

Тема: Радикальна полімеризація та її механізм.

Мета: детально вивчити механізм проходження радикальної полімеризації.

Вступ

План.

1. Радикальна полімеризація.
2. Утворення радикалів.
3. Зародження і ріст ланцюга.
4. Обрив ланцюга.

Висновки

Література

Питання

Вступ

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.

Радикальна полімеризація є ланцюговою реакцією. Про це свідчить вплив незначних домішок, форми реакційного посуду на швидкість реакції, наявність початкового індукційного періоду.

1. Радикальна полімеризація

Вільнорадикальний характер реакції полімеризації підтверджується тим, що вона прискорюється речовинами, які легко розкладаються на вільні радикали (ініціатори), що значно зменшують енергію активації мономера (енергія активації мономера становить близько 40 кДж/моль, тоді, як у присутності ініціаторів зменшується до 2 кДж/моль) 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.

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

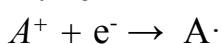
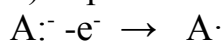
2. Утворення радикалів.

Існують два способи, завдяки яким можуть утворитися радикали:

1) розривання одинарного зв'язку;



2) перенесення електрона на йон або з йона:

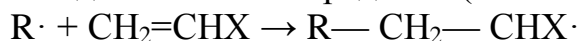


Практично всі ці реакції утворення радикалів можна використовувати для ініціювання радикальної полімеризації. Отже 1 стадією буде:



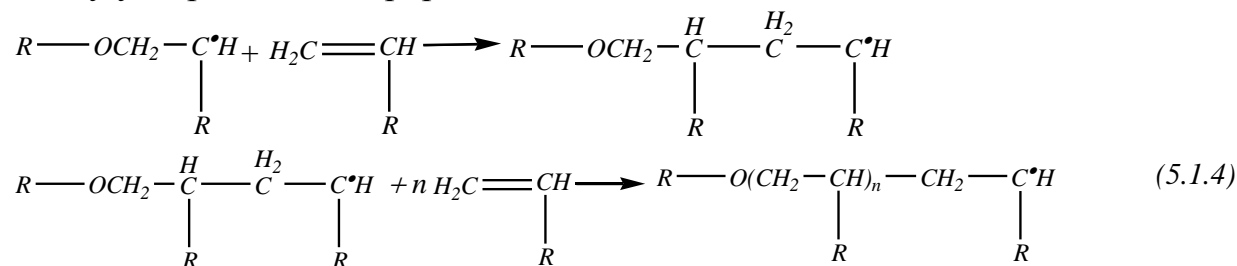
3. Зародження і ріст ланцюга.

Утворений в результаті розкладу ініціатора радикал $R\cdot$ реагує з мономером і утворює складний активний радикал (активний центр)



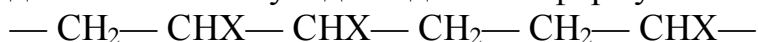
Ріст ланцюга.

У результаті зіткнення молекул мономеру з активним центром настає їх приєднання із збереженням неспареного електрона на кінці молекули. При цьому утворюється макрорадикал.



Швидкість росту ланцюга є надзвичайно великою. Наведений регулярний спосіб приєднання молекул мономеру є результатом полярності молекул і є переважаючим у структурі полімерів. Приєднання молекул згідно з наведеною вище схемою отримало назву "голова до хвоста".

В полімеризаційних системах можливе інше приєднання, яке називають "голова до голови". Йому відповідає така формула:



Стадія росту молекули проходить із значно більшою швидкістю, ніж стадія ініціювання і тому приводить до утворення довгих молекул полімеру. На даній стадії відбувається виділення енергії. Ріст молекулярного ланцюга припиняється процесом обривання.

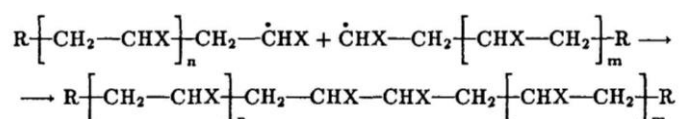
4. Обрив ланцюга.

Закінчення ланцюга є останньою стадією радикальної полімеризації, яка може наставати в результаті деяких конкуруючих реакцій:

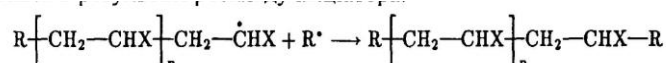
- рекомбінації радикалів;
- диспропорціювання;
- перенесення кінетичного ланцюга реакції на полімер, мономер, розчинник або інші речовини.

Реакція рекомбінації

Два ланцюги полімерів, що ростуть (макрорадикали), приєднуються один до одного з утворенням неактивної молекули, яка має значно більшу молекулярну масу:

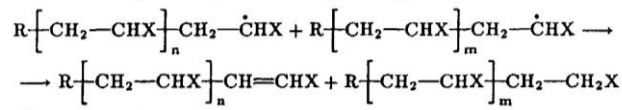


Реакція рекомбінації може також відбуватися між макрорадикалом і активним мономером або радикалом, що утворився в результаті розкладу ініціатора:



Реакція диспропорціювання

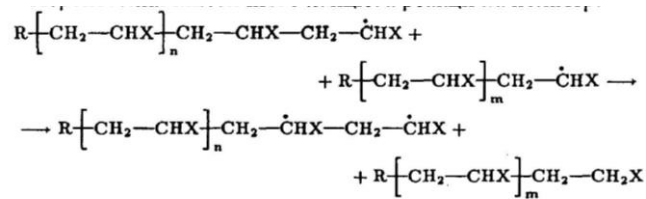
У результаті зіткнення двох макрорадикалів відбувається перенесення атому водню з однієї молекули до іншої з утворенням подвійного зв'язку на першій молекулі згідно зі схемою:



Дана реакція також призводить до утворення двох неактивних молекул полімеру.

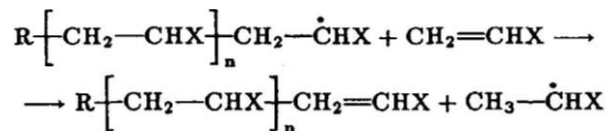
Перенесення кінетичного ланцюга реакції на полімер, мономер, розчинник або інші речовини

Перенесення кінетичного ланцюга реакції на полімер:



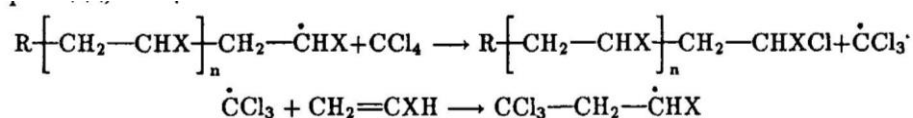
В результаті зіткнення двох макрорадикалів відбувається відривання атому водню з ланцюга одного макрорадикалу і перенесення його до другого. При цьому закінчується зростання однієї молекули але реакція полімеризації не зупиняється. На другій молекулі вона надалі відбувається у двох напрямках. Утворений у такий спосіб полімер має розгалужену будову.

Перенесення кінетичного ланцюга реакції на мономер:



Настає дезактивація макрорадикалу, але реакція продовжується за рахунок утворення нової молекули. Такий процес приводить до зменшення молекулярної маси полімеру.

Перенесення кінетичного ланцюга реакції на розчинник, наприклад, CCl_4 :



Деякі розчинники, що отримали назву активних, мають здатність до закінчення ланцюга полімеру з утворенням нестабільних радикалів (наприклад, $CCl_3\cdot$), які, своєю чергою, ініціюють процес полімеризації мономеру. У присутності активних розчинників утворюються полімери з низькою молекулярною масою.

Швидкість реакції закінчення полімерного ланцюга є значно меншою, ніж швидкість його росту, і тому утворюються молекули з великою молекулярною масою. Середня молекулярна маса полімерів, отриманих

полімеризацією залежить від відносної швидкості окремих стадій ланцюгової реакції.

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.

Висновки

1. Радикальна полімеризація є ланцюговою реакцією.
2. Радикальна полімеризація проходить у 4 етапів: ініціювання, зародження ланцюга, ріст ланцюга і обрив ланцюга.
3. Обрив ланцюга може відбуватися: реакцією рекомбінації, реакцією диспропорціювання, перенесенням кінетичного ланцюга реакції на полімер, мономер або розчинник.

Література

1. В.А. Кабанов (ред.) Энциклопедия полимеров т. 1-3. П–Я. М., Сов. Энци., 1977. 1152 стр.
2. Р. Хувинк, А. Ставерман Химия и технология полимеров т 1, 2. Химия, 1965. - 512 с.
3. А.М. Шур Высокомолекулярные соединения. Учебник для ун-тов. – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Высш. шк. , 1981. – 656 с.
4. Гетьманчук Ю.П., Братичак М.М. Хімія та технологія полімерів (Хімія и технология полимеров) Издательство "Бескид Бит" 2006 г. 496 стр.
5. Гончарова Ю.Э., Емельянов С.В. Полимеризация. Москва, МИТХТ, 2003. - 42 с.

Питання

1. Що доводить що радикальна полімеризація є ланцюговою реакцією?
2. Напишіть приклад реакції радикальної полімеризація по стадіях: ініціювання, зародження ланцюга, ріст ланцюга і обрив ланцюга.

3. Напишіть приклад реакції радикальної полімеризація на стадії обриву ланцюга за рекомбінацією, диспропорціюванням, перенесенням кінетичного ланцюга реакції на полімер, мономер або розчинник.