверждающиеся пломбы.

# Радиационное инициирование

При действии электромагнитного излучения ( $\gamma$ -кванты, рентгеновские лучи) или радиоактивных частиц (электроны или  $\beta$ -частицы, нейтроны,  $\alpha$ -частицы) происходит возбуждение молекулы мономера (или его примеси, растворителя) с последующей ионизацией, сопровождающейся выбросом электрона:

Этот способ инициирования имеет ряд преимуществ по сравнению с другими способами инициирования:

- 1) высокую чистоту образующихся полимеров;
- 2) возможность проведения реакции при обычных и низких температурах;
- 3) не требует введения дополнительных веществ.

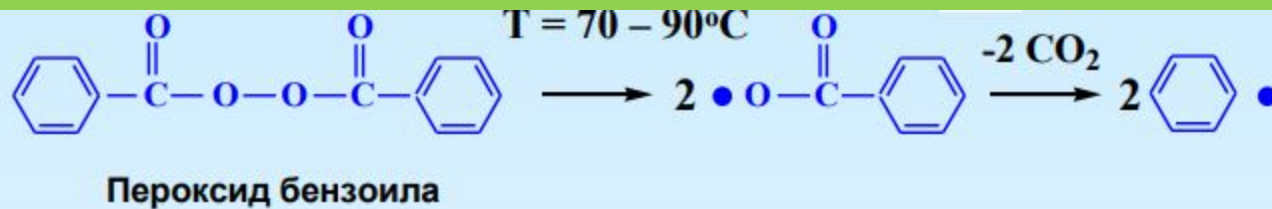
Наряду с достоинствами этого метода необходимо выделить его недостатки:

- 1) требуется сложное оборудование и защита от излучения;
- 2) возможно протекание побочных процессов (деструкция, прививка и структурирование);

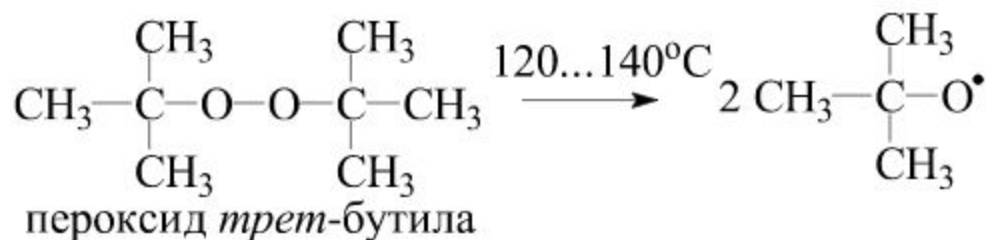


# Химическое инициирование

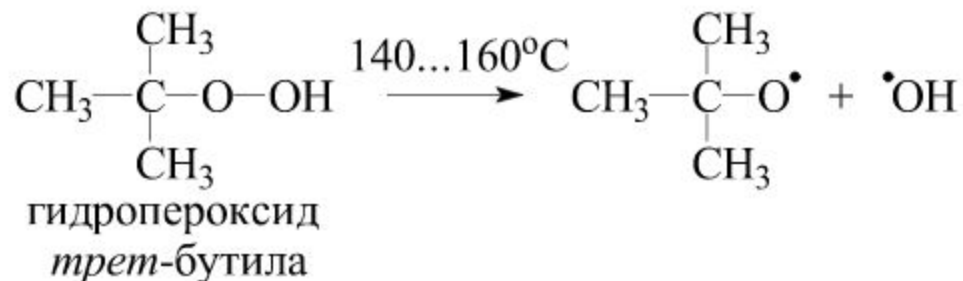
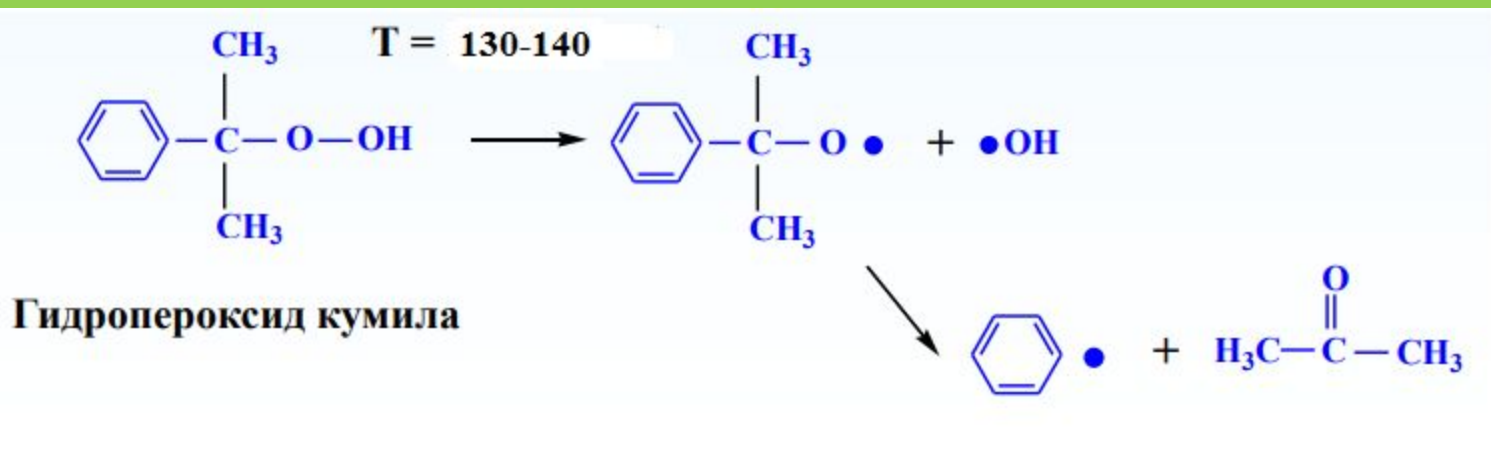
I.  
Ацилпероксиды



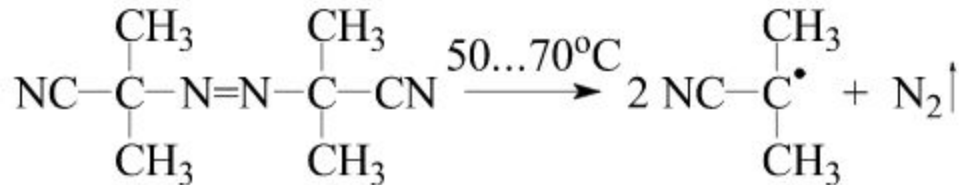
II.  
Алкилпероксиды



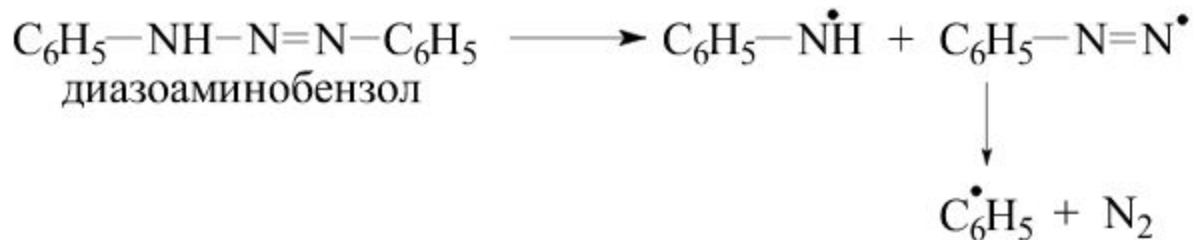
III.  
Гидропер



## IV. Азо- и диаз

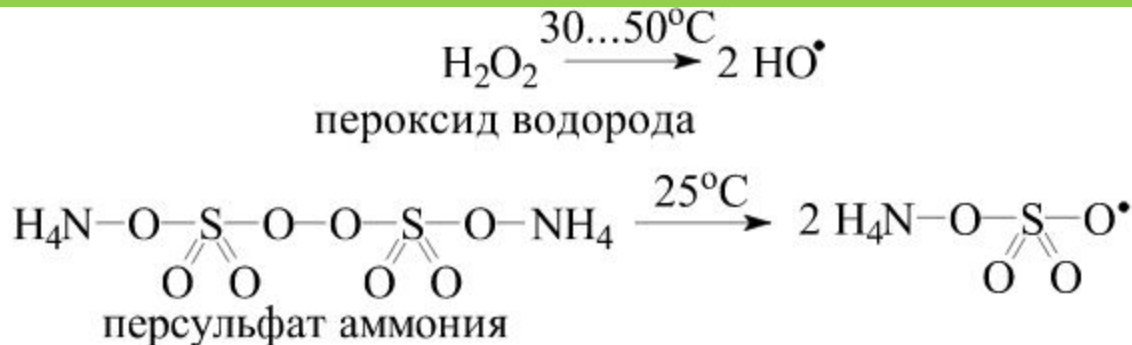


динитрил азодиизомасляной кислоты  
ДАК, "порофор-N"



## V. Неорганические

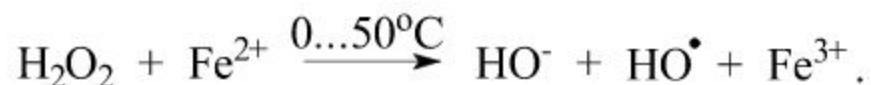
ини



## VI. Окислительно-восстановительные системы (ОВС)

Применение для инициирования реакций радикальной полимеризации окислительно-восстановительных систем (ОВС, редокс-систем), прежде всего, связано с существенным снижением энергии активации распада инициаторов на свободные радикалы и уменьшением таким образом энергетических затрат в производственных условиях.

- В качестве водорастворимых ОВС применяется реактив Фентона: водный раствор пероксида водорода + соль двухвалентного железа (сульфат закиси железа)

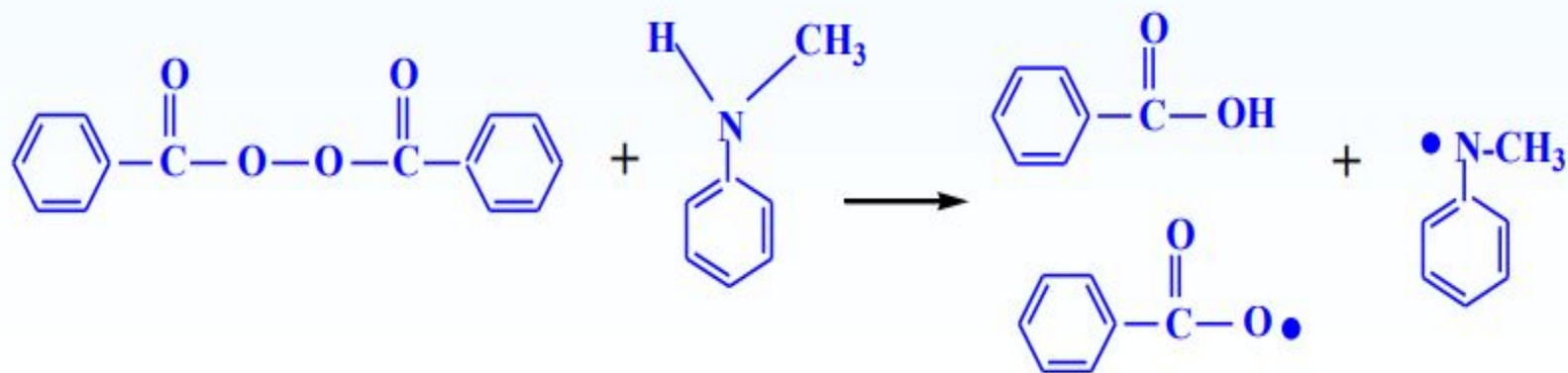


При замене пероксида водорода органическими гидропероксидом или пероксидом протекает аналогичная реакция



где  $\text{Me}^{2+} = \text{Fe}^{2+}, \text{Cr}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Pb}^{2+}$ .

**Окислительно-восстановительные системы (органические среды) –  
перекись бензоила – метиланилин**



# Механизм радикальной полимеризации

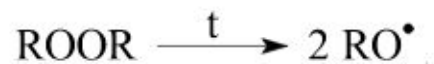
## I. СТАДИЯ. *Инициирование и начало роста цепи*

Эта стадия характеризуется двумя последовательными подстадиями:

- разложение инициатора с образованием первичных радикалов



на примере, пероксида

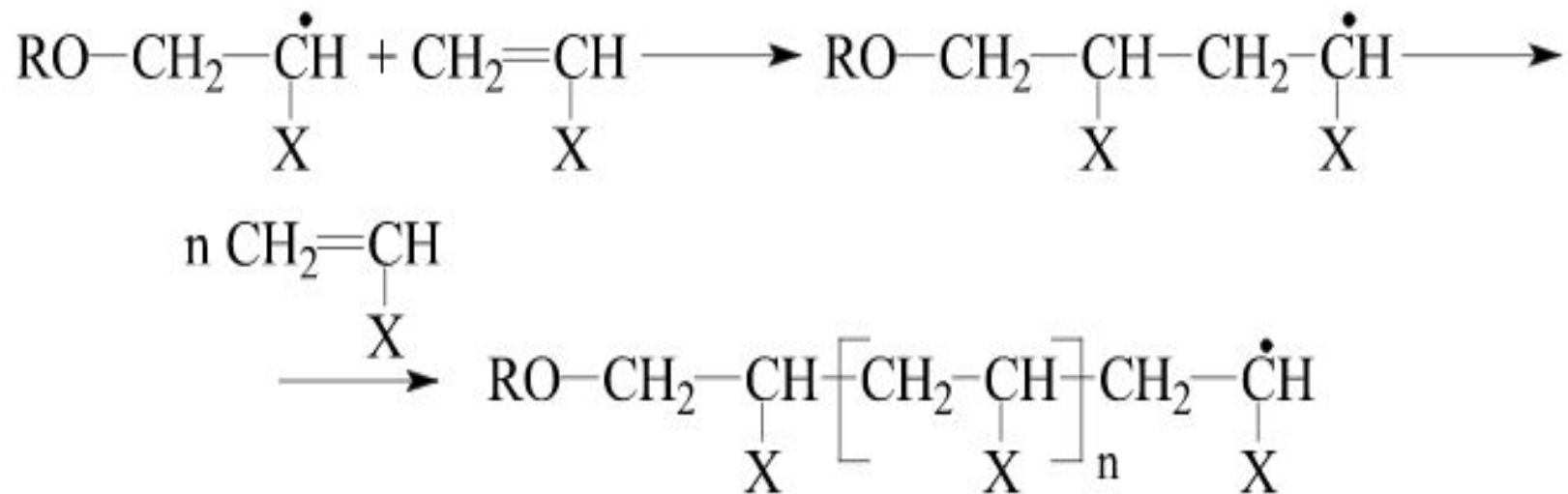


- взаимодействие образовавшегося радикала  $R^{\bullet}$  с молекулой мономера  $M$ .



## II. СТАДИЯ. *Рост цепи*

Это основная стадия радикальной полимеризации, ответственная за образование макромолекул.



В большинстве случаев рост цепи осуществляется по типу присоединения «голова к хвосту»

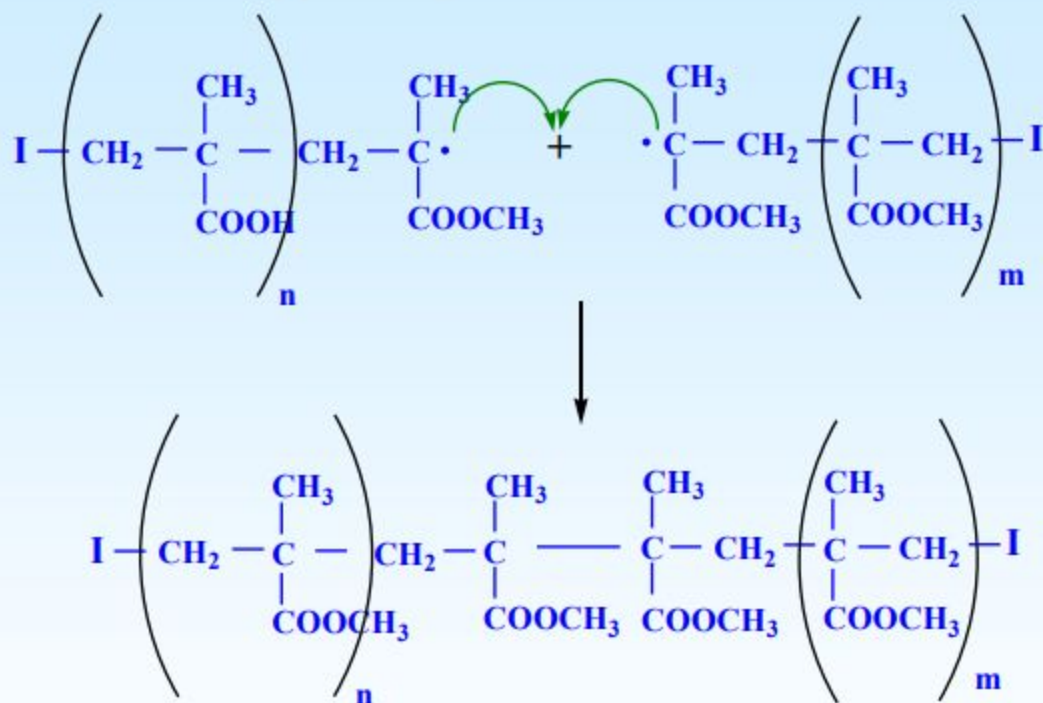
### III. СТАДИЯ. *Обрыв цепи*

Прекращение роста макромолекулы может происходить двумя путями:

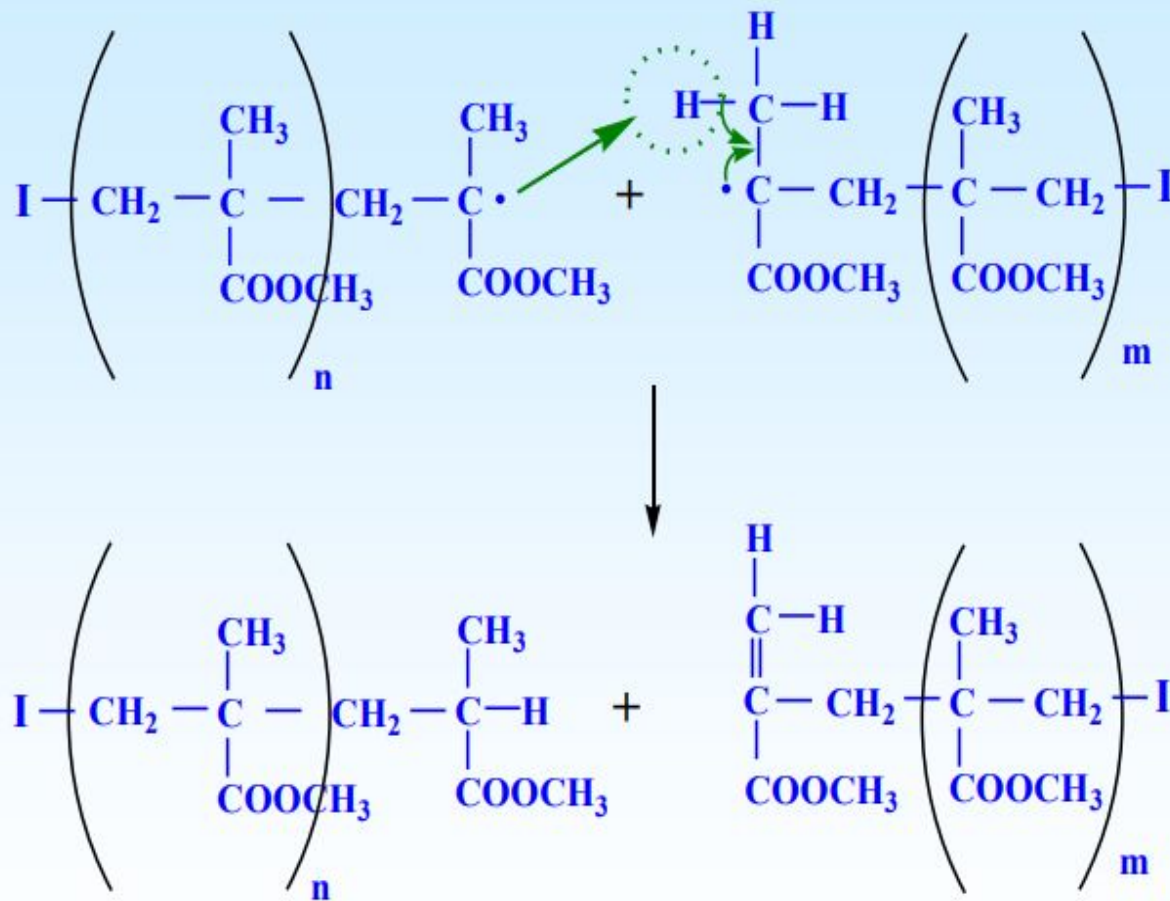
- ✓ обрыв цепи;
- ✓ передача цепи.

**Обрыв цепи** – эта заключительная элементарная стадия процесса полимеризации, на которой происходит гибель активных центров.

#### Вариант 1: Рекомбинация



## Вариант 2: Диспропорционирование



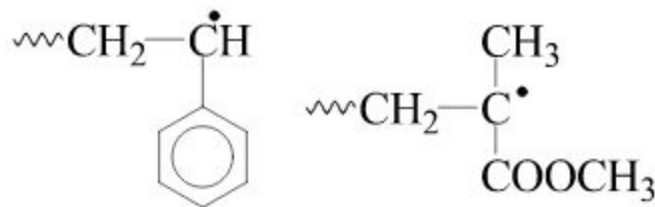
Установлено, что при синтезе большинства полимеров происходит в основном рекомбинация. Диспропорционирование осуществляется в двух случаях:

1) при высоких температурах (поскольку энергия активации диспропорционирования выше, чем рекомбинации, повышение температуры благоприятствует развитию реакции диспропорционирования);



## 2) в случае разветвленных радикалов.

Так, например, при полимеризации стирола практически всегда идет рекомбинация, а при полимеризации метилметакрилата образуется разветвленный радикал и наблюдается как рекомбинация, так и диспропорционирование.



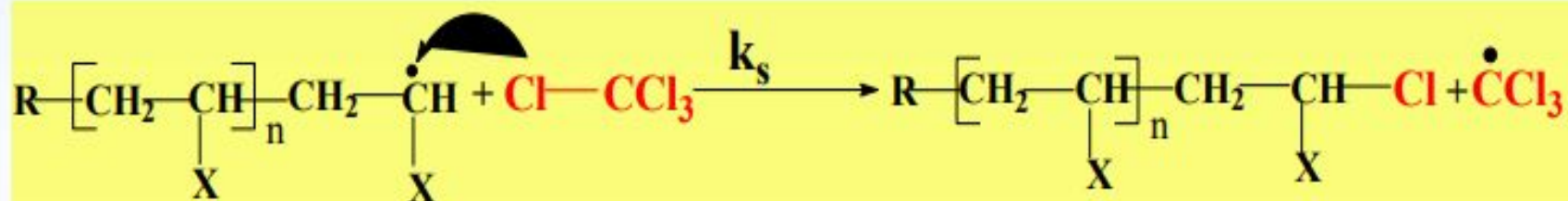
За счет рекомбинации и диспропорционирования прекращается рост материальной цепи (молекулярная масса перестает возрастать) и кинетической цепи (исчезают активные центры). Однако в процессе свободнорадикальной полимеризации возможен еще один элементарный акт, связанный с прекращением роста материальной цепи, но с сохранением кинетической, т. е. с возникновением нового свободнорадикального активного центра. Такие реакции называются реакциями передачи цепи.

## Что из себя представляют реакции передачи цепи?

Реакция передачи цепи – это реакция взаимодействия макрорадикала с любой неактивной частицей, в результате которой:

- 1 – макрорадикал дезактивируется (превращается в полимер);
- 2 – неактивная частица превращается в новый активный радикал, который

Пример 1: Передача цепи на растворитель:



Константы передачи цепи ( $C_{пер}$ ) на различные растворители при полимеризации стирола при 60°C

Агент передачи цепи		$C_{пер} \cdot 10^4$
Название	Формула	
Бензол		0.018
Толуол	$C_6H_5-CH_3$	0.125
Хлороформ	$CHCl_3$	0.5
Четыреххлористый углерод	$CCl_4$	90
<i>n</i> -Бутилмеркаптан	$(C_4H_9)-S-H$	220000

Чем больше константа передачи цепи ( $C_{пер}$ ), тем в меньшем количестве вводится данное соединение в реакцию с целью регулирования длины цепи. Снижение молекулярной массы пропорционально количеству добавленного регулятора, и это позволяет получать полимеры с нужной молекулярной массой.

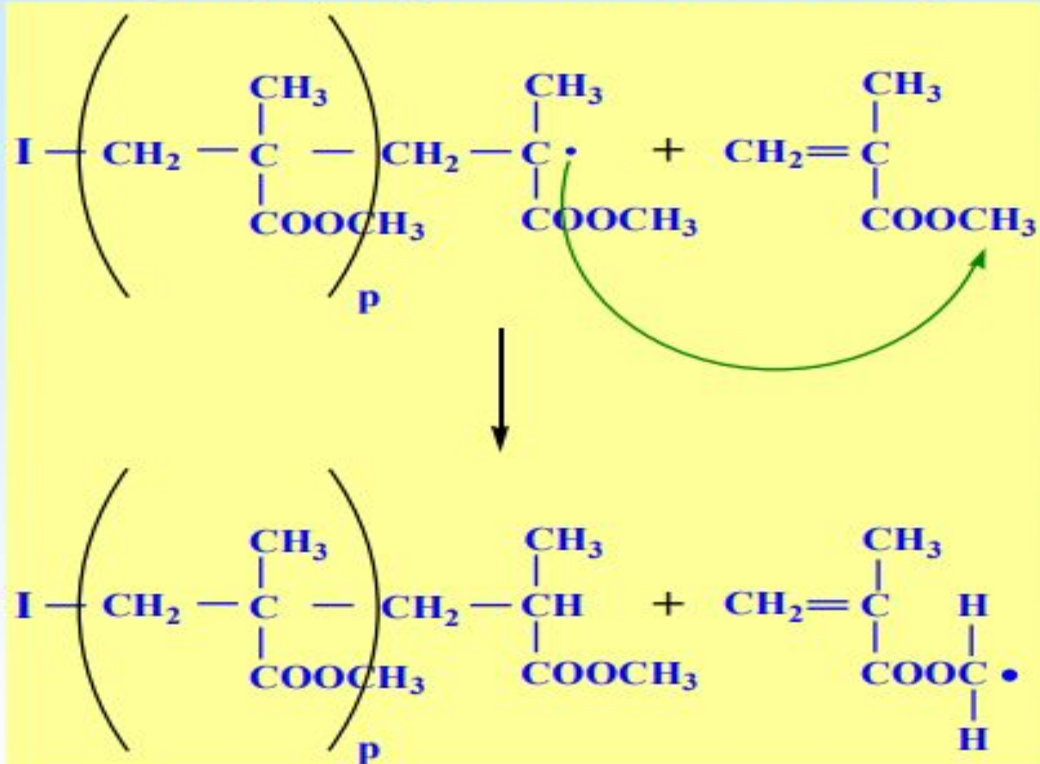
$$C_s = \frac{k_s}{k_{рост}}$$

$C_s$  – относительная константа передачи на растворитель. Вещества с  $C_s > 1$  ( $CCl_4$ ,  $CBr_4$ ,  $C_4H_9SH$ ) называют передатчиками цепи. Их специально вводят в реакционную смесь для уменьшения степени полимеризации образующегося полимера.

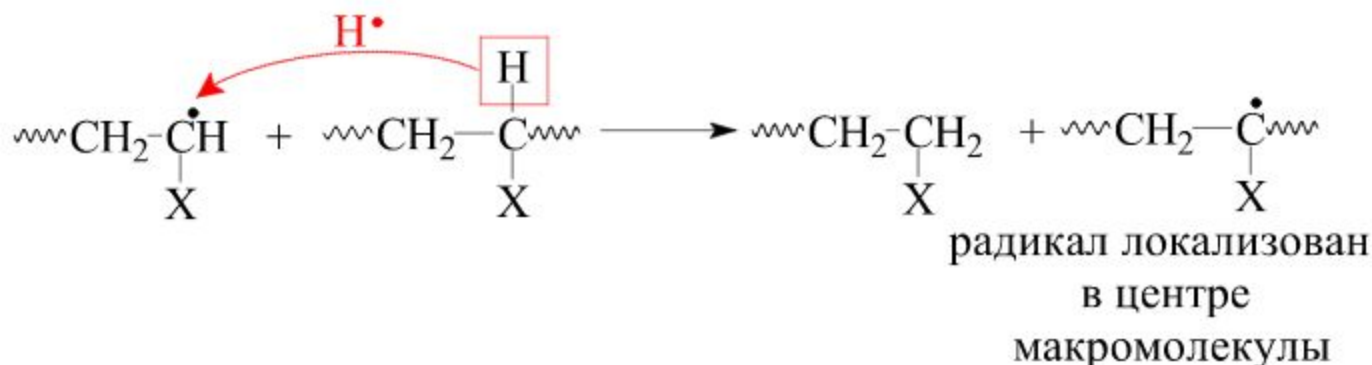


**Реакции передачи цепи практически не влияют на скорость полимеризации, но уменьшают степень полимеризации**

## Пример 2: Передача цепи на мономер:

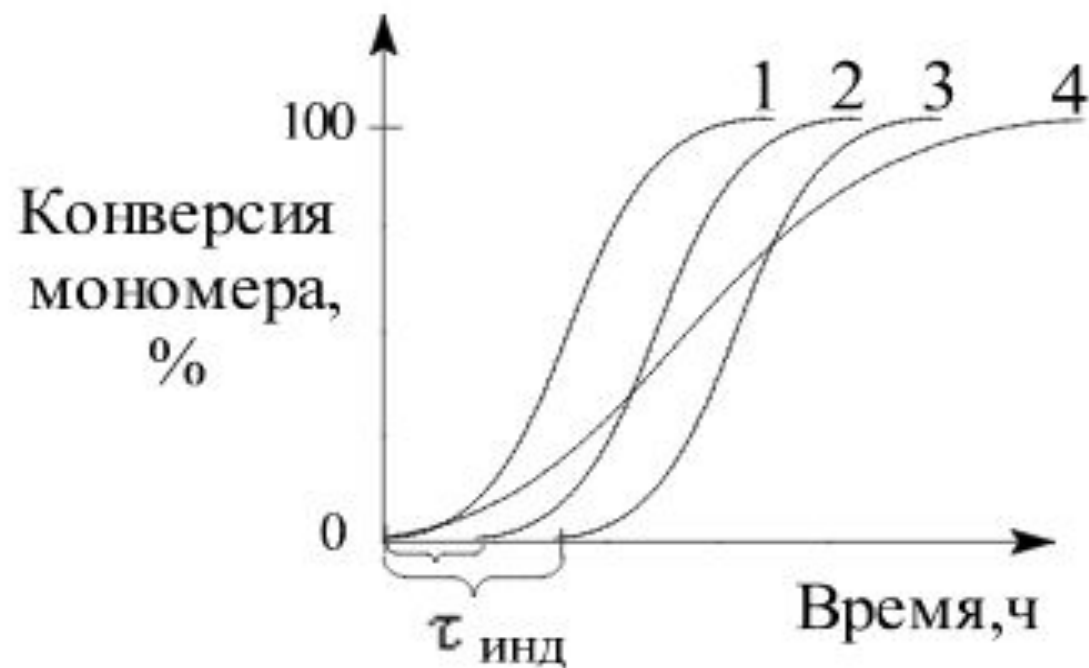


Передача цепи на полимер – процесс взаимодействия макрорадикалов с полимером, который приводит к возникновению свободнорадикальных центров на полимерных молекулах.

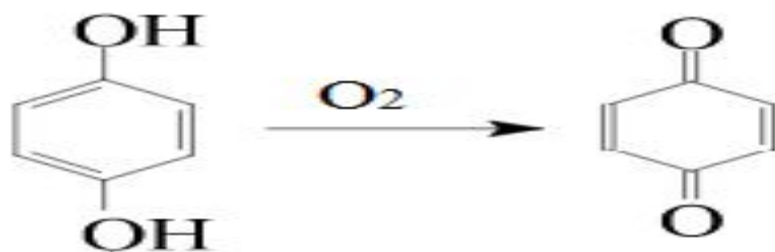
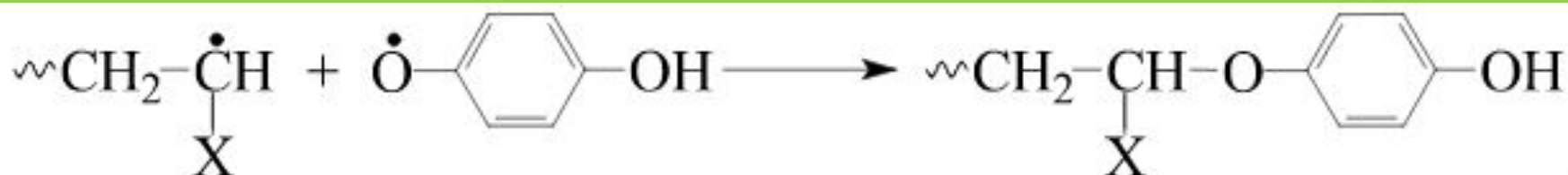
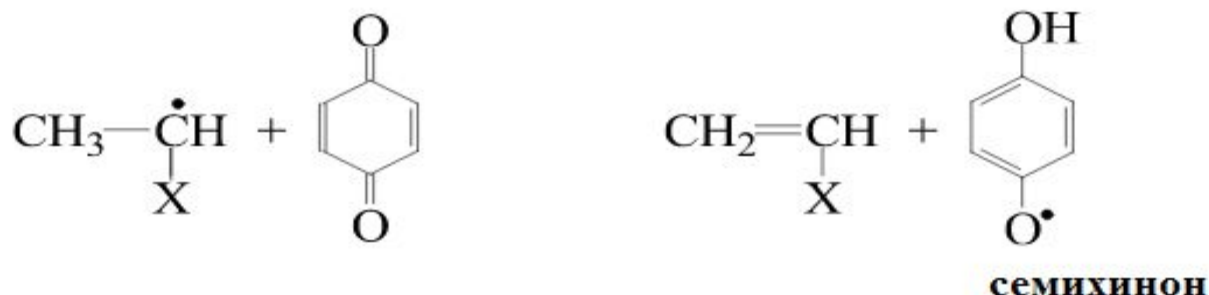




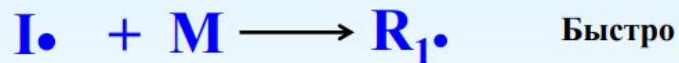
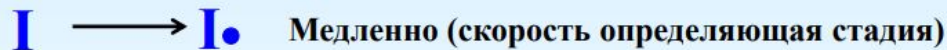
Ингибиторы (от лат. – останавливаю, сдерживаю) – вещества, уничтожающие все имеющиеся в системе радикалы, в их присутствии полимеризация не идет до полного исчерпания ингибитора



Наибольшее распространение из них получил *n*-бензохинон.



Замедлители – вещества, нейтрализующие только часть имеющихся в системе радикалов, они уменьшают скорость полимеризации, не подавляя ее полностью



$$V_{ин} = -\frac{d[I]}{dt} = +\frac{d[R\bullet]}{dt} = k_{ин}[I]$$

$V_{ин}$  – скорость реакции иницирования

### II. Рост цепи:

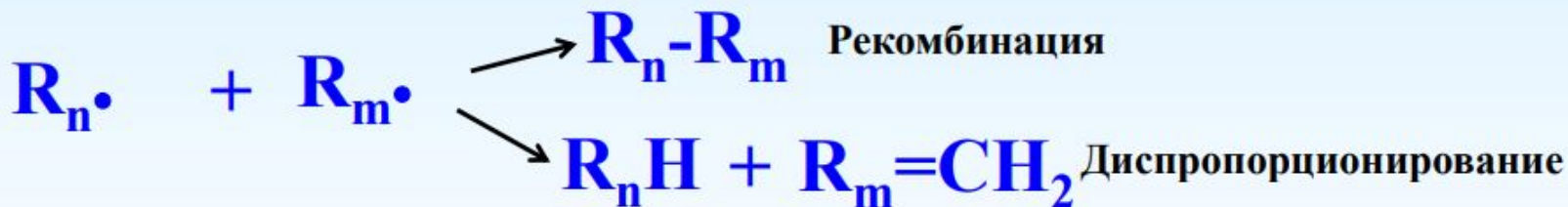


$$V_p = \sum_{i=1}^n k_{ip}[R_i\bullet][M]$$

$$V_{пол} = V_{рост} = -\frac{d[M]}{dt} = k_{рост}[R\bullet][M]$$

$V_{пол}$  – общая скорость полимеризации;  $V_{рост}$  – реакция роста цепи;  $k_{рост}$  – константа реакции роста цепи.

### III. Обрыв цепи:



$$V_{обрыв} = -\frac{d[R\bullet]}{dt} = k_{обрыв}[R\bullet]^2$$

$V_{обрыв}$  – скорость реакции обрыва цепи;  $k_{обрыв}$  – константа скорости реакции обрыва цепи.

Принцип квазистационарности (скорость обрыва равна скорости инициирования ) позволяет выразить *неизвестную* концентрацию радикалов через известную концентрацию инициатора.

$$V_{\text{обрыв}} = V_{\text{ин}} \rightarrow k_{\text{ин}} [I] = k_{\text{обрыв}} [R\bullet]^2 \rightarrow [R\bullet] = \sqrt{\frac{k_{\text{ин}} [I]}{k_{\text{обрыв}}}}$$

$$[R\bullet] = \text{const}$$

$$V_{\text{пол}} = -\frac{d[M]}{dt} = k_{\text{рост}} [R\bullet][M] = k_{\text{рост}} \sqrt{\frac{k_{\text{ин}}}{k_{\text{обрыв}}}} [M] \sqrt{[I]} = k [M]^1 [I]^{0,5}$$

Скорость реакции имеет первый порядок по мономеру и порядок 1/2 по инициатору.

*Скорость радикальной зависит от природы мономера и инициатора, растёт с увеличением концентрации мономера, растёт с увеличением концентрации инициатора и растёт с увеличением температуры*



$$\bar{P}_n = \frac{-d[M]}{-d[R\bullet]} = \frac{-d[M]/dt}{-d[R\bullet]/dt} = \frac{V_{\text{рост}}}{V_{\text{обрыв}}}$$

$$\bar{P}_n \sim \frac{V_{\text{рост}}}{V_{\text{обрыв}}} = \frac{k_{\text{рост}}[M][R\bullet]}{k_{\text{обрыв}}[R\bullet]^2} = \frac{k_{\text{рост}}[M]}{k_{\text{обрыв}}[R\bullet]} = \frac{k_{\text{рост}}[M]}{k_{\text{обрыв}} \sqrt{\frac{k_{\text{ин}}}{k_{\text{обрыв}}}[I]}}$$

$$\bar{P}_n \sim \frac{k_{\text{рост}}}{\sqrt{k_{\text{ин}} k_{\text{обрыв}}}} \frac{[M]}{\sqrt{[I]}}$$

$$\bar{P}_n \sim [M]$$

$$\bar{P}_n \sim \frac{1}{\sqrt{[I]}}$$

*Среднечисловая молекулярная масса (степень полимеризации) при радикальной полимеризации на начальных конверсиях в отсутствие побочных реакций растет с ростом концентрации мономера, уменьшается с ростом концентрации инициатора, уменьшается с ростом температуры.*

# Радикальная полимеризация

## Гомогенная

### Полимеризация в массе (в блоке)

Мономер + инициатор

(+) – можно сразу получать готовое изделие, отсутствуют загрязнения, высокие молекулярные массы;  
(-) – затруднен отвод теплоты ⇒ сильные локальные перегревы ⇒ побочные реакции и деструкция ⇒ дефекты, уширение ММР (этилен, стирол, метилметакрилат).

### Полимеризация в растворе

Мономер + инициатор + растворитель

(+) – нет проблем теплоотвода;  
(-) – более низкие скорость и молекулярная масса, необходимость выделения полимера и очистки его от растворителя, проблема регенерации растворителя (винилацетат, акрилонитрил, лабораторный синтез полимеров).

## Гетерогенная

# Гетерогенный способ проведения радикальной полимеризации



**Суспензионная полимеризация (гранульная, бисерная, микроблочная)**

**Эмульсионная полимеризация**



Мономер (водонерастворимый) + инициатор (водонерастворимый) + вода + поверхностно-активный стабилизатор (поливиниловый спирт, желатина, метилцеллюлоза, каолин, силикат магния, гидрооксид алюминия и т.д.)

Мономер (водонерастворимый) + инициатор (водорастворимый) + вода + поверхностно-активное мицеллообразующее вещество (ПАВ) – продукты эмульсионной полимеризации называются латексами



- (+) – сочетает преимущества полимеризации в массе и в растворе (высокая скорость, высокая ММ, хороший теплоотвод);
- (-) – загрязнение гранул полимера остатками стабилизатора ⇒ необходимость промывки и сушки готового полимера

- (+) – высокая скорость, высокая ММ, более узкое ММР, хороший теплоотвод, узкое распределение латексных частиц по размерам;
- (-) – загрязнение гранул полимера остатками стабилизатора и растворителя ⇒ необходимость промывки и сушки готового полимера (бутадиеновые и др. каучуки, винилхлорид, винилацетат, акрилаты)