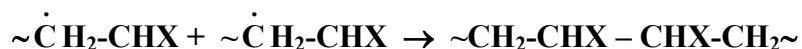
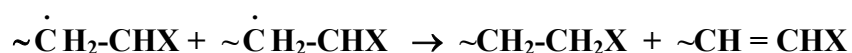


3. Обрыв цепи приводит к ограничению кинетических и материальных цепей. При этом происходит исчезновение в системе активных радикалов или их замена малоактивными радикалами, неспособными присоединять молекулы мономера. Обрыв цепи при радикальной полимеризации в основном происходит при взаимодействии двух растущих радикалов в результате их рекомбинации:



или диспропорционирования:



Реакция обрыва цепи протекает в три этапа: первый включает поступательную диффузию макрорадикалов с образованием объединенного клубка, второй — взаимное сближение активных концевых звеньев за счет сегментальной диффузии внутри объединенного клубка и третий — непосредственное химическое взаимодействие реакционных центров с образованием "мертвых" макромолекул. Энергия активации обрыва не превышает 6 кДж/моль и в основном определяется энергией активации взаимной диффузии радикалов.

Обрыв цепи может, вообще говоря, произойти при любой длине растущего макрорадикала. Поэтому при полимеризации образуются макромолекулы разной длины (степени полимеризации). В этом причина полимолекулярности синтетических полимеров, которая описывается соответствующим молекулярно-массовым распределением (ММР).

Цепи обрываются также при взаимодействии радикалов с ингибиторами. Ингибиторами могут быть малоактивные стабильные свободные радикалы, например, дифенилпикрилгидразил, N-оксидные радикалы, которые сами не иницируют полимеризацию, но способны рекомбинировать или диспропорционировать с растущими радикалами. Другой, тип ингибиторов - это вещества, молекулы которых, взаимодействуя с активными радикалами, насыщают их свободные валентности, а сами превращаются в малоактивные радикалы. К числу последних относятся хиноны (например, бензохинон, duroхинон), ароматические ди- и тринитросоединения (динитробензол, тринитробензол), молекулярный кислород, сера и др. Ингибиторами служат также соединения металлов переменной валентности (соли трехвалентного железа, двухвалентной меди и др.), которые обрывают растущие цепи за счет окислительно-восстановительных реакций. Часто ингибитор вводят в мономер для предотвращения его преждевременной полимеризации. Поэтому перед полимеризацией каждый мономер необходимо тщательно очищать от примесей и добавленного ингибитора.