

**Тема:** Вплив температури і тиску на процес радикальної полімеризації.

**Мета:** ознайомитися з кінетикою радикальної полімеризації та впливом різних параметрів на неї.

Вступ

### План.

1. Швидкість радикальної полімеризації.
2. Вплив температури на швидкість полімеризації .
3. Вплив тиску на процес радикальної полімеризації.

Висновки

Література

Питання

### Вступ

Загальна швидкість радикальної полімеризації дорівнює швидкості зникнення (витрати) мономера в результаті його взаємодії з макрорадикалом. Великий вплив на швидкість радикальної полімеризації і властивості одержуваного продукту надають домішки, присутні в мономері. у разі радикальної полімеризації ми маємо справу з розподілом продуктів за молекулярною масам і багатомаршрутний процес з нескінченно великим числом маршрутів. Продукти реакції утворюються в стадіях росту при передачі ланцюга на мономер.

## 1. Швидкість радикальної полімеризації

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):

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

$$V_i = K_i [I];$$

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

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

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

де  $I$  – концентрація ініціатора,

$K_p$  – константа росту,

$M$  – концентрація мономера,

$K_i$  – константа ініціювання.

$K_o$  – константа обриву,

## 2. 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  $1,986 \frac{\text{кал}}{\text{град}^* \text{ моль}}$ .

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

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

Чим більша  $E$ , тим більша залежність швидкості від  $T$ .

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

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

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

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

$E_0 \approx 30$  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  $10^\circ\text{C}$ ,  $V$  збільшується 2–3 р. ( $E=20$  ккал/моль).

Оскільки  $E_i < E_p < E_0$ , 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  $V_o = V_i$ .

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

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.

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

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

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

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

### 3. 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.

### Висновки

1. Швидкість радикальної полімеризації в першу чергу залежить від концентрації радикалів – тобто від стадії ініціювання, потім від концентрації макрорадикалів – тобто стадії росту ланцюга.
2. Вплив температури на швидкість радикальної полімеризації визначають на основі рівняння Арреніуса.
3. Тиск слабо впливає на швидкість радикальної полімеризації, але при великому збільшенні тиску відбувається значне її збільшення.

## 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 (Химия 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. Напишіть формулу швидкості радикальної полімеризації.
2. У скільки разів збільшиться швидкість радикальної полімеризації при збільшенні температури на 10 °С?
3. Напишіть формулу середньої довжини ланцюга при радикальній полімеризації.
4. Чому при збільшенні тиску росте швидкість радикальної полімеризації,