

КУРТА С.А. ХІМІЯ ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНИХ СПОЛУК.

Лекція №3

Тема 3. Радикальна полімеризація. Виробництво полімерів методами радикальної полімеризації.

Мета: сформувати у майбутнього фахівця хімічної промисловості самостійність, системні знання в сфері методів полімеризації мономерів та вміння приймати оптимальні та раціональні рішення наукового та технологічного напрямку; необхідність та особливості творчого спілкування у процесі роботи із фахівцями інших спеціальностей.

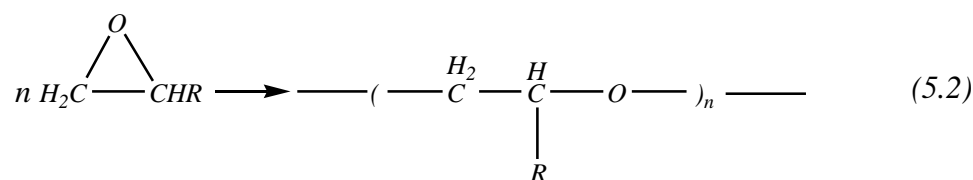
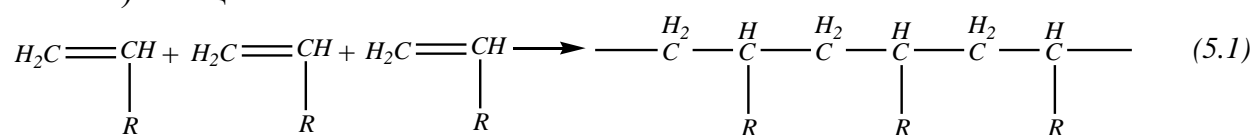
План:

- Радикальна полімеризація. Виробництво полімерів методами радикальної полімеризації.
- Механізм радикальної полімеризації та співполімеризації. Полімеризація бутадієну-1,3
- Кінетика радикальної полімеризації.
- Кінетика радикальної полімеризації.
- Кополімеризація. Кополімеризація стиролу та метилметакрилату.

Зміст лекції

РОЗДІЛ 3. МЕХАНІЗМИ ПОЛІМЕРИЗАЦІЇ ТА СПОСОБИ СИНТЕЗУ ВМС

Оскільки процес полімеризації є послідовним багатократним поєднанням молекул мономера одна з одною, то в цю реакцію вступають тільки ті сполуки, що мають у молекулі кратний зв'язок ($C=C$; $C=O$; $C\equiv N$; $C\equiv C$ та інші) або цикл:



Як і кожна хімічна реакція, процес полімеризації протікає з розривом одних валентних зв'язків і виникненням нових. При цьому в залежності від умов реакції й природи мономерів може проходити гетеролітичне розщеплення зв'язку з утворенням іонів або гомолітичне з утворенням радикалів. Відповідно до цього розрізняють іонну полімеризацію і радикальну.

5.1. Механізм радикальної полімеризації

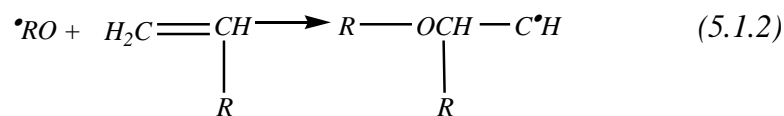
Радикальна полімеризація є ланцюговою реакцією. Про це свідчить вплив незначних домішок, форми реакційного посуду на швидкість реакції, високий квантовий вихід реакції, наявність початкового індукційного періоду, S-подібна форма кінетичної кривої.

Вільнорадикальний характер реакції полімеризації підтверджується тим, що вона прискорюється речовинами, які легко розкладаються на вільні радикали (ініціатори) і гальмується речовинами, що швидко реагують з радикалами (інгібітори). Вільні радикали присутні в реакційному середовищі від початку до кінця процесу полімеризації. Це, у свою чергу, дає змогу стверджувати, що суть радикальної реакції полягає у виникненні вільних радикалів, що ростуть до утворення макромолекули в результаті послідовного приєднання до них молекул мономера, перетворюючись після кожного акту приєднання знову у вільний радикал.[4]

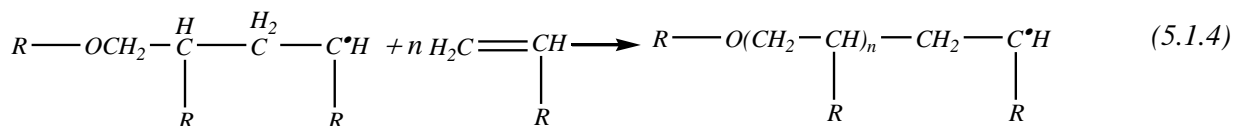
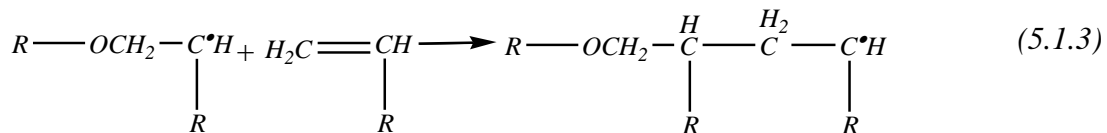
Один акт ініціювання, що призводить до виникнення 1-го вільного радикала, викликає тисячі й десятки тисяч наступних елементарних реакцій росту ланцюга.



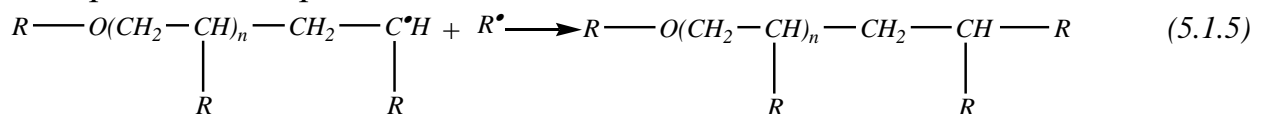
2. Зародження ланцюга.



3. Ріст ланцюга.



4. Обрив ланцюга рекомбінацією:



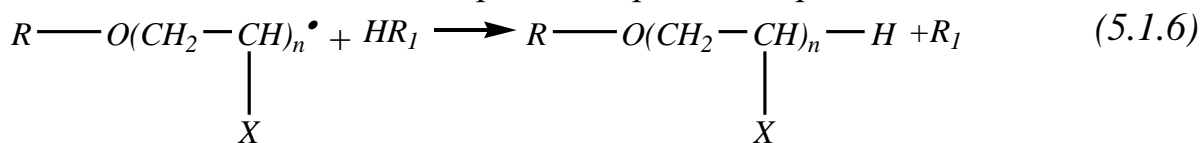
Сам факт утворення довгих ланцюгів указує на те, що ріст ланцюга є більш імовірним процесом, ніж обрив ланцюга або ініціювання. Якщо б переважала реакція (2), то утворювалися б короткі ланцюги у великій кількості.

Концентрація вільних радикалів визначається співвідношенням між швидкістю ініціювання, яка призводить до виникнення RO^{\bullet} , і швидкістю обриву, що зумовлює їх зникнення. У міру збільшення кількості ініційованих RO^{\bullet} збільшується ймовірність обриву ланцюга, яка пропорційна квадрату концентрації радикалів, що беруть участь у цьому процесі. Тому дуже швидко після початку ініціювання досягається стаціонарний стан, коли вільні радикали виникають і зникають з однією й тією ж швидкістю. І в подальшому,

аж до накопичення в реакційному середовищі значної кількості полімеру, концентрація вільних радикалів залишається без змін.

Загальна швидкість радикальної полімеризації визначається найбільш повільною стадією – ініціюванням.

Важливо також пам'ятати і розуміти, що припинення росту макрорадикала не обов'язково означає, що ланцюгова реакція закінчена. Деколи вільна валентність макрорадикала насичується в разі зіткнення з рухомими атомами або функціональними групами молекул мономерів, полімерів, розчинників тощо. Хоча при цьому обривається матеріальний ланцюг, кінетичний ланцюг може продовжуватись, оскільки перехід рухомих груп і атомів до макрорадикала приводить до виникнення нового радикала, який ініціює новий ланцюг: проходить реакція передачі ланцюга



Чим більша швидкість обриву ланцюга й передачі ланцюга, тим швидше макрорадикал перетворюється в неактивну макромолекулу й тим нижчою буде ММ полімеру.

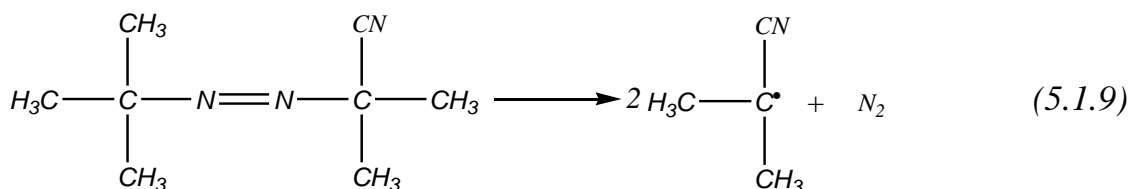
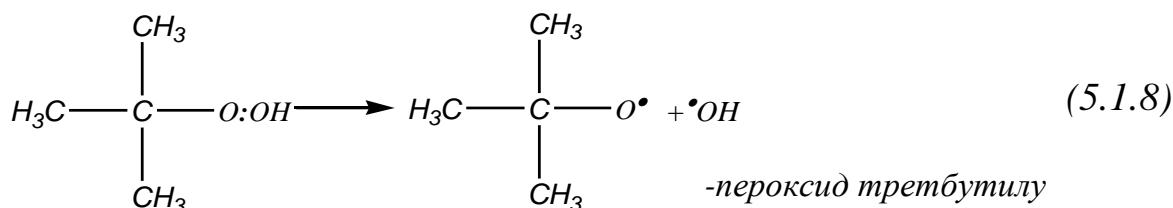
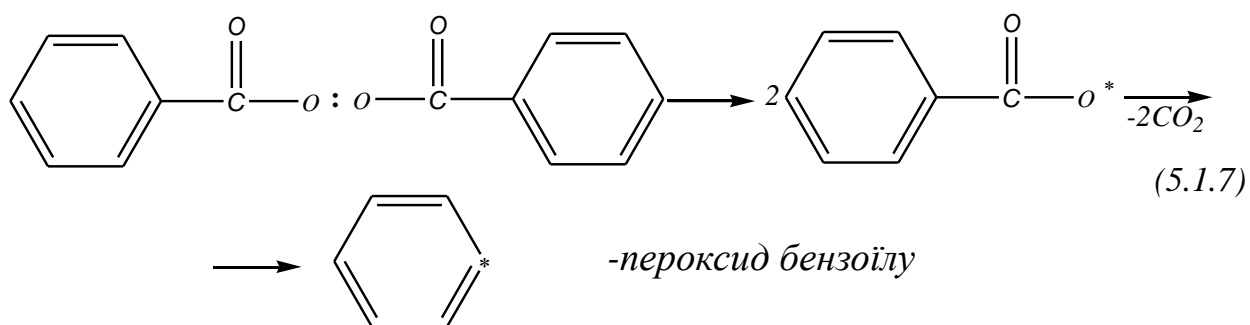
Ініціювання. Утворення первинних радикалів (ініціювання) може бути викликане дією тепла (термічна полімеризація), радіоактивного опромінення (радіаційна полімеризація), спеціальними хімічними ініціаторами (хімічно ініційована полімеризація), світлом (фотополімеризація).

У чистому вигляді термічна полімеризація спостерігається дуже рідко (наприклад, для стиролу).

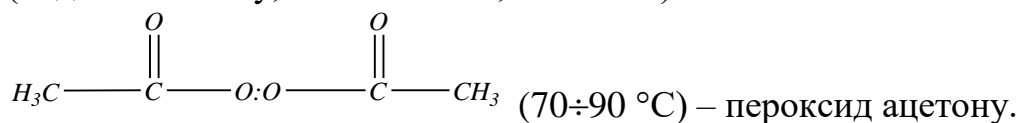
Фотополімеризація ініціюється освітленням мономера світлом з довжиною хвилі порядку 3.000 Å. Для цього використовують ртутну лампу, відповідний світлофільтр і кварцовий посуд. Цей метод ініціювання використовують в основному під час лабораторних досліджень полімеризації.

Радіаційна полімеризація нагадує фотополімеризацію. Опромінення проводять α -, β -, γ - променями, прискореними e^- , протонами, нейтронами, а R^\bullet , що виникають при цьому, ініціюють полімеризацію. Радіаційна полімеризація також не знайшла застосування в промисловості.

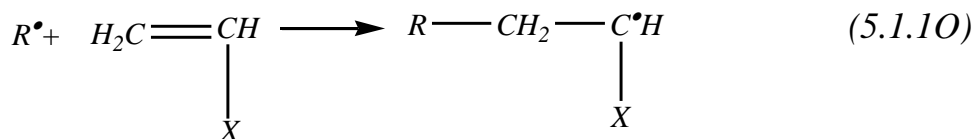
Практичне застосування знайшла хімічно ініційована полімеризація. Вона проходить у присутності спеціально доданих речовин – ініціаторів (речовин, що легко розпадаються на вільні радикали). Серед ініціаторів найбільше поширення знайшли пероксиди (пероксид водню, пероксид бензоїлу, гідропероксид бутилу), азо- й діазосполуки:



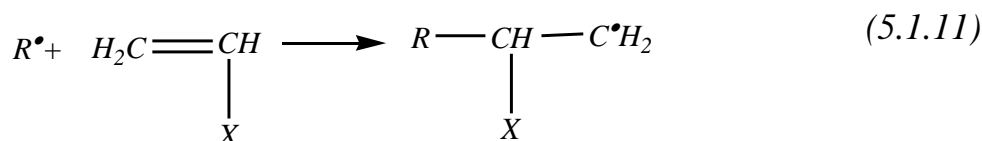
(виділення азоту, 70 ккал/моль, 50÷70 °С).



Вільні радикали, що утворюються, приєднують молекулу мономера з утворенням нових радикалів:



або



(менш імовірна, через те, що потребує більшої енергії активації – можливі стеричні утруднення).

Ефективність ініціювання. Не всі радикали, що утворились з ініціатора, ініціюють реакцію.

Ефект “клітки” – пара радикалів окиснюється в клітці (мономер-розчинник) $\approx 10^{-10}$ см. Може проходити первинна рекомбінація або диспропорціонування радикалів ініціатора.

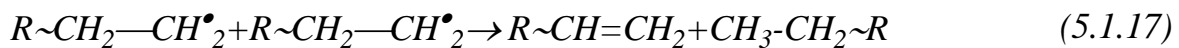
макрорадикала вінілацетату (ВА) після 57% конверсії мономера в 3 рази менша, ніж на початку реакції, і у 22 рази менша в разі 62% конверсії ВА.

Обрив ланцюга – процес, що призводить до насичення вільної валентності макрорадикала і не супроводжується виникненням нового радикала.

Механізм обриву може бути різним:

рекомбінація – макрорадикали приєднуються один до одного ($R\sim CH_2 + R\sim CH_2 = R\sim CH_2-CH_2\sim R$);

радикали диспропорціонують



продукти розкладу ініціатора приєднуються до макрорадикала (обрив на ініціаторі);

інгібітори приєднуються до макрорадикала.

Реалізація кожного з перерахованих механізмів обриву залежить від ряду факторів: активності й будови макрорадикала, в'язкості η середовища, T , складу реакційної суміші та ін. Зі збільшенням η середовища можливість зустрічі макрорадикалів зменшується, а це знижує ймовірність обриву шляхом рекомбінації.

Для полімеризації ВА в масі швидкість обриву рекомбінацією після 65–70% конверсії (S) у 100 разів більша, ніж для 20% конверсії S . Завдяки цьому різко зменшується час “життя” макрорадикала, і для 80% конверсії час “життя” макрорадикала досягає 30 сек.

Якщо зупинити полімеризацію хлоропрену охолодженням, то макрорадикали довго не зникають. Після підвищення температури T полімеризація відновлюється.

Час “життя” макрорадикалів визначається не енергією активації (рекомбінація близька до 0), а низькою швидкістю дифузії малорухомих $\sim R\cdot$ у в'язкому середовищі полімеру.

Гель-ефект – це самоприскорення полімеризації на пізніх стадіях.

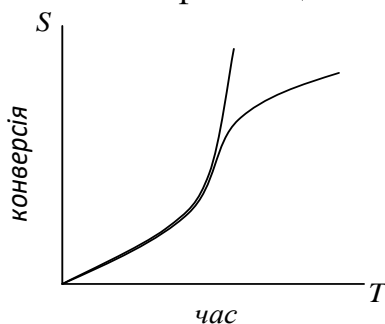
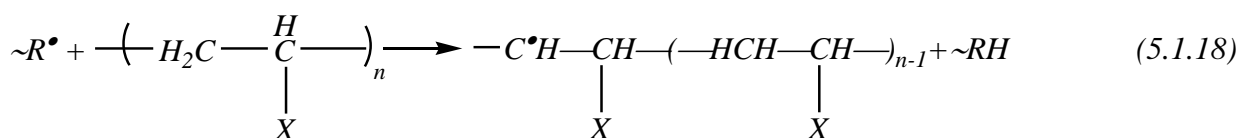


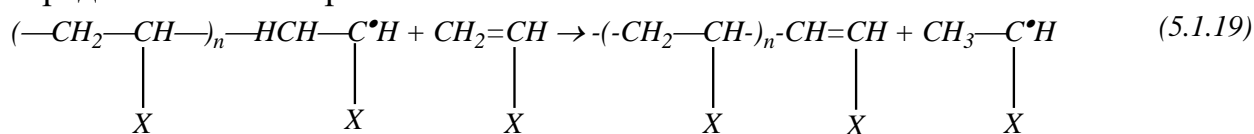
Рис. 5.1 Графічне відображення самоприскорення полімеризації

Швидкість рекомбінації мало залежить від T , що зв'язано з малою $E_{\text{акт}}$. У результаті диспропорціонування один $\sim R\cdot$ насичується за рахунок відриву H , Cl , CH_3 тощо від другого $\sim R\cdot$, утворюються 2 макромолекули, одна з яких ненасичена (доказ – по залишках ініціювання на кінцях макромолекул за допомогою мічених атомів).

Передача ланцюга. Можливими є декілька механізмів: передача на полімер :



передача на мономер:

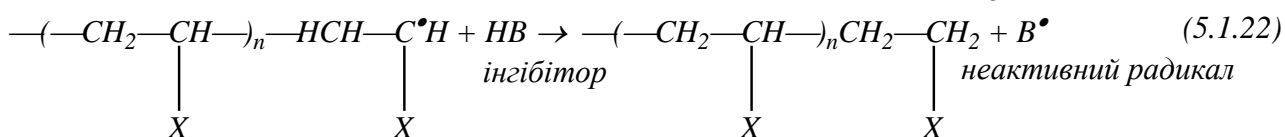
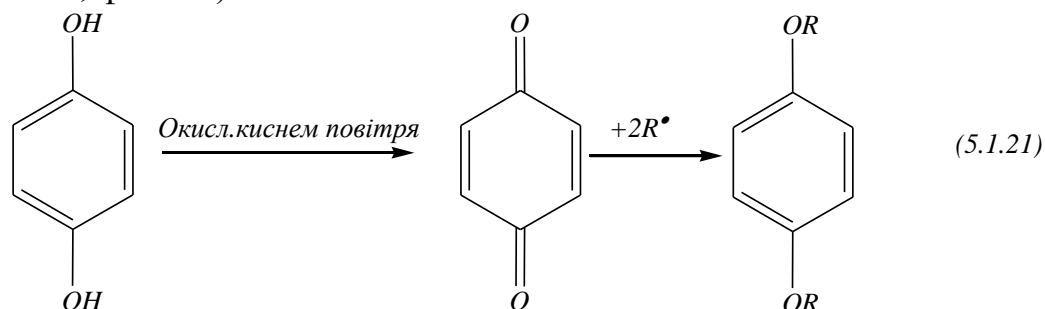


передача на розчинник:



Якщо реакційна здатність нових радикалів мало відрізняється від основних полімерних макрорадикалів, то зменшення швидкості полімеризації не відбудеться, а це викличе тільки зменшення ММ.

Інгібітори і регулятори полімеризації. Явище обриву й передачі ланцюга широко використовують на практиці для недопущення полімеризації під час зберігання мономерів і регулювання швидкості полімеризації та ММ полімеру. У першому випадку до мономера додають інгібітори (стабілізатори) – речовини, що викликають обрив ланцюга й самі перетворюються в речовини, нездатні ініціювати полімеризацію (хінони, ароматичні аміни, феноли).



B^\bullet – радикали, нездатні ініціювати, зароджувати полімеризацію.

Якщо інгібітор присутній спочатку, то полімеризація починається тільки після його вичерпання.

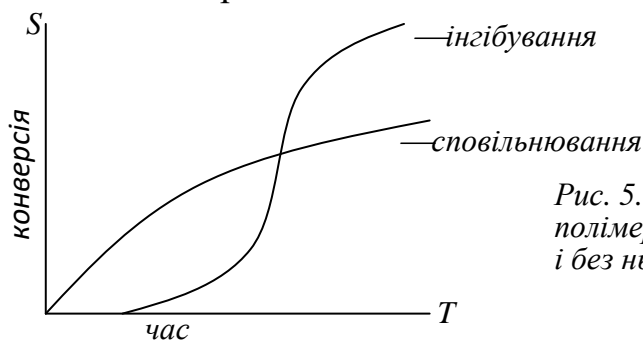
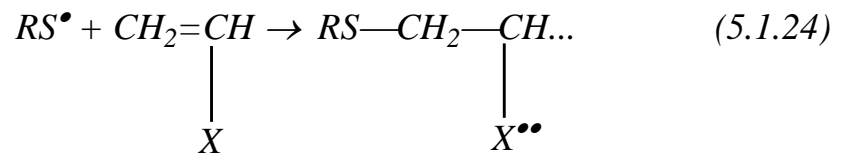
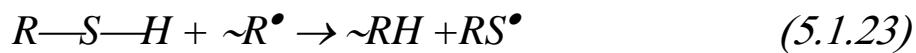


Рис. 5.2 Криві полімеризації полімеру в присутності інгібітора і без нього в координатах S-T

Поруч з інгібіторами застосовують сповільнювачі, які зменшують швидкість полімеризації. V^\bullet – малоактивний радикал, здатний ініціювати полімеризацію, але константа швидкості (K_i) менша, ніж в ініціатора.

Регулятори – це речовини, у присутності яких активність радикалів у результаті передачі кінетичного ланцюга така, що не призводить до зменшення швидкості полімеризації. Однак зменшується M_n .

Регуляторами, як правило, служать аліфатичні меркаптани (додецилмеркаптани – додають для запаху в природний газ).



5.2. Швидкість радикальної полімеризації

Загальна швидкість радикальної полімеризації дорівнює швидкості зникнення (витрати) мономера в результаті його взаємодії з макрорадикалом.

Кількість мономера, що бере участь у реакції ініціювання, дуже мала порівняно з кількістю молекул, які беруть участь у рості ланцюга.[4]

Тому можна рахувати:

$$V = V_p = \frac{dM}{d\tau} = K_p [M^\bullet] [R^\bullet],$$

де V – швидкість полімеризації, $[M^\bullet]$ – концентрація макрорадикалів,

V_p – швидкість реакції росту, $[R^\bullet]$ – концентрація радикалів,

K_p – константа реакції росту ланцюга.

Для визначення величини концентрації радикалів $[R^\bullet]$, яку важко визначити, виходять з того, що радикали виникають у результаті ініціювання й “гинуть” (зникають) у разі обриву.

Тоді:

$$\frac{d[R^\bullet]}{d\tau} = V_i - V_o;$$

де V_i – швидкість ініціювання;

V_o – швидкість обриву.

Для стаціонарного режиму (квазістаціонарний – коли швидкість появи і зникнення радикалів однакова):

$$[R^\bullet] = \text{const}; V_i = V_o \quad \frac{d[R^\bullet]}{d\tau} = V_i - V_o = 0;$$

$$V_i = K_i [I];$$

$V_o = K_o [R^\bullet]^2$ – рекомбінація макрорадикалів.

$$K_o [R^\bullet]^2 = K_i [I]; [R^\bullet] = \sqrt{\frac{K_i}{K_o}} [I];$$

$$V = K_p \left(\frac{K_i}{K_o} \right)^{0,5} [M][I]^{0,5}, \quad V = K[M][I]^{0,5},$$

де I – концентрація ініціатора, K_p – константа росту,
 M – концентрація мономера, K_i – константа ініціювання.
 K_o – константа обриву,

Вплив температури на швидкість полімеризації.

$$V = K[M][I]^{0,5} \quad K = A e^{-\frac{E}{RT}} \text{ – рівняння Арреніуса,}$$

де E – енергія активації реакції,
 R – газова постійна $1,986 \frac{\text{кал}}{\text{град} \cdot \text{моль}}$.

$$\ln K = \ln A - \frac{E}{RT},$$

коли E=0 – швидкість реакції не залежить від T.

Чим більша E, тим більша залежність швидкості від T.

$$K = K_p \left[\frac{K_i}{K_o} \right]^{0,5} = \frac{A_p e^{-\frac{E_p}{RT}} \frac{1}{A_i^2} e^{-\frac{E_i}{2RT}}}{A_o^2 e^{-\frac{E_o}{2RT}}} = \frac{A_p A_i^2}{A_o^2} e^{-\frac{E_p + \frac{1}{2}E_i - \frac{1}{2}E_o}{RT}};$$

$$E = E_p + \frac{E_i}{2} - \frac{E_o}{2};$$

де $E_p \approx 5 \div 7$ ккал/моль – енергія активації росту,

$E_i \approx 1 \div 3$ ккал/моль – енергія активізації ініціювання,

$E_o \approx 30$ ккал/моль для ПБ – енергія активізації обриву.

Тоді $E \approx 20$ ккал/моль.

Залежність швидкості реакції полімеризації визначається величиною E, тобто швидкістю розпаду ініціювання й утворення нових радикалів.

У разі збільшення T на 10°C , V збільшується 2–3 р. ($E=20$ ккал/моль). Оскільки $E_i < E_p < E_o$, то збільшення T буде в першу чергу впливати на швидкість ініціювання.

Довжина ланцюга.

\bar{X} – середня довжина ланцюга залежить від співвідношення швидкостей реакції росту й обриву ланцюга.

$\bar{X} = \frac{V_p}{V_o}$ – якщо припустити, що радикали тільки рекомбінують і немає реакцій

передачі ланцюга, то коли $V_o = V_i$.

$$\bar{X} = \frac{V_p}{V_o} = \frac{K_p K_i^{\frac{1}{2}} [M][I]^{\frac{1}{2}}}{K_o^{\frac{1}{2}}} \cdot \frac{1}{K_i [I]} = \frac{K_p}{K_o^{\frac{1}{2}} K_i^{\frac{1}{2}}} \frac{M}{[I]} \text{ – прямо пропорційна концентрації [M] і}$$

обернено пропорційна концентрації $\sqrt{[I]}$.

Враховуючи наявність реакцій передачі ланцюга, молекулярний ланцюг буде обриватися за рахунок додаткових факторів. \bar{X} буде обернено

пропорційна сумі швидкості обриву і всіх швидкостей передачі ланцюга через розчинник, мономер, полімер і т.д.

$$\bar{X} = \frac{V_p}{V_o + \sum V}$$

V_p – швидкість реакції передачі.

$$\bar{X} = \frac{K_p[M][R^\bullet]}{K_o[R^\bullet]^2 + K_n[R^\bullet][S]} = \frac{K_p[M]}{K_o[R^\bullet] + K_n[S]}$$

Якщо $V_i = V_o$, $K_i[I] = K_o[R^\bullet]^2$, $[R^\bullet] = \frac{K_i^{\frac{1}{2}}[I]^{\frac{1}{2}}}{K_o^{\frac{1}{2}}}$

$$\bar{X} = \frac{K_p[M]}{K_o^{\frac{1}{2}} K_i^{\frac{1}{2}} [I]^{\frac{1}{2}} + K_n S}$$

Зручно записати:

$$\frac{1}{\bar{X}} = \frac{K_o^{\frac{1}{2}} K_i^{\frac{1}{2}} [I]^{\frac{1}{2}}}{K_p [M]} + \frac{K_n [S]}{K_p [M]}$$

Якщо передача на мономер:

$$\frac{1}{\bar{X}} = \frac{K_o^{\frac{1}{2}} K_i^{\frac{1}{2}} [I]^{\frac{1}{2}}}{K_p [M]} + \frac{K_n}{K_p}$$

Енергія активації передачі ланцюга ≈ 20 ккал/моль і більша від енергії активації росту ланцюга (≈ 5 ккал). Тому зі збільшенням T реакція передачі ланцюга збільшується швидше ніж реакція росту. Тобто M_n зі збільшенням T зменшується.

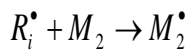
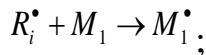
Вплив тиску. За досить високого тиску, біля 1.000 атм і вище, одночасно росте й швидкість полімеризації і \bar{X} , чим саме цей шлях збільшення швидкості полімеризації вигідно відрізняється від інших.

Збільшення швидкості полімеризації і M_n зв'язане, очевидно, з тим, що сильне стиснення зближує реагуючі молекули. Більшість мономерів – рідини і малостискуючі гази. Зближення молекул скорочує довжину вільного пробігу реагуючих частин, що викликано збільшенням частоти зіткнень не тільки між R^\bullet і M , але й між R^\bullet і R^\bullet . Тому ріст ланцюга закінчується пізніше й M_n збільшується.

5.3. Радикальна співполімеризація

Полімери, макромолекули яких містять залишки тільки одного мономера, – гомополімери. Співполімери – полімери, що отримують співполімеризацією двох і більше мономерів. Розглянемо бінарну співполімеризацію.

У результаті реакції мономерів M_1 і M_2 з вільними радикалами, що утворюються під час розкладу ініціатора, утворюються нові радикали, один з яких має ланку M_1 , а другий ланку M_2 :



Кожен з утворених радикалів може реагувати як з мономером M_1 , так і з мономером M_2 , причому ймовірність тої чи іншої з цих елементарних реакцій визначається її константою швидкості.

Мають місце 4 типи елементарних реакцій:

1. $M_1^\bullet + M_1 \rightarrow M_1^\bullet \quad K_{11}[M_1^\bullet][M_1]$
2. $M_1^\bullet + M_2 \rightarrow M_2^\bullet \quad K_{12}[M_1^\bullet][M_2]$
3. $M_2^\bullet + M_2 \rightarrow M_2^\bullet \quad K_{22}[M_2^\bullet][M_2]$
4. $M_2^\bullet + M_1 \rightarrow M_1^\bullet \quad K_{21}[M_2^\bullet][M_1]$.

Оскільки витрата мономерів у реакціях ініціювання мала порівняно з їх витратою на реакції росту, то для M_1 швидкість його витрати така:

$$-\frac{d[M_1]}{dt} = K_{11}[M_1^\bullet][M_1] + K_{21}[M_2^\bullet][M_1];$$

для M_2 :

$$-\frac{d[M_2]}{dt} = K_{12}[M_1^\bullet][M_2] + K_{22}[M_2^\bullet][M_2].$$

У результаті ділення $-\frac{d[M_1]}{dt}$ на $-\frac{d[M_2]}{dt}$ одержуємо:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{K_{11}[M_1^\bullet][M_1] + K_{21}[M_2^\bullet][M_1]}{K_{12}[M_1^\bullet][M_2] + K_{22}[M_2^\bullet][M_2]}.$$

Через те, що під час росту ланцюга багатократно проходять переходи M_1^\bullet у M_2^\bullet і M_2^\bullet у M_1^\bullet , швидко встановлюється рівність:

$$K_{12}[M_1^\bullet][M_2] = K_{21}[M_2^\bullet][M_1],$$

звідки $[M_2^\bullet] = \frac{K_{12}[M_1^\bullet][M_2]}{K_{21}[M_1]}$.

Підставляємо в рівняння.

Дійсно, якщо реакція $M_1^\bullet + M_2 \rightarrow M_2^\bullet$ протікає швидше, ніж реакція $M_2^\bullet + M_1 \rightarrow M_1^\bullet$, то буде збільшуватися концентрація M_2^\bullet і M_1 , що спричинить до прискорення другої реакції. Скорочуємо M_1^\bullet і множимо на M_1/K_{12} :

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{K_{11}[M_1^\bullet][M_1] + K_{12}[M_1^\bullet][M_2]}{K_{12}[M_1^\bullet][M_2] + \frac{K_{12}K_{22}[M_1^\bullet][M_2]^2}{K_{21}[M_2]}} = \frac{\frac{K_{11}}{K_{12}}[M_1]^2 + [M_1][M_2]}{\frac{K_{22}}{K_{21}}[M_2]^2 + [M_1][M_2]};$$

$$r_1 = \frac{K_{11}}{K_{12}}; \quad r_2 = \frac{K_{22}}{K_{21}};$$

де K_{11} – константа гомо швидкості полімера M_1^\bullet ,

K_{22} – константа гомо швидкості полімера M_2^\bullet ,

K_{21}, K_{12} – константа гомо швидкості полімерів M_2^\bullet, M_1^\bullet .

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]r_1[M_1] + [M_2]}{[M_2]r_2[M_2] + [M_1]} \text{ – диферент. р-ня співполімеризації Майо–Льюїса.}$$

Це рівняння визначає склад співполімеру в конкретний момент часу.

$r_1 r_2$ – константи співполімеризації або відносні активності мономерів.

$r_1 r_2$ – важливі характеристики системи, що співполімеризується. Вони являють собою відношення константи швидкості реакції кожного радикала зі “своїм” мономером до константи швидкості з “чужим” мономером.

Якщо $r_1 > 1$, то значить, що M_1^\bullet переважно приєднує M_1 , а якщо $r_1 < 1$, то M_1^\bullet переважно приєднує M_2 . Якщо $r_1 = 0$, це означає, що M_1 не здатний до гомополімеризації. Від величини констант залежить вигляд кривої “мономерний склад – склад співполімеру”.

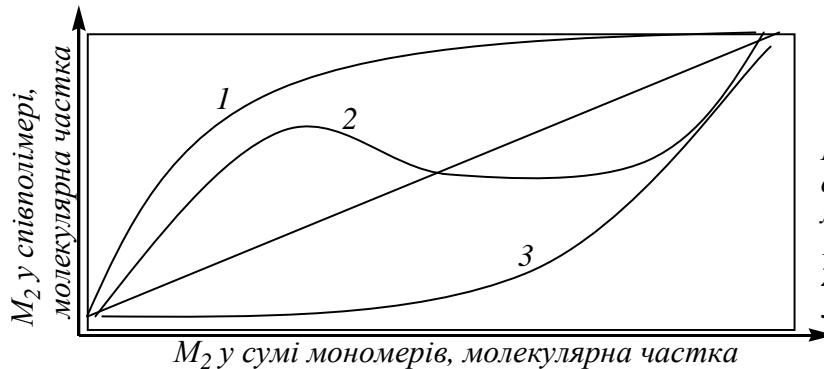


Рис. 5.3 Залежність складу співполімеру від співвідношення мономерів у вихідній суміші.
1 - $r_1 = 0,1$; $r_2 = 10$; $r_1 < 1$; $r_2 > 1$
2 - $r_1 = r_2$
3 - $r_1 = 10$; $r_2 = 0,1$; $r_1 > 1$; $r_2 < 1$

У всіх вивчених експериментальним шляхом бінарних системах добуток констант $r_1 \times r_2 \leq 1$.

Крива 1.(рис.5.3) Мономери окремо не полімеризуються, але дають співполімер.

$k_{11} = k_{22} = 0$, тобто $r_1 = r_2 = 0$ (вірніше значно).

Радикал M_1^\bullet приєднує тільки M_2 , а M_2^\bullet – тільки M_1 . Незалежно від співвідношення мономерів у суміші, буде спостерігатись чітка черговість M_1 і M_2 у співполімері (МА – дифенілетилен-1,2):

$[-M_1-M_2-M_1-M_2-M_1-M_2-]_n$.

Крива 2. Мономери не співполімеризуються:

$k_{12} = k_{21} = 0$ $r_1 = r_2 \rightarrow \infty$;

радикали реагують тільки зі своїми мономерами, утворюється суміш гомополімерів (бутадієн – АК) $[M_1]_n - [M_2]_m$.

Крива 3. Ідеальна співполімеризація: $k_{11}/k_{12} = k_{21}/k_{22}$; $r_1 = 1/r_2$; $r_1 r_2 = 1$,

при цьому: $r_1 > 1$; $r_2 < 1$ або $r_1 < 1$; $r_2 > 1$.

Переважає реагування одного радикала зі “своїм” мономером компенсується намаганням другого радикала реагувати з “чужим”. Тому відсутнє правильне чергування M_1 і M_2 у співполімері і їх розміщення має ймовірнісний характер. Така система називається “ідеальною”, за аналогією з ідеальною сумішшю рідин, що переганяються, вона не дає азеотропну $[M_1-M_1-M_2-M_1-M_2-M_2]_n$. Приклад : бутадієн – стирол.

Крім розглянутих граничних випадків, зустрічаються різні системи проміжного характеру, для яких $0 < r_1 r_2 < 1$. Чим ближче $r_1 r_2$ до 0, тим правильніше чергуються мономерні ланки.

Таблиця 5.1.

Константи співполімеризації

M ₁	M ₂	r ₁	r ₂	r ₁ r ₂
Стирол	Бутадієн	0,78	1,39	1,08
Стирол	Метилметакрилат	0,52	0,46	0,24
Вінілацетат	Вінілхлорид	0,23	1,68	0,39
Малеїновий ангідрид	Ізопропенілацетат	0,002	0,032	0,00006
Метилакрилат	Вінілхлорид	9,0	0,083	0,75
Акрилонітрил	Бутадієн	0,05	0,35	0,0175
Вініліденхлорид	Вінілхлорид	4,5	0,2	0,9

Висновки

1. Вільнорадикальний характер реакції полімеризації підтверджується тим, що вона прискорюється речовинами, які легко розкладаються на вільні радикали (ініціатори) і гальмується речовинами, що швидко реагують з радикалами (інгібітори).
2. Утворення первинних радикалів (ініціювання) може бути викликане дією тепла (термічна полімеризація), радіоактивного опромінення (радіаційна полімеризація), спеціальними хімічними ініціаторами (хімічно ініційована полімеризація), світлом (фотополімеризація).
3. Загальна швидкість радикальної полімеризації дорівнює швидкості зникнення (витрати) мономера в результаті його взаємодії з макрорадикалом.
4. Залежність швидкості реакції полімеризації визначається величиною E , тобто швидкістю розпаду ініціювання й утворення нових радикалів. У разі збільшення температури на $10\text{ }^{\circ}\text{C}$, швидкість збільшується 2–3 р. ($E=20$ ккал/моль). Оскільки енергії активації $E_i < E_p < E_o$, то збільшення температури буде в першу чергу впливати на швидкість ініціювання.
5. Енергія активації передачі ланцюга при радикальній полімеризації більша від енергії активації росту ланцюга. Тому зі збільшенням температури реакція передачі ланцюга збільшується швидше ніж реакція росту. Тобто молекулярна маса ВМС зі збільшенням температури зменшується.
6. Рівняння співполімеризації Майо-Люїса визначає склад співполімеру в конкретний момент часу. r_1, r_2 – константи співполімеризації або відносні активності мономерів – важливі характеристики системи, що співполімеризується. Вони являють собою відношення константи швидкості реакції кожного радикала зі “своїм” мономером до константи швидкості з “чужим” мономером.

Література

1. Курта С.А. Хімія та технологія високомолекулярних речовин: навч.-метод. посібник /С.А.Курта, В.С.Курганський. — Івано-Франківськ: ВДВ ЦІТ Прикарпат. національного ун-ту ім. В. Стефаника, 2006 . —132 с.
2. Тагер А.А. Физико-химия полимеров.-Изд.2-е.-М.: Химия, 1968. - 536 с.
3. Оудиан Дж.Основы химии полимеров / Пер. с англ. Под ред. Коршака В.В. М.:Мир,1974. - 614 с.
4. Анохін В.В.Хімія і фізико-хімія полімерів. - К.:Вища школа,1971. - 372 с.

5. Иванчев С.С. Радикальная полимеризация. - Л.:Химия, 1985. - 280 с.
6. Чирков Н.М. Полимеризация на металло-комплексных катализаторах. Н.М.Чирков, П.Е.Матковский, Ф.С.Дячковский.-М.:Химия,1976. - 416 с.
7. Багдасарьян Х.С. Теория радикальной полимеризации. -Изд.2-е М.:Наука, 1966.-299 с.
8. Липатов Ю.С. и др.Справочник по химии полимеров. – К.: Наук. Думка, 1972. - 536 с.
9. Воробьев В.А.Технология полимеров. В.А.Воробьев, Р.А.Андрианов. М.Высшая школа,1971. - 360 с.
- 10.Брык М.Т. Полимеризация на твердой поверхности неорганических веществ. – К.:Наукова думка,1981. - 288 с.
- 11.Морган П.У. Поликонденсационные процессы синтеза полимеров /Пер.с англ. Л.:Химия. - 448 с.
- 12.Хувинк Р., Ставерман А. Химия и технология полимеров Пер.с нем. под ред. М.М.Котона - М.:Химия, 1965. -Т.1. – 676 с; Т.2. – 512 с.
- 13.Хэм Д. Сополімеризация /Пер.с англ. под ред. В.А. Кабанова. - М.:Химия,1971 . - 616 с.
- 14.Зильберман Е.Н. Получение и свойства поливинилхлорида. - М.:Химия, 1968. - 432 с.
- 15.Гузеев В.В. Исследование и разработка композиционных материалов на основе ПВХ: Автореф. дис. на соиск. уч. ст. докт. хим. наук. Спец. 02.00.16-химия и технология композиционных материалов. -М,1979.- 45 с.
- 16.Кирпичников П.А., Аверко-Антонович Л.А., Аверко-Антонович Ю.О. Химия и технология синтетического каучука. - Л.: Химия, 1978. - 480 с.
- 17.Бабасян Е.Б., Рахманькова Т.Н. Основы технологии синтеза хлоропренового каучука. - М.:Химия,1971. - 200 с.
- 18.Иванчев С.С. Реакции в полимерных системах. - Л.:Химия, 1987. – 304 с. Иванчев С.С и друг.
- 19.Вирпша З., Бжезиньский Я. Аминопласты. – М.: Химия, 1972. – 344 с.

Завдання для самоконтролю

1. **Питання 1.** Ініціювання при радикальній полімеризації. Вплив температури на швидкість радикальної полімеризації.
- Питання 2.** Ступінь полімеризації. Вплив зовнішніх факторів на кінетику й ступінь полімеризації. Вплив комплексоутворення на полімеризацію.
- Питання 3.** Механізм реакції вільнорадикальної полімеризації постадійно. Ініціювання, зародження й ріст ланцюга при радикальній полімеризації.
- Питання 4.** Константи співполімеризації двох мономерів. Співполімеризація. Рівняння Майо–Льюїса. Аналіз систем співполімерів з допомогою констант співполімеризації.
- Питання 5.** Описати стадію ініціювання при радикальній полімеризації вінілацетату.
- Питання 6.** Константи співполімеризації двох мономерів. Аналіз систем співполімерів ПВХ і ПВА.

Питання 7. Передача ланцюга при радикальній ВХ полімеризації на мономер.

Питання 8. Співполімеризація при радикальній полімеризації стиролу з дивінілбензолом.

Питання 9. Механізм реакції зростання, обриву й передачі ланцюга при радикальній полімеризації хлопропену.