

МИНОБРНАУКИ РФ

Федеральное государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования

● Самарский государственный технический университет

Кафедра «Технологии органического и нефтехимического синтеза»

Лекция 5

Радикальная полимеризация

Цепные процессы

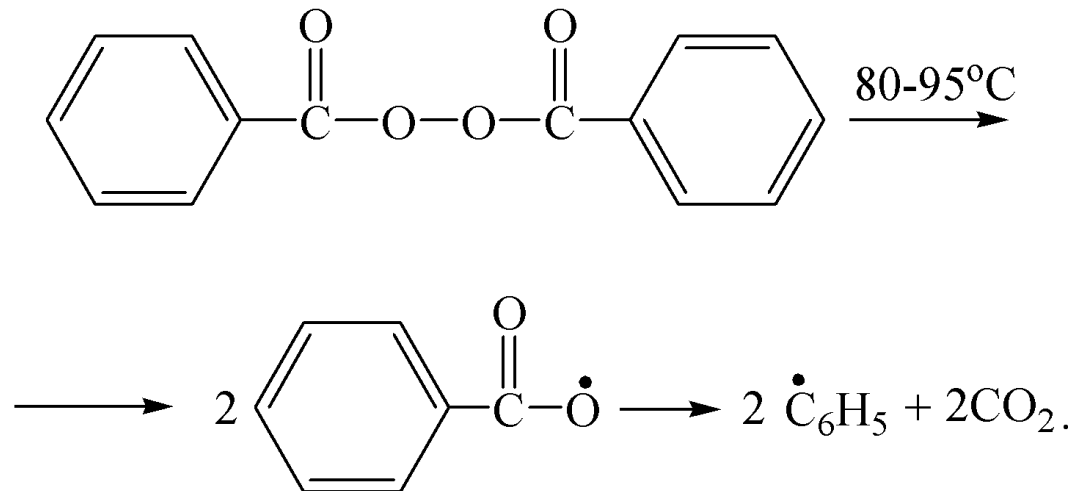
Процессы, в которых превращение мономеров в полимер осуществляется путем последовательного чередования нескольких реакций активных центров с сохранением их активности в течение всего процесса.

В зависимости от активного центра:
радикальная и ионная полимеризация

Инициирование

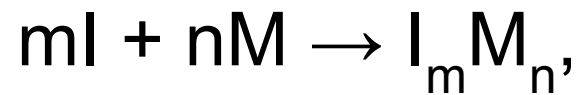
Способы инициирования:

- вещественное или химическое;
- фотохимическое;
- радиохимическое;
- термическое.



Балансовые соотношения полимеризации

Схема реакции полимеризации



где $m = \frac{1 + R}{S}$

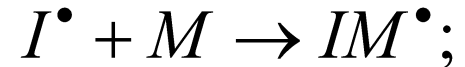
Материальный баланс по мономеру

$$[M_o] = [M] + \sum_{n>1} n[M_n]$$

Радикальная полимеризация

инициирование полимеризации: $I \rightarrow 2I^\bullet$;

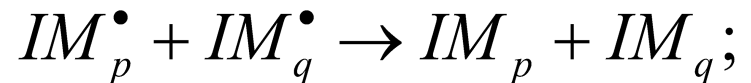
рост цепи: $IM_n^\bullet + M \rightarrow IM_{n+1}^\bullet$;



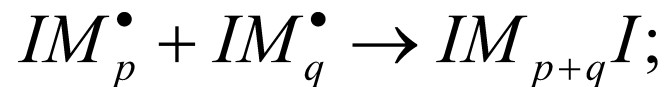
реакция передачи цепи: $IM_n^\bullet + X \rightarrow IM_n + X^\bullet$;

обрыв цепи:

- реакция диспропорционирования



- реакция рекомбинации



Радикальная полимеризация

Скорость радикальной полимеризации

$$r_{\text{рад.пол}} = k_{\text{рост}} \sqrt{\frac{k_{\text{иниц}}}{k_{\text{обрыва}}}} [M][I]^{1/2} = k_{\text{эфф}} [M][I]^{1/2}$$

Средняя степень полимеризации в отсутствии реакции передачи цепи:

Обрыв цепи - диспропорционирование $\bar{P}_n = \nu$

Обрыв цепи - рекомбинация $\bar{P}_n = 2\nu$

$$\nu = \frac{r_{\text{рост}}}{r_{\text{обрыв}}} = \frac{k_{\text{рост}} [M]}{(k_{\text{иниц}} k_{\text{обрыва}} [I])^{1/2}}$$

Средняя степень полимеризации в отсутствии реакции передачи цепи:

$$\frac{1}{\bar{P}_n} = \frac{r_{\text{обрыва}} + r_{\text{пер}}}{r_{\text{рост}}} = \frac{r_{\text{обрыва}}}{r_{\text{рост}}} + C_{\text{ин}} \frac{[I]}{[M]} + C_{\text{раст}} \frac{[S]}{[M]} + C_M$$

Радикальная полимеризация

Суммарная энергия активации радикальной полимеризации

$$E_{\text{рад.пол}} = E_{\text{ин}} + E_p - E_o.$$

$E_{\text{ин}} = 150-200$ кДж/моль -

в случае пероксидных и азо-инициаторов.

$E_{\text{ин}} = 40-60$ кДж/моль -

в случае окислительно-восстановительных инициаторов.

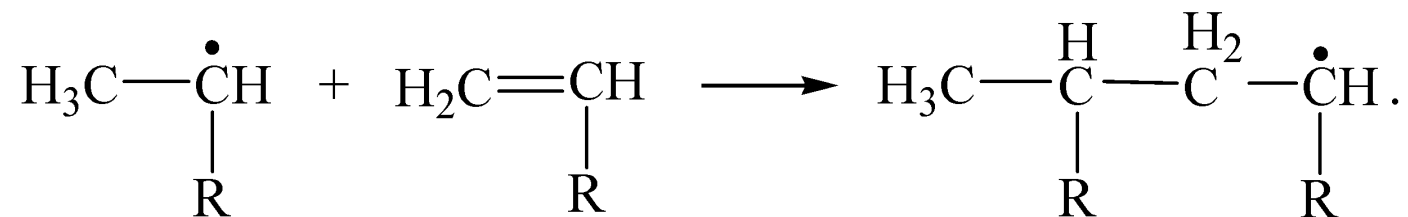
$E_p = 30-40$ кДж/моль

$E_o = 20$ кДж/моль – диспропорционирование

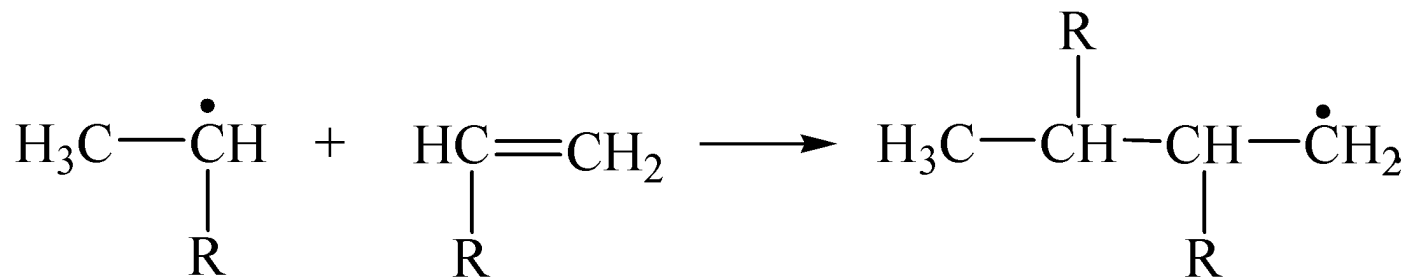
$E_o \approx 0$ кДж/моль - рекомбинация

Порядок присоединения радикала

«голова» (радикал) к «хвосту» (мономер).



«голова» (радикал) к «голове» (мономер).



ММР при радикальной полимеризации

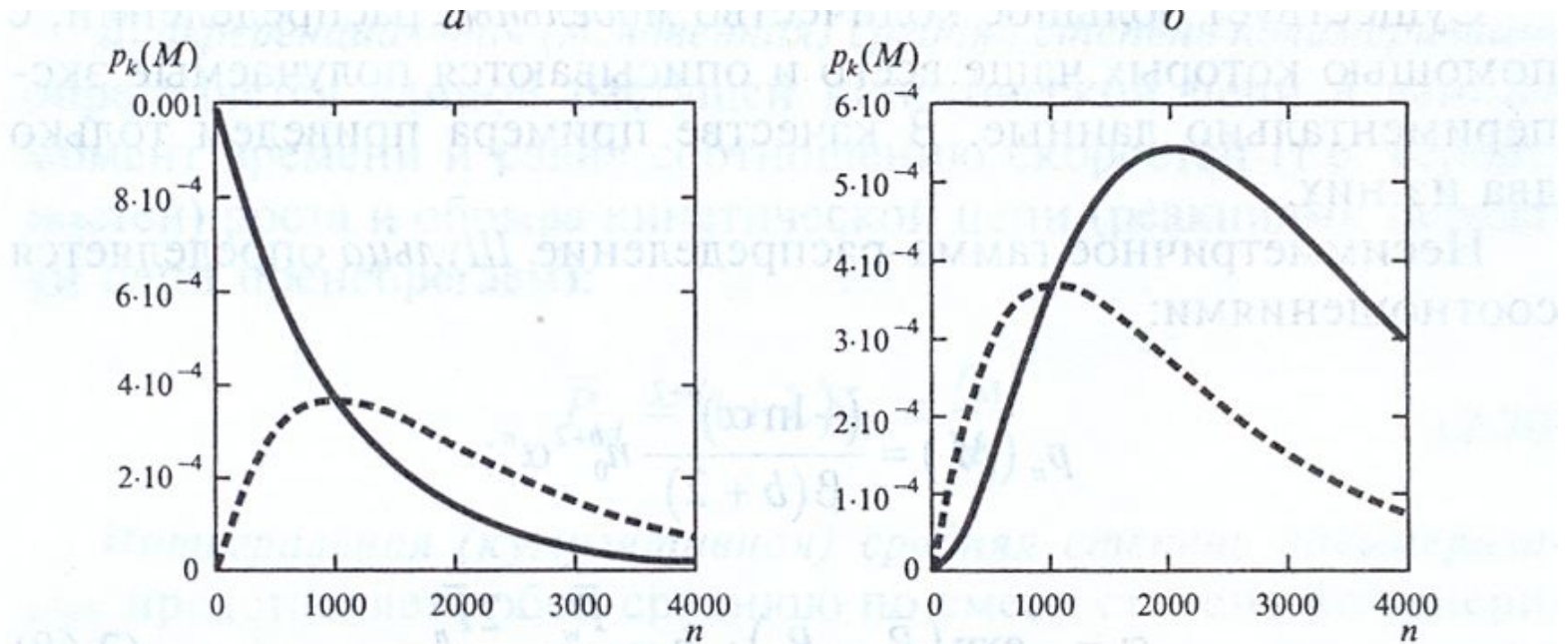


Рис. 2.3. Среднечисловое (сплошные кривые) и среднемассовое (пунктирные) распределение для обрыва цепи: *a* – диспропорционированием (Флори, $D_N = 2$); *б* – рекомбинацией (Шульц, $D_N = 1.5$); $k = n, w$