

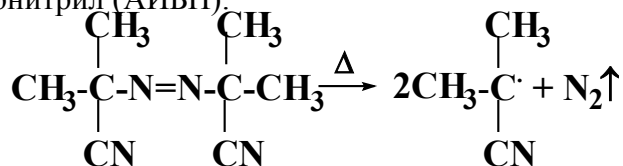
III. РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

Радикальная полимеризация всегда протекает по цепному механизму. Функции активных промежуточных продуктов при радикальной полимеризации выполняют свободные радикалы. К числу распространенных мономеров, вступающих в радикальную полимеризацию, относятся: этилен, винилхлорид, винилацетат, винилиденхлорид, тетрафторэтилен, акрилонитрил, метакрилонитрил, метилакрилат, метилметакрилат, стирол, бутадиен, хлоропрен и др. Радикальная полимеризация обычно включает несколько химических стадий: инициирование, рост цепи, обрыв цепи и передачу цепи. Непременными стадиями являются инициирование и рост цепи.

1. Инициирование радикальной полимеризации состоит в создании в реакционной системе свободных радикалов, способных начать реакционные цепи. Наиболее распространенный метод основан на осуществлении в среде мономера термического гомолитического распада нестойких веществ - инициаторов. В качестве инициаторов широко используют различные типы перекисей: алкилперекиси (перекись трет-бутила), гидроперекиси (гидроперекись кумола), перэфиры (трет-бутилпербензоат), ацилперекиси (перекись бензоила) и др. Перекиси при нагревании распадаются следующим образом (на примере перекиси бензоила):

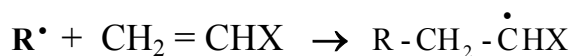


Кроме перекисей в качестве инициаторов широко используют азосоединения, среди которых наибольшее распространение получил 2,2'-азо-*бис*-изобутиронитрил (АИБН):



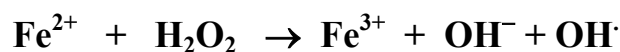
Инициаторы радикальной полимеризации обычно не отличаются селективным действием по отношению к разным мономерам, поэтому выбор инициатора чаще всего обуславливается температурой, при которой в каждом конкретном случае может быть достигнута желаемая скорость генерирования свободных радикалов. Так, АИБН применяют при 50—70°C, перекись бензоила при 80—95°C, а перекись трет-бутила при 120—140°C. Энергия активации инициирования обычно близка к энергии связи, разрывающейся при распаде

инициаторов, и колеблется в пределах 105—175 кДж/моль. Радикал, образующийся при распаде молекулы инициатора, присоединяется к двойной связи мономера и начинает реакцию цепь:

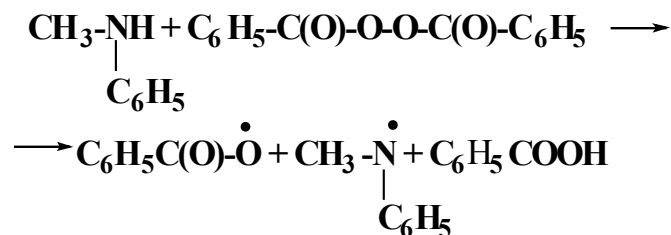


Полимеризацию при высоких температурах можно вызвать и без введения в систему специальных инициаторов. В этом случае образование радикалов происходит, как правило, вследствие разложения небольших количеств перекисных примесей, которые часто образуются при взаимодействии мономера с кислородом воздуха, или других случайных примесей. Возможность термического самоинициирования доказана только для ограниченного круга мономеров (стирола и некоторых его производных, метилметакрилата и ряда др.).

Для радикальной полимеризации при комнатной или пониженной температурах может быть использовано окислительно-восстановительное инициирование. Реакцию окислительно-восстановительного инициирования проводят в среде мономера. Полимеризацию в этом случае вызывают свободные радикалы, образующиеся в качестве промежуточных продуктов. Можно подобрать пары окислитель-восстановитель, растворимые в воде (пероксид водорода – сульфат двухвалентного железа: персульфат натрия - тиосульфат натрия и др.) или в органических растворителях (органические пероксиды - амины; органические пероксиды - органические соли двухвалентного железа и др.). В соответствии с этим радикальную полимеризацию можно инициировать как в водных, так и в органических средах. Типичный пример окислительно-восстановительной реакции в водной среде – взаимодействие пероксида водорода с ионами двухвалентного железа:



Радикал OH^{\bullet} , присоединяясь к молекуле мономера, инициирует радикальную полимеризацию. Примером окислительно-восстановительной реакции, инициирующей радикальную полимеризацию в органической среде, может служить реакция пероксида бензоила с метиланилином:



В лабораторной практике часто используют фотохимическое инициирование, которое основано на образовании свободных радикалов в результате гомолитического разрыва химических связей при поглощении квантов инициирующего облучения либо молекулами мономера, либо специально введенными фотоинициаторами или фотосенсибилизаторами.

Радикальная полимеризация может быть также вызвана действием излучений высокой энергии (γ -лучами, быстрыми электронами, α -частицами, нейтронами и др.). Этот способ инициирования называется радиационно-химическим. Энергия активации фотохимического и радиационно-химического инициирования близка к нулю. Особенностью двух последних способов инициирования является возможность мгновенного включения и выключения облучающего излучения, что важно при некоторых исследовательских работах.