

# 1 Polimeryzacja rodnikowa

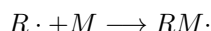
Polimeryzacja rodnikowa to jeden z mechanizmów polimeryzacji łańcuchowej (addycyjnej). Jej istotą jest reakcja monomerów z wolnymi rodnikami. Monomerami są zwykle jednopodstawione i deupodstawione (1,1-) pochodne etenu, np. styren, metakrylan metylu, chlorek winylu.

Polimeryzacja rodnikowa składa się z trzech etapów:

- inicjowania
- wzrostu łańcucha
- zakończenia łańcucha

## 1.1 Inicjowanie

Inicjowanie polimeryzacji rodnikowej odbywa się za pomocą wolnych rodników ( $R\bullet$ ), które po przyłączeniu się do cząsteczki monomeru ( $M$ ) tworzą inicjujące rodniki ( $RM\bullet$ ):



Rodnik to obojętny elektrycznie fragment cząsteczki zawierający pojedynczy niesparowany elektron. W zależności od sposobu powstawania rodników wyróżnia się inicjację:

- na drodze fizycznej - to bezpośrednia aktywacja monomeru ( $M$ ) czynnikami fizycznymi z wytworzeniem się wolnych rodników monomeru ( $M\bullet$ ):



- polimeryzacja termiczna - pęknięcie najsłabszego wiązania w monomerze pod wpływem temperatury
- fotopolimeryzacja - dysocjacja wiązania przez absorpcję promieniowania UV/Vis przez chromofor
- polimeryzacja ultradźwiękami - kawitacja monomeru pod wpływem ultradźwięków
- polimeryzacja radiacyjna - wolne rodniki lub rodnikojony tworzą się pod wpływem promieniowania jonizującego (gamma lub X)

- przez rozkład inicjatorów - pod wpływem czynników fizycznych lub reakcji chemicznych inicjator rozpada się na wolne rodniki:



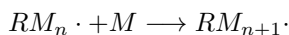
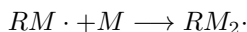
- termiczny rozkład inicjatorów - inicjatory są stabilne w temperaturze pokojowej, ale łatwo rozpadają się w 40-150°C. Przykładowe termoinicjatory to nadtlendiosiarczany(VI) potasu, nadtlenek dibenzoilu, wodoronadtlenek kumenu
- fotoindukowany rozkład inicjatorów - inicjatory posiadają grupy chromoforowe, a pod wpływem UV/Vis tworzą rodniki, np. przez fotodysocjację lub przeniesienie atomu wodoru
- inicjatory redoks - układy donor-akceptor, między którymi zachodzi przeniesienie elektronu z wytworzeniem tylko jednego rodnika. Donorami mogą być wodoronadtlenki i nadtlendiosiarczany, a akceptorami jony metali na niskich stopniach utlenienia

Ważnym parametrem jest sprawność inicjatora ( $f$ ), czyli ułamek wolnych rodników, które dołączyły się do cząsteczek monomeru

Rodnik może się przyłączać do monomeru na różne sposoby. Do monomerów winylowych rodniki najczęściej przyłączają się od strony najbardziej odsłoniętego atomu węgla ("ogona").

## 1.2 Wzrost łańcucha

Etap ten nazywany jest propagacją i polega na stopniowym przyłączaniu kolejnych cząsteczek monomeru do rosnącego makrorodnika:



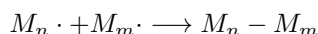
Na ogół wzrost cząsteczki makrołańcucha nie trwa dłużej niż jedną sekundę. W tym czasie do propagującego makrorodnika przyłącza się do 10 000 cząsteczek monomeru. Aktywność rosnącego makrorodnika nie zależy od długości łańcucha, zależy za to od:

- reaktywności monomeru - zawady steryczne (różne podstawniki) sprawiają, że "głowa" makrorodnika przylączy się najczęściej do "ogona" monomeru. Podstawniki wpływają też na reaktywność wiązania podwójnego. Polaryzacja wiązania podwójnego decyduje czy mechanizm polimeryzacji jest rodnikowy czy jonowy
- reaktywności rodnika - reaktywniejsze rodniki powstają w wyniku rozerwania spolaryzowanych wiązań. Reaktywność rodników maleje ze wzrostem rzędowości atomu węgla z niesparowanym elektronem

### 1.3 Zakończenie łańcucha

Zakończenie łańcucha to proces prowadzący do dezaktywacji rosnącego łańcucha. Może przebiegać jako:

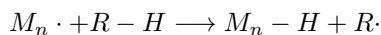
- terminacja:
  - rekombinacja - łączenie się dwóch makrorodników. Jest charakterystyczna dla makrorodników mało aktywnych, powstających z jednopodstawionych monomerów winylowych



- dysproporcjonowanie - przeniesienie atomu wodoru z jednego makrorodnika na drugi i utworzenie dwóch nieaktywnych makrocząsteczek, z których jedna jest zakończona wiązaniem podwójnym

W przypadku dwupodstawionych monomerów winylowych o mechanizmie terminacji decydują warunki polimeryzacji.

- przeniesienie aktywności łańcucha - odcięcie atomu wodoru z monomeru, nieaktywnej makrocząsteczki lub rozpuszczalnika



Powstający rodnik może reinicjować wzrost nowego łańcucha

### 1.4 Kinetyka i termodynamika polimeryzacji rodnikowej

Szybkość polimeryzacji jest algebraiczną sumą szybkości etapów:

$$R = R_i + R_p + R_t$$

Szybkość inicjacji to reakcja pierwszorzędowa (f - sprawność inicjatora,  $k_d$  - stała szybkości rozkładu inicjatora):

$$R_i = 2fk_d[I]$$

Propagacja to reakcja drugorzędowa względem monomeru i pierwszorzędowa względem makrorodnika:

$$R_p = k_p[M][M_n \cdot]$$

Terminacja to reakcja drugorzędowa względem makrorodnika (z kolei przeniesienie aktywności to pierwszorzędowa):

$$R_t = 2k_t[M_n \cdot]^2$$

k to stałe szybkości reakcji. Są one stałe w danej temperaturze, a ich zależność od temperatury opisuje równanie Arrheniusa.

$$k = A \exp(-E_a/RT)$$

Szybkość polimeryzacji jest determinowana głównie przez szybkość propagacji. Stan równowagi stacjonarnej to stan, w którym szybkość polimeryzacji jest stała. Wtedy:

$$R_i = R_t$$

$$R_p \sim \sqrt{[I]} \quad \text{oraz} \quad R_p \sim [M]$$

Termodynamicznym warunkiem zajścia polimeryzacji jest ujemna wartość energii Gibbsa:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Wpływ ciśnienia określa równanie Clausiusa-Clapeyrona:

$$\frac{d \ln T}{dp} = \frac{\Delta V_{mol}}{\Delta H}$$

## 2 Polimeryzacja emulsyjna

Emulsja to dwufazowy układ dyspersyjny dwóch niemieszających się wzajemnie cieczy, polarnej i niepolarniej. Jest niestabilna termodynamicznie; aby była stabilna konieczny jest dodatek emulgatora.

Polimeryzacja emulsyjna polega na zdyspergowaniu w wodzie monomeru i poddaniu go polimeryzacji pod wpływem rozpuszczonych inicjatorów. Obecność tlenu inhibituje reakcję

Środki pomocnicze stosowane w polimeryzacji emulsyjnej to emulgatory, stabilizatory emulsji, inicjatory i substancje regulujące.

Emulgatory to związki powierzchniowo czynne umożliwiające otrzymanie trwałej emulsji. Zbudowane są zazwyczaj z części hydrofilowej i hydrofobowej (rodniki alifatyczne). Dzięki temu adsorbują się na powierzchni granicznej woda-monomer. Najczęściej stosowane są emulgatory anionowo-czynne, np. sole kwasów tłuszczowych.

Jako inicjatory stosuje się nadtlenek wodoru, wodoronadtlenek kumenu, nadsiarczany i inicjatory redoks. Różne inicjatory dają inne czas i stopień polimeryzacji.

### 2.1 Mechanizm polimeryzacji emulsyjnej

1. absorpcja rodnika utworzonego w fazie wodnej przez micelę
2. wzrost łańcucha w miceli (wewnątrz niej jest duże stężenie monomeru)
3. jeżeli monomer z miceli zostanie wyczerpany, wyciąganie rozpuszczonego monomeru z wody
4. rozerwanie miceli spowodowane wzrostem i otoczenie polimeru cząsteczkami miceli uniemożliwiające zlepianie i koagulację polimeru
5. absorpcja następnego rodnika i jego reakcja z łańcuchem powodująca przerwanie jego wzrostu

### 2.2 Wpływ czynników zewnętrznych na szybkość i wydajność polimeryzacji

Stężenie monomeru w fazie wodnej jest stałe, a na jego stężenie w micelach nie ma wpływu.

Stężenie inicjatora - im wyższe, tym więcej zarodków polimeryzacji. Powoduje to krótszą długość łańcucha

Stężenie emulgatora - jeśli jest niższe niż krytyczne stężenie micelarne, to ziarenka polimeru łączą się w większe ziarno. Zmianą stężenia można regulować stopień polimeryzacji (długość łańcucha) - cząsteczki emulgatora izolują makrorodniki i powodują późniejszą terminację.

## 3 Polistyren

### 3.1 Polimeryzacja

W nieobecności inicjatora jest możliwa polimeryzacja termiczna. Powstanie rodnika poprzedza reakcja Dielsa-Aldera między dwoma cząsteczkami monomeru. Następnie atom wodoru z powstałego związku przenosi się na cząsteczkę styrenu - powstają rodniki inicjujące polimeryzację.

Polimeryzację emulsyjną najczęściej inicjują układy redoks (np.  $\text{Fe}^{2+}$  z  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) oraz nadsiarczany (sodu, potasu). W polimeryzacji emulsyjnej styrenu otrzymuje się dużo większe masy cząsteczkowe niż w innych rodzajach polimeryzacji. Występują reakcje przeniesienia łańcucha z monomerem, polimerem, rozpuszczalnikiem, inicjatorem lub innym dodanym związkiem, ale nie odgrywają one dużej roli. Poniżej  $80^\circ\text{C}$  terminacja zachodzi przez rekombinację, a powyżej przez dysproporcjonowanie. Inne cechy polimeryzacji emulsyjnej styrenu: dobra kontrola temperatury, łatwe odprowadzanie ciepła (do roztworu), mała lepkość, duża szybkość, duży koszt surowców

### 3.2 Właściwości

- polimer liniowy, o przeważającej strukturze głowa-ogon
- ulega polimeryzacji według wszystkich podstawowych mechanizmów
- polimer ataktyczny, bezpostaciowy
- lekki, gęstość ok.  $1,05\text{g/cm}^3$

- odporny na słabe kwasy, zasady i sole
- przezroczysty, stosunkowo twardy, łatwo przetwarzalny
- niska temperatura mięknięcia
- właściwości dielektryczne

### **3.3 Zastosowania**

- przemysł opakowań
- elementy konstrukcyjne
- obudowy urządzeń elektrycznych
- izolacje cieplne i akustyczne
- pianki stosowane w meblarstwie
- artykuły sportowe