

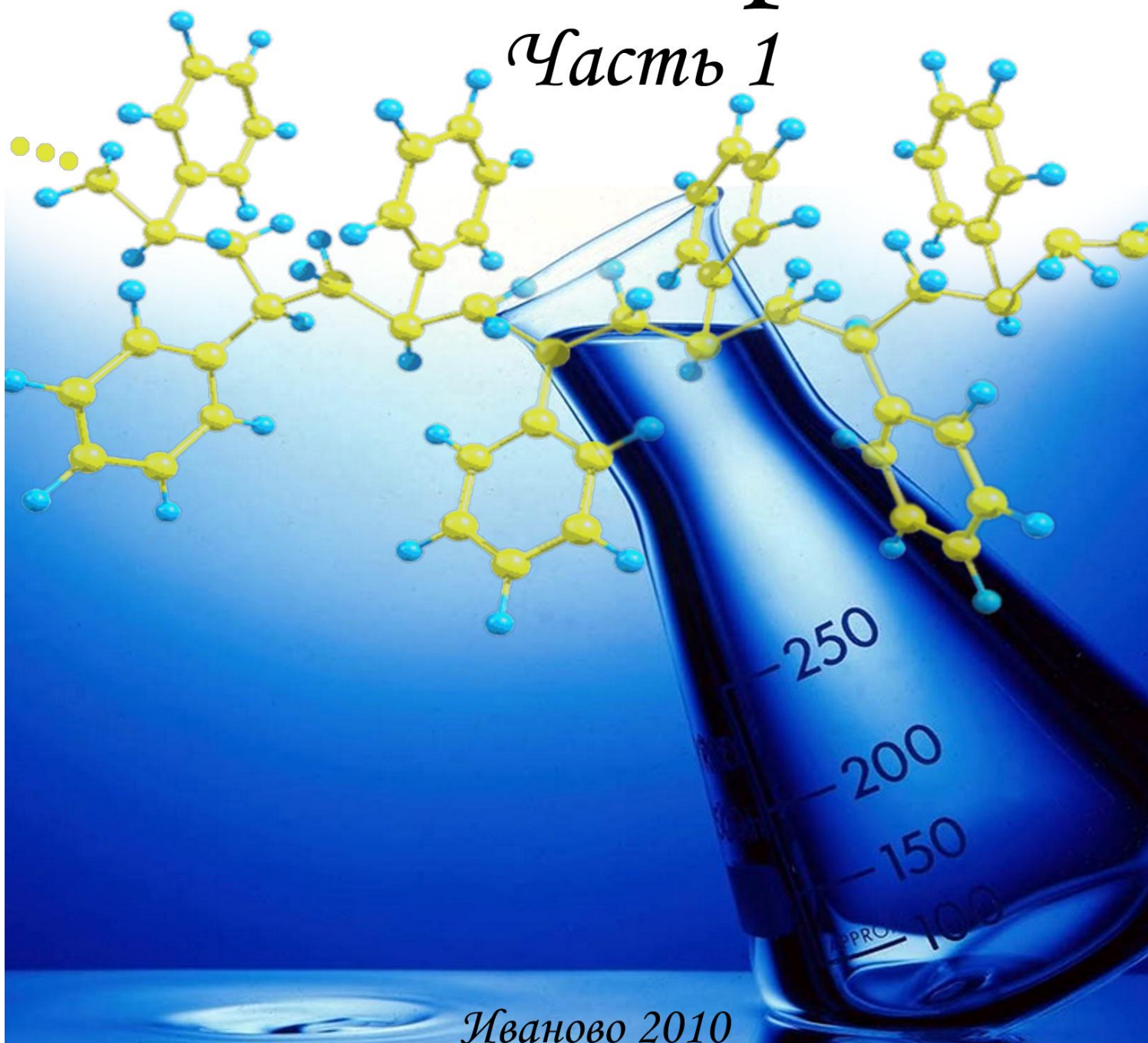


Г.В. Осипова
Г.Н. Беспалова

Учебное пособие

Химия и физика полимеров

Часть 1



Иваново 2010

Министерство образования и науки Российской Федерации
Ивановский государственный химико-технологический университет

Г.В. Осипова, Г.Н. Беспалова

ХИМИЯ И ФИЗИКА ПОЛИМЕРОВ

Часть 1

Учебное пособие

Иваново 2010

УДК 541.6:54

Осипова, Г.В. Химия и физика полимеров: ч. 1: учебное пособие / Г.В. Осипова, Г.Н. Беспалова; Иван. гос. хим.-технол. ун-т. –Иваново, 2010. -132 с.
ISBN 978-5-9616-0388-3

В учебном пособии изложены теоретические основы химии полимеров и рассмотрены способы их получения; особое внимание в этой части пособия уделено процессам синтеза полимеров, протекающим по цепным механизмам. К каждому разделу приложен список вопросов, которые можно использовать для самостоятельной работы студентов, что способствует лучшему усвоению изучаемого материала.

Предназначено для студентов всех форм обучения по направлению «Химическая технология», профилю «Технология и переработка полимеров» и может быть использовано при изучении дисциплины «Химия и физика полимеров».

Табл. 11. Ил. 25. Библиогр.: 8 назв.

Печатается по решению редакционно-издательского совета Ивановского государственного химико-технологического университета.

Рецензенты:

отдел №6 Ивановского научно-исследовательского института пленочных материалов и искусственной кожи технического назначения;

технический директор группы компаний «Стандартпласт» А.Н. Рожко.

ISBN 978-5-9616-0388-3

© Осипова Г.В., Беспалова Г.Н., 2010

© Ивановский государственный химико-технологический университет, 2010

Оглавление

Принятые сокращения	4
Введение	6
1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ ХИМИИ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ	9
1. 1. Классификация полимеров	10
1. 2. Номенклатура полимеров	20
1. 3. Особенности макросвойств полимеров	22
1. 4. Краткая характеристика реакций синтеза полимеров	23
Контрольные вопросы	25
2. ЦЕПНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ	28
2. 1. Термодинамика полимеризации	31
2. 2. Мономеры, используемые в реакциях полимеризации	35
2. 3. Радикальная полимеризация	39
2. 3. 1. Способы инициирования радикальной полимеризации	40
2. 3. 2. Стадии процесса радикальной полимеризации	52
2. 3. 3. Реакции свободных радикалов	62
2. 3. 4. Ингибирование и замедление радикальной полимеризации	63
2. 3. 5. Кинетика радикальной полимеризации	66
2. 3. 6. Влияние различных факторов на скорость полимеризации и молекулярную массу полимера	74
2. 4. Ионная (каталитическая) полимеризация	79
2. 4. 1. Катионная полимеризация	82
2. 4. 1. 1. Стадии процесса катионной полимеризации	82
2. 4. 1. 2. Кинетика катионной полимеризации	91
2. 4. 2. Анионная полимеризация	94
2. 4. 2. 1. Стадии процесса анионной полимеризации	95
2. 4. 2. 2. Кинетика анионной полимеризации	98
2. 4. 3. Полимеризация, протекающая без обрыва цепи	101
2. 4. 4. Ионно-координационная полимеризация	101
2. 5. Сополимеризация	107
2. 5. 1. Типы и номенклатура сополимеров	108
2. 5. 2. Уравнение состава сополимера	110
2. 5. 3. Анализ уравнения состава	114
2. 5. 4. Определение констант сополимеризации	119
2. 5. 4. 1. Экспериментальные методы	119
2. 5. 4. 2. Теоретический метод	121
2. 6. Способы проведения полимеризации	123
Контрольные вопросы	124
Список использованной литературы	129
Приложение	130

Принятые сокращения

G	– изобарно-изотермический термодинамический потенциал
ΔH	– изменение энтальпии системы
ΔS	– изменение энтропии системы
$T_{кр}$	– критическая температура полимеризации
f	– эффективность инициирования
k	– константа скорости реакции
k_u	– константа скорости инициирования
k_p	– константа скорости роста цепи
k_o	– константа скорости обрыва цепи
$k_{перS}$	– константа скорости передачи цепи на растворитель
$C_{пер}$	– константа передачи цепи
E_a	– энергия активации
E_a^u	– энергия активации реакции инициирования
E_a^p	– энергия активации реакции роста цепи
E_a^o	– энергия активации реакции обрыва цепи
V_{pn}	– скорость радикальной полимеризации
$V_{кп}$	– скорость катионной полимеризации
$V_{ан}$	– скорость анионной полимеризации
r	– константа сополимеризации
n	– степень полимеризации
\bar{n}	– средняя степень полимеризации
$\tau_{инд}$	– индукционный период
ВМС	– высокомолекулярные соединения
ЛКМ	– лакокрасочные материалы
М	– молекула мономера
ММ	– молекулярная масса

ММР	– молекулярно - массовое распределение
НМС	– низкомолекулярные соединения
ОВС	– окислительно-восстановительные системы
ПАК	– полиакриловая кислота
ПАП	– полимераналогичные превращения
ПАН	– полиакрилонитрил
ПБ	– полибутадиен
ПВА	– поливинилацетат
ПВС	– поливиниловый спирт
ПВХ	– поливинилхлорид
ПИБ	– полиизобутилен
ПМА	– полиметилакрилат
ПММА	– полиметилметакрилат
ПМС	– поли- α -метилстирол
ПП	– полипропилен
ПС	– полистирол
ПТФЭ	– политетрафторэтилен
ПУ	– полиуретан
ПЭ	– полиэтилен
ПЭТФ	– полиэтилентерефталат
УФ	– ультрафиолетовый
ЭД	– электронодонорный заместитель
ЭА	– электроноакцепторный заместитель

Введение

Полимеры составляют особую группу веществ, свойства которых определяются прежде всего величиной молекулярной массы их молекул. Они широко распространены в природе и имеют большое значение в жизнедеятельности человека.

Даже миллионы лет назад человек использовал природные полимеры. Шкуры животных ему были нужны, чтобы укрыть свое тело, листва и деревья – чтобы построить жилище, дубинки из дерева – как оружие. Да и сам человек состоит в основном из высокомолекулярных белковых веществ (мышцы, соединительные ткани, кожа, волосы).

Однако в ходе развития цивилизации люди изыскивали все новые и новые пути удовлетворения своих потребностей. Например, если раньше одежду изготавливали из шкур животных, то сейчас для этой цели применяют как натуральные (шерсть, шелк), так и синтетические полимерные материалы (полиэфиры, полиамиды и др.).

На первых порах синтетические материалы носили характер заменителей природных материалов. Впоследствии были разработаны методы синтеза принципиально новых типов высокомолекулярных соединений, мало похожих на природные. И в настоящее время наибольшее значение имеют синтетические полимеры, число которых продолжает непрерывно увеличиваться. Именно синтетические полимеры являются основой для получения важнейших материалов – пластических масс и волокон, каучуков и резин, органических покрытий и пленок, многочисленных материалов с комплексом заранее заданных свойств для различных отраслей техники. В самом деле, трудно представить себе развитие работ по освоению космоса без оболочек ракет из стеклопластика, развитие медицины – без искусственного сердца из пластмасс, искусственных кровеносных сосудов и т.д.

Производство синтетических полимеров началось в 1906 г., когда Лео Хендрик Бакеланд запатентовал так называемую бакелитовую смолу – продукт

конденсации фенола и формальдегида, превращающийся при нагревании в трехмерный полимер. В течение десятилетий он применялся для изготовления корпусов электротехнических приборов, аккумуляторов, телевизоров, розеток и т.п., а в настоящее время чаще используется как пленкообразующее и адгезивное вещество.

Благодаря усилиям Генри Форда, перед первой мировой войной началось бурное развитие автомобильной промышленности сначала на основе натурального, затем также и синтетического каучука. Впервые в мире получил образец синтетического дивинилового (бутадиенового) каучука академик Сергей Владимирович Лебедев в 1910 г. Затем производство синтетического каучука было освоено накануне 40-х годов в Советском Союзе, Англии, Германии и США. В эти же годы было освоено промышленное производство полистирола (ПС) и поливинилхлорида (ПВХ), являющихся прекрасными электроизолирующими материалами, а также полиметилметакрилата (ПММА) – без органического стекла под названием «плексиглас» было бы невозможно массовое самолетостроение в годы войны.

После войны возобновилось производство полиамидного волокна и тканей (капрон, нейлон), начатое еще до войны. В 50-х годах XX века было разработано полиэфирное волокно и освоено производство тканей на его основе под названием лавсан, или полиэтилентерефталат (ПЭТФ). Полипропилен (ПП) и нитрон – искусственная шерсть из полиакрилонитрила (ПАН) замыкают список синтетических волокон, которые использует современный человек для одежды и производственной деятельности. В первом случае эти волокна очень часто сочетаются с натуральными волокнами из целлюлозы (хлопок) или из белка (шерсть, шелк).

Эпохальным событием в мире полимеров явилось открытие в середине 50-х годов XX столетия и быстрое промышленное освоение катализаторов Циглера–Натта, что привело к появлению полимерных материалов на основе полиолефинов и, прежде всего, полипропилена и полиэтилена низкого давления (до этого было освоено производство полиэтилена при давлении порядка

1000 атм), а также стереорегулярных полимеров, способных к кристаллизации. Затем были внедрены в массовое производство полиуретаны (ПУ) – наиболее распространенные герметики, адгезивные и пористые мягкие материалы (поролон), а также полисилоксаны – элементарноорганические полимеры, обладающие более высокими, по сравнению с органическими полимерами, термостойкостью и эластичностью.

Список замыкают так называемые уникальные полимеры, синтезированные в 60-70-х годах XX века. К ним относятся ароматические полиамиды, полиимиды, полиэфир-кетоны и др.; непременным атрибутом этих полимеров является наличие у них ароматических циклов и (или) ароматических конденсированных структур. Для них характерно сочетание выдающихся значений прочности и термостойкости.

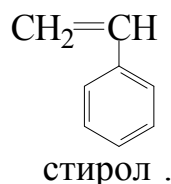
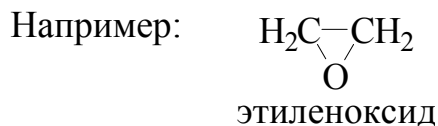
Интерес к науке о полимерах был обусловлен, в первую очередь, множившимися практическими их применениями. Химия и физика полимеров принадлежат к быстро развивающимся и постоянно прогрессирующим областям науки. Её успехи привели к открытиям и получению многочисленных полимеров и материалов на их основе, которые используются в различных областях промышленности это – каучуки, искусственные и синтетические волокна, пластмассы и органические стекла, лакокрасочные материалы и получаемые из них покрытия.

Изучение основных закономерностей цепных реакций получения полимеров из низкомолекулярных соединений – мономеров является предметом этой части учебного пособия.

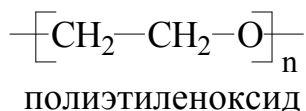
1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ ХИМИИ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Высокомолекулярными соединениями (полимерами) называются соединения, молекулы которых состоят из большого числа атомных группировок, соединенных между собой ковалентными связями. Главным элементом структуры полимеров является макромолекула, характеризующаяся многократным повторением одинаковых химических структур. Такие структуры называются элементарными звеньями. Количество этих повторяющихся звеньев в макромолекуле может быть велико, поэтому вещества, состоящие из макромолекул, называют полимерами (от греческого *polus*-много и *meros*-части).

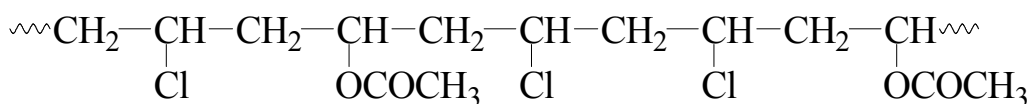
Элементарное звено, как правило, представляет собой остаток исходных для получения полимера низкомолекулярных веществ, называемых мономерами. Мономер – вещество, молекулы которого способны реагировать между собой или с молекулами другого мономера с образованием полимера.



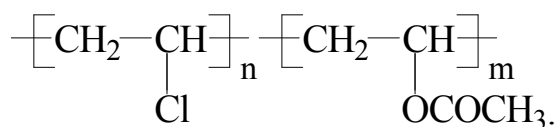
Если макромолекулы состоят из звеньев одного и того же состава – это гомополимеры, как в данном случае



Если для реакции (синтеза) взяты два или более разных мономеров, то полученный продукт будет содержать повторяющиеся звенья различных типов и называется сополимером. Например, сополимер винилхлорида $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Cl}$ и винилацетата $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{OCOCH}_3$ может быть схематично изображен следующим образом:



или в общем виде:



Важной характеристикой полимера является степень полимеризации (n), которая показывает число повторяющихся звеньев мономера (элементарных звеньев) в макромолекуле. $n \text{ M} \longrightarrow \left[\text{M} \right]_n$, где M – молекула мономера; индекс n – степень полимеризации.

Очевидно, что степень полимеризации, т.е. число мономерных звеньев в одной макромолекуле, определяет молекулярную массу полимера. Степень полимеризации равняется молекулярной массе полимера, деленной на молекулярную массу элементарного звена:

$$n = M_n / m, \quad (1.1)$$

где m – молекулярная масса элементарного звена (мономера); M_n – молекулярная масса полимера.

В зависимости от степени полимеризации молекулярная масса (ММ) вещества может быть различной. В настоящее время полимеры с высокой степенью полимеризации называются высокополимерами или высокомолекулярными соединениями (ВМС). Высокополимеры имеют большое значение ММ: порядка $10^4 \dots 10^6$. Полимеры с низкой степенью полимеризации и ММ от 500 до 5000 называются олигомерами (олиго – немного) – это соединения той же структуры, что и ВМС, но меньшей молекулярной массы. К низкомолекулярным соединениям (НМС) относятся вещества с ММ ниже 500.

1. 1. Классификация полимеров

Большое разнообразие полимерных соединений привело к созданию различных классификаций, в основу которых положены характерные свойства этих веществ.

1. По происхождению все полимеры разделяются на синтетические, природные и искусственные.

- *Синтетические полимеры* получают путем синтеза из низкомолекулярных соединений (мономеров) за счет реакций полимеризации, поликонденсации и полиприсоединения. Ими являются полиэтилен (ПЭ), полипропилен (ПП), полистирол (ПС), поливинилхлорид (ПВХ), полиэфиры, полиамиды, полиуретаны и др.

Эта группа полимеров весьма многочисленна и продолжает быстро расти.

- *Природные полимеры* выделяются из природных материалов (животного или растительного происхождения) и используются без химической модификации. Например, целлюлоза (основная часть хлопка, льна, древесины), крахмал (важнейший продукт питания), натуральный каучук, шерсть, натуральный шелк, кожа, мышцы, соединительные ткани, казеин и другие биологические объекты.

В целом это группа полимеров немногочисленна. Тем не менее, природные полимеры сыграли и продолжают играть большую роль в жизни человека и в развитии техники.

- *Искусственные полимеры* получают путем химической модификации природных полимеров с целью придания им желаемых свойств.

Например, из целлюлозы, подвергая ее различным химическим превращениям, можно получить искусственные волокна такие, как вискозное, ацетатное, а также полимерные материалы, используемые в производстве пластических масс и лакокрасочных материалов (ЛКМ). При действии на целлюлозу нитрующей смесью синтезируются нитраты целлюлозы, которые используются для получения быстровысыхающих лаков и целлулоида. Последний сыграл большую роль в технике, особенно в кинематографе, но вследствие исключительной пожароопасности (по составу целлюлоза очень близка к бездымному пороху) уже в середине XX века его производство упало почти до нуля.

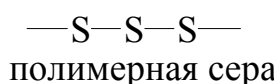
Натуральный каучук подвергают вулканизации, в результате образуется резина – эластичный материал. Она представляет собой сетчатый

эластомер – продукт поперечного сшивания молекул каучуков химическими связями. У нее нет недостатков каучука.

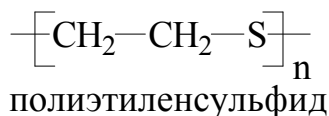
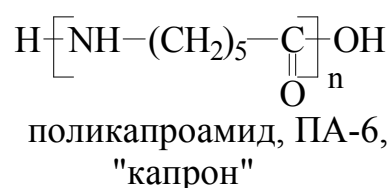
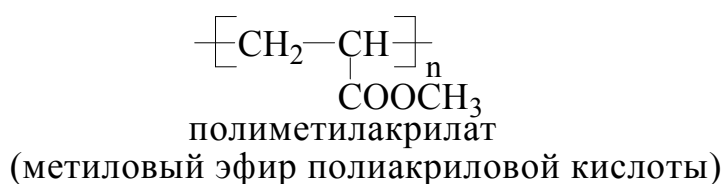
Число этих полимеров также сравнительно невелико. Они в свое время сыграли очень большую роль в развитии техники и в удовлетворении запросов населения благодаря расширению возможностей использования природных полимеров.

2. По составу полимеры разделяют на неорганические, органические и элементарорганические.

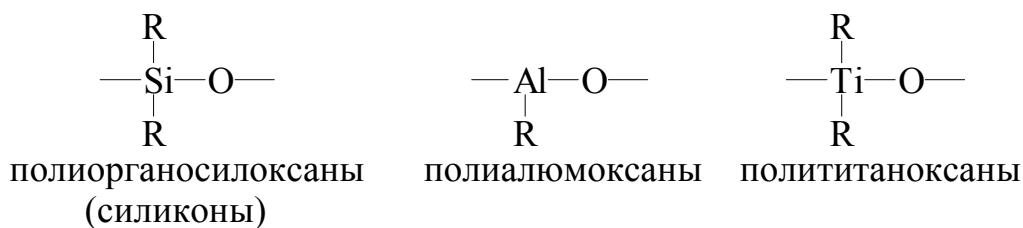
- К *неорганическим* относятся все полимеры, в составе которых нет углерода. Базальты, асбесты и другие минералы, исследование которых чрезвычайно затруднено их практической нерастворимостью и тугоплавкостью.



- К *органическим* относятся полимеры, в составе которых присутствует углерод и могут присутствовать водород, кислород, азот, сера.



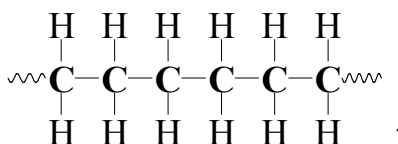
- В *элементарорганических полимерах* цепь составлена атомами кремния, алюминия, фосфора и другими, к которым присоединены углеродные атомы или группы.



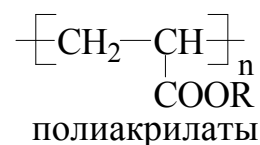
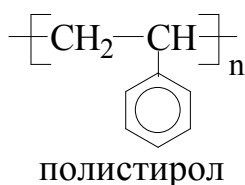
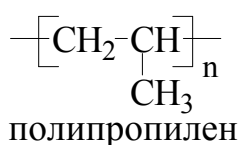
Наиболее широко распространены и более полно изучены органические полимеры.

3. В зависимости от состава основной цепи полимеры делятся на два больших класса: гомоцепные и гетероцепные

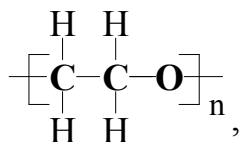
- К *гомоцепным* относят полимеры, основные цепи макромолекул которых построены из атомов одного элемента. Из гомоцепных полимеров наиболее распространенными являются карбоцепные, основная цепь которых состоит исключительно из атомов углерода. Например, полиэтилен (ПЭ):



В эту группу полимеров входят все полимеры винилового ряда или все полиуглеводороды: ПЭ, полипропилен (ПП), полистирол (ПС), бóльшая часть каучуков, ПВХ и др.



- *Гетероцепные* полимеры содержат в основной цепи атомы различных элементов, например, полиэтиленоксид:



т.е. кроме атомов углерода в них могут быть включены атомы кислорода, серы, азота. Гетероцепные полимеры могут и не содержать атомов углерода; так,

главные цепи кремнеорганических соединений состоят из атомов кремния и кислорода.

В эту группу полимеров входят: полиэфиры, полиамиды, мочевино- и меламиноформальдегидные полимеры, полиуретаны, эпоксины, кремнеорганические и металлоорганические полимеры.

У гетероцепных полимеров энергия связи между атомами выше, чем у гомоцепных. Поэтому гетероцепные полимеры являются высокоплавкими и высокопрочными.

4. По форме (структуре) макромолекул, т.е. в зависимости от того, каким образом элементарные звенья объединены в макромолекулу, последние бывают линейными, разветвленными, сетчатыми (трехмерными).

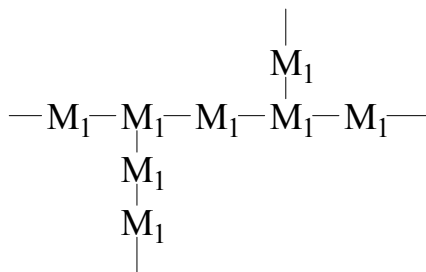
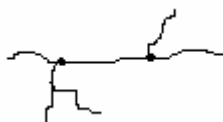
- Макромолекулы *линейной* структуры представляют собой совокупность мономерных звеньев, соединенных ковалентными химическими связями в длинные цепи.



$-M_1-M_1-M_1-M_1-$ и т.д. – полимер, состоит из мономера одного типа

$-M_1-M_2-M_1-M_2-M_2-M_2-M_1-$ и т.д. – сополимер, т.к. состоит из мономеров разного типа

- Если в основной цепи макромолекулы появляются боковые ответвления, состоящие из многократно повторяющихся мономерных звеньев, но более короткие, чем основная цепь, то такие полимеры называются *разветвленными*.

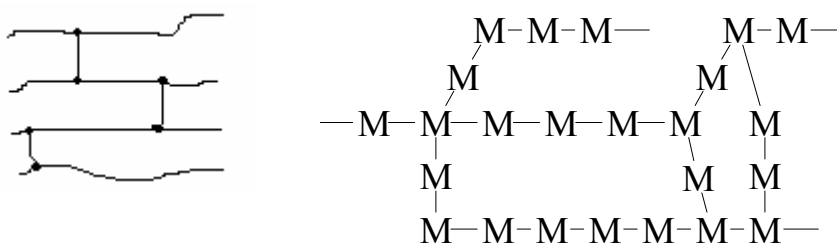


Разветвленность полимера, как правило, оказывает большое влияние на его физические свойства. Так, разветвление снижает кристаллизуемость

полимера. Разветвленные полимеры в отличие от линейных не упаковываются легко в кристаллическую решетку.

Линейные и разветвленные полимеры построены из макромолекул, связанных межмолекулярными силами, энергия которых в 10 ... 50 раз меньше энергии химических связей, поэтому они могут быть переведены в раствор или расплавлены при нагревании.

- В полимерах *сетчатой (пространственной)* структуры цепи макромолекул связаны между собой либо непосредственно при помощи поперечных (мостиковых) химических связей, либо при помощи “мостиков”, представляющих собой отдельные атомы или группы атомов. Всякая попытка разделить такие полимеры на отдельные частицы приводит к разрушению структуры полимера. Поэтому пространственные полимеры не могут быть переведены в раствор или расплавлены при нагревании.



Наличие небольшого числа поперечных связей придает полимеру хорошие эластические свойства, что используется при получении каучуков. Полимеры с высокой степенью сшивания отличаются большой жесткостью и стабильностью размеров при нагревании и напряжении, что наглядно проявляется в резольных фенолформальдегидных и мочевиноформальдегидных полимерах. Поэтому такие полимеры пригодны для использования в качестве поверхностных покрытий, изготовления склеивающих материалов, для переработки прессованием и т.д.

5. Классификация по способу получения синтетических полимеров

Способы синтеза полимеров могут быть классифицированы по трем типам реакций: полимеризация, поликонденсация, полиприсоединение. Сюда же следует добавить реакции в цепях полимеров, благодаря которым достигается

значительное разнообразие полимеров как в количественном, так и качественном отношении.

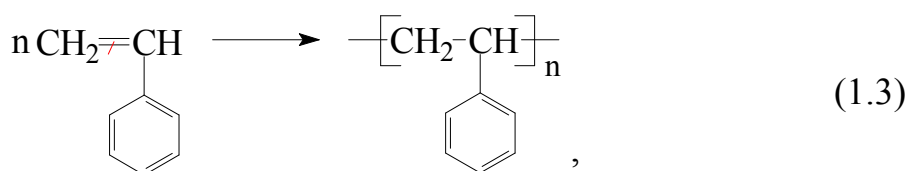
- Полимеризация – реакция образования полимера путем последовательного присоединения молекул мономера к активному центру, находящемуся на конце растущей цепи, за счет раскрытия двойных связей или неустойчивых циклов с гетероатомом. Реакция протекает, без выделения побочных продуктов.

В общем виде получение полимеров по реакции полимеризации может быть выражено следующим образом:

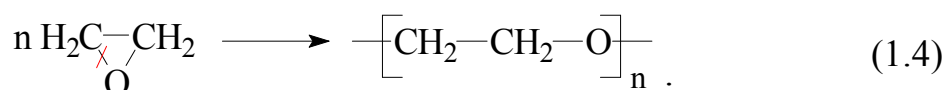


где M – молекула мономера.

Например, при полимеризации стирола получается полистирол:



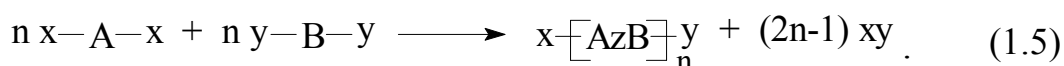
полимеризация цикла оксида этилена – дает полиэтиленоксид:



Примерами полимеризационных полимеров являются полиэтилен, полистирол, поливинилацетат, поливинилхлорид.

- Поликонденсация – это процесс получения полимеров из полифункциональных (чаще всего бифункциональных) мономерных соединений, который сопровождается выделением низкомолекулярных побочных продуктов (воды, спиртов и т.п.), образующихся при взаимодействии функциональных групп.

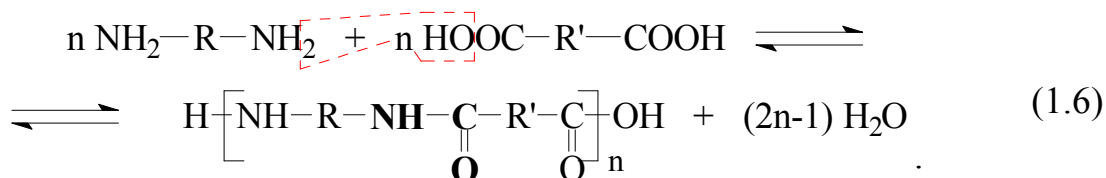
В общем виде получение полимеров по реакции поликонденсации может быть выражено следующим образом:



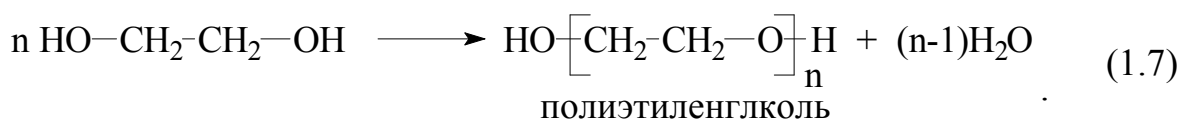
Здесь x – функциональная группа первого мономера; y – функциональная группа второго мономера; z – образовавшаяся в результате взаимодействия

групп повторяющаяся структурная группировка, в реакции (1.6) это $-\text{NH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$; ху – выделившийся низкомолекулярный продукт.

Так получают, например, полиамиды по реакции гетерополиконденсации:



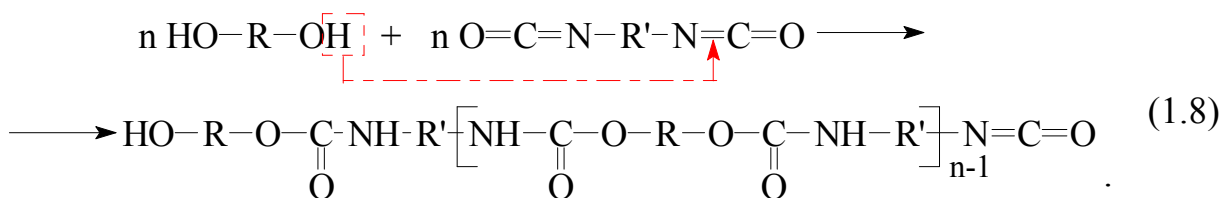
Поликонденсация этиленгликоля:



По реакции поликонденсации получают полиамиды, полиэфиры мочевино- и меламиноформальдегидные полимеры и др.

- Полиприсоединение – это реакция синтеза полимеров из полифункциональных мономерных соединений, протекающая без выделения низкомолекулярных побочных продуктов.

Примером реакции полиприсоединения может служить синтез полиуретана:

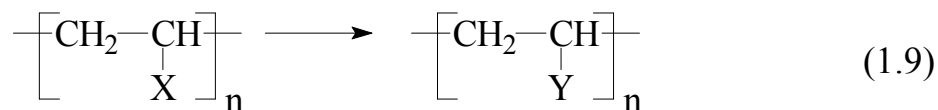


По реакции полиприсоединения получают полиуретаны, поликарбамиды, эпоксиды.

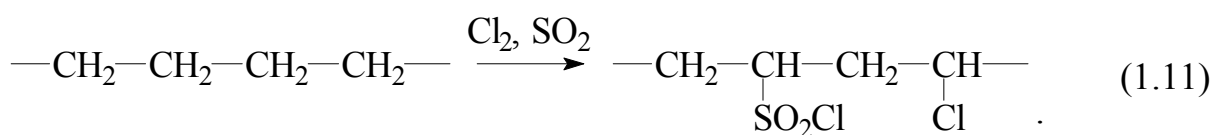
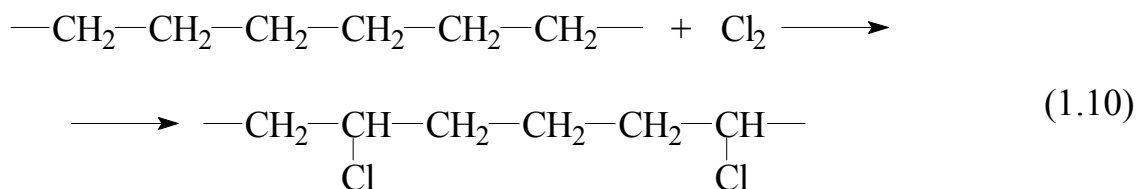
Направленное изменение свойств некоторых полимеров, а также получение их отдельных видов достигается часто в результате реакций в цепях полимеров чаще всего по одной из ее разновидностей: реакцией полимераналогичных превращений.

- Полимераналогичные превращения (ПАП) – это химические реакции функциональных групп макромолекул или отдельных атомов основной цепи, в ходе которых длина и строение скелета цепи сохраняются, но изменяется состав и строение боковых групп.

В общем виде ПАП можно представить следующим образом:



Примером ПАП для насыщенных полимерных углеводородов, например, полиэтилена являются реакции их хлорирования или сульфохлорирования:



Это значительно изменяет свойства полимеров. Так, хлорирование полиэтилена приводит к нарушению регулярности цепи, к потере способности кристаллизоваться, а при содержании хлора 25 ... 40 мас. % он приобретает свойства, близкие к каучуку.

Далее эти реакции получения полимеров будут рассмотрены подробнее.

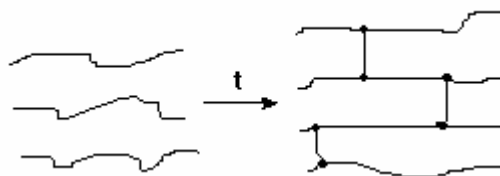
6. Среди классификаций по свойствам наиболее важным является разделение полимеров по их отношению к нагреванию на термопластичные и термореактивные.

- *Термопластичные полимеры (термопласты)*, это полимеры линейного и разветвленного строения, которые обратимо изменяют свои свойства при нагревании и охлаждении. Они размягчаются при нагревании и отвердевают при охлаждении, сохраняя форму и исходное химическое строение.

Примерами термопластичных полимеров являются полиэтилен, поливинилхлорид, нейлон и сургуч.

- *Термореактивные полимеры (реактопласты)* при нагревании изменяют химическое строение и структуру, превращаясь в неплавкие и нерастворимые материалы, характеризующееся образованием поперечных химических связей между макромолекулами. Вследствие наличия прочной химической

связи между цепями, исключаяющей их взаимное перемещение, сетчатые полимеры не могут быть переведены в жидкое состояние без разрушения их структуры.



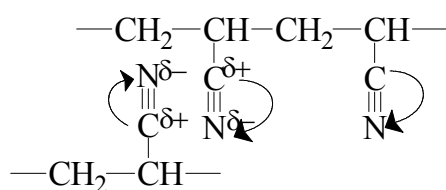
Примерами термореактивных полимеров являются резольные фенолоформальдегидные, аминокформальдегидные олигомеры, алкиды и др.

7. В зависимости от своей конечной формы и назначения полимеры можно классифицировать на пластики (или пластмассы), эластомеры, волокнообразующие и жидкие смолы (олигомеры).

Эта классификация основана на деформационно - прочностных свойствах полимеров.

- *Эластомерами* называют полимеры, полученные после вулканизации каучуковых продуктов и обладающие хорошей деформируемостью и высокой прочностью (т.е. способные к очень большим обратимым деформациям и к быстрому восстановлению формы после снятия нагрузки). Типичные примеры эластомеров – натуральный, синтетический и силиконовый каучуки, резины.

- Полимеры превращают в "*волокна*" вытяжкой в нитеподобные материалы, длина которых, по крайней мере, в 100 раз превышает их диаметр.



полиакрилонитрил
(ПАН-волокно)

Для них характерно высокое сопротивление деформированию и большая разрывная прочность. Эти свойства проявляются за счет сильных межмолекулярных взаимодействий.

Типичными примерами являются *найлон* и *лавсан*.

- Если полимеру под действием давления и температуры придают жесткую и прочную форму изделия, его называют *пластиком*. По своим механическим свойствам они занимают промежуточное положение между эластомерами и волокнообразующими. Типичными примерами являются полистирол, поливинилхлорид, полиметилметакрилат.

Пластики условно делятся на гибкие (полиэтилен), жесткие (полистирол, полиамиды, целлюлоза).

- Полимеры, используемые в качестве адгезивов, герметиков, уплотнителей и пр. в жидкой форме, называют *жидкими смолами*, например промышленные эпоксидные адгезивы и полисульфидные уплотнители; эти же продукты могут быть использованы в качестве пленкообразователей в лакокрасочных материалах.

Но данное деление условно. Например, полиэтилентерефталат (лавсан) – волокнообразующий полимер (его добавляют к натуральному волокну), но в то же время из него делают и бутылки, а это уже пластик.

1. 2. Номенклатура полимеров

В настоящее время существуют тривиальная, рациональная и систематическая номенклатуры, рекомендованные ИЮПАК (Международный союз теоретической и прикладной химии).

Тривиальная номенклатура включает в себя торговые названия полимеров и имеет несомненное преимущество, так как делает полимер узнаваемым для широкого круга специалистов и потребителей. Например, политетрафторэтилен широко известен под названием тефлон. Как правило, такие названия не содержат информации о химическом строении полимера, но в данном случае это несущественно, поскольку за этими названиями стоят хорошо известные потребителю и специалистам многотоннажные полимеры.

Рациональная номенклатура широко применяется для полимеров, получаемых методом цепной полимеризации.

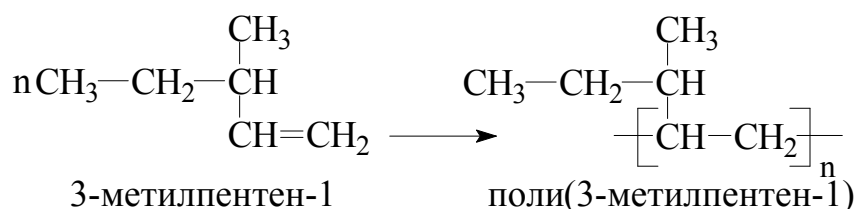
Название полимера складывается из названия *исходного мономера*, входящего в качестве элементарного звена в состав макромолекулы полимера, и приставки *поли*. Так, например, полимер, полученный из этилена, называется полиэтиленом.

Полимеры, полученные из монозамещенных производных этилена $\text{CH}_2=\text{CH}-$, объединяют под общим названием винильных полимеров.

Полимеры, полученные из 1,1-дизамещенных этилена $\text{CH}_2=\text{C}<$, называют винилиденовыми полимерами.

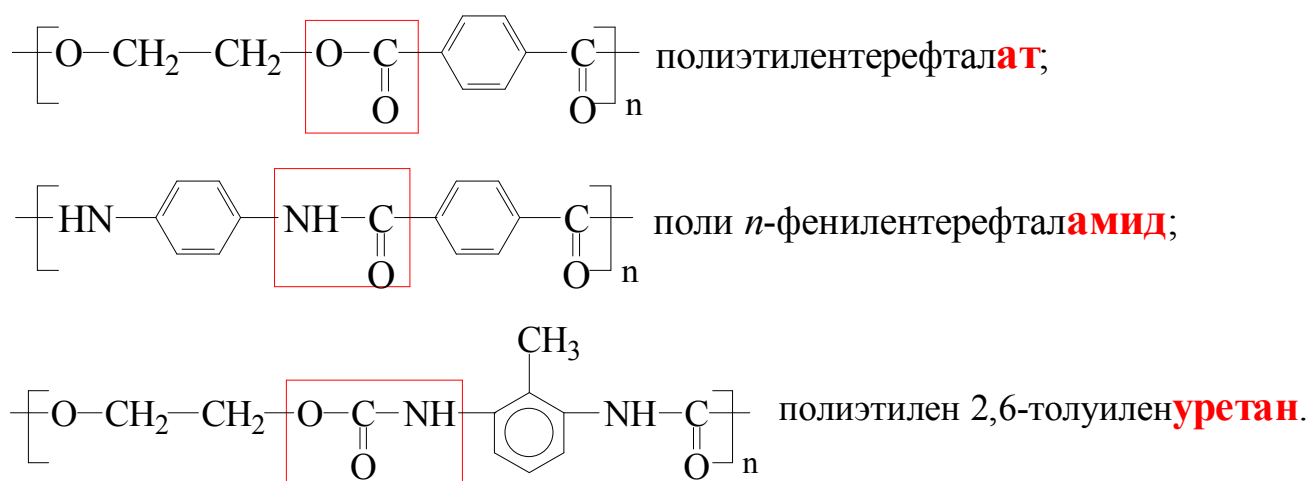


Если молекула мономера содержит один или несколько заместителей, то после приставки поли- обычно ставят скобки:



Эта номенклатура не применяется для полимеров, получаемых из двух мономеров методом поликонденсации.

Усовершенствованная рациональная номенклатура основана на химическом строении элементарного звена. В этом случае название полимера складывается из приставки поли-, названия структурной повторяющейся группы, которая определяет класс полимера: сложный полиэфир, полиамид, полиуретан. Например:



1. 3. Особенности макросвойств полимеров

Выделение полимеров в отдельную группу веществ обусловлено наличием у них ряда особых свойств, которые являются следствием большой величины их макромолекул. Важнейшими из них являются:

1. Отсутствие для полимеров газообразного агрегатного состояния.

2. Замедленная кинетика и размытость фазовых переходов (плавление, кристаллизация). Для низкомолекулярных соединений (НМС) температура фазовых переходов является – постоянной. Полимеры же плавятся в определенном температурном интервале.

3. Наличие у полимеров высокоэластического состояния (т.е. наличие у полимеров одновременно свойств твердого тела и жидкости). Эта особенность проявляется в способности полимеров к значительным обратимым деформациям. Наличие высокоэластичности связано с высокой гибкостью и большими размерами макромолекул.

4. Наличие у полимеров специфического ориентированного состояния (возможность ориентации позволяет получать пленочные соединения и волокнистые материалы).

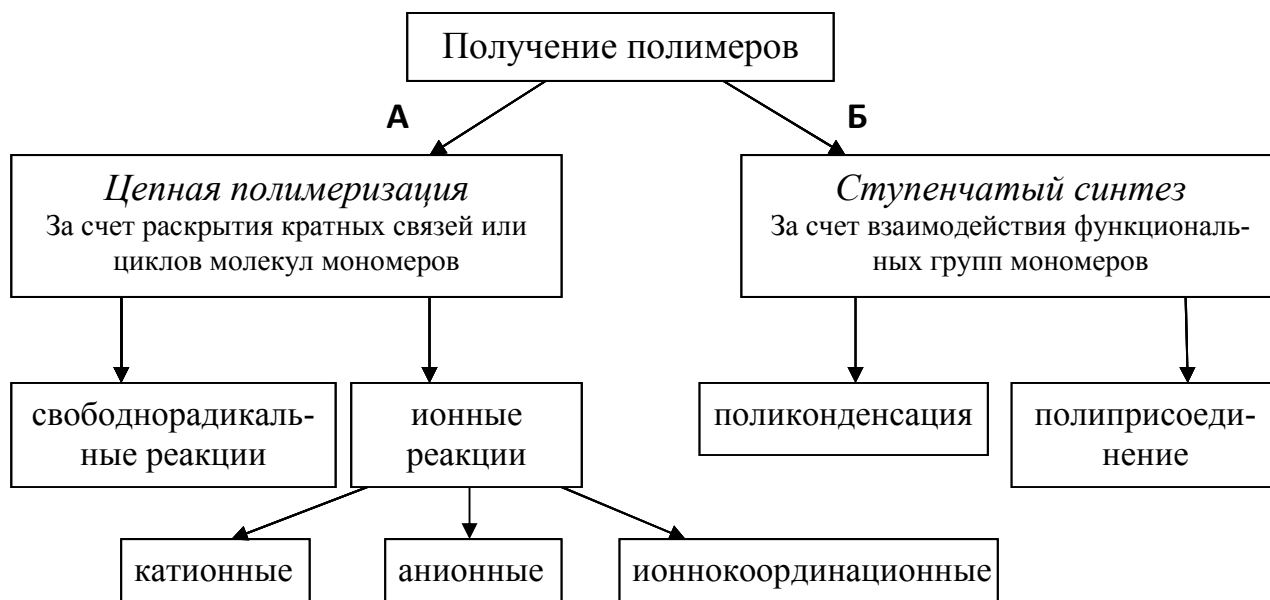
5. Специфические свойства растворов полимеров. В отличие от НМС растворы полимеров обладают высокой вязкостью. Вязкость 1% раствора полимера может превышать вязкость растворителя от 20 ... 100 раз.

Особенностью растворения высокомолекулярных соединений является наличие *стадии набухания* – полимер вбирает в себя объемы растворителя, превышающие его собственный в несколько раз.

Хорошо известные способы выделения и очистки химических соединений такие, как перегонка и перекристаллизация, не применимы к высокомолекулярным веществам, поскольку последние разлагаются при перегонке даже в самом глубоком вакууме и способны давать четко ограненные кристаллы только в особых, трудно осуществимых условиях.

1. 4. Краткая характеристика реакций синтеза полимеров

Синтетические полимеры получают в результате реакций многократного соединения мономерных структурных единиц в одну большую макромолекулу. Основным признаком, по которому следует различать реакции синтеза полимеров, являются кинетические закономерности реакции роста макромолекул. Такие реакции протекают по цепному или ступенчатому механизмам.



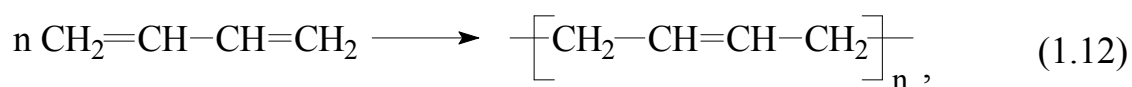
Следует отметить, что если реакции получения относятся к одному и тому же типу, то они протекают через одни и те же стадии и характеризуются присущими только этой группе закономерностями.

Процессы группы А представляют собой реакции соединения друг с другом большого числа мономерных молекул в линейные или разветвленные цепи или сетчатые структуры. Элементный состав исходных мономеров и образовавшихся полимеров одинаков, т. е. в результате реакций цепной полимеризации не происходит выделения каких-либо побочных низкомолекулярных продуктов. В процессе синтеза не могут быть выделены промежуточные продукты синтеза.

Процессы этой группы проходят через характерные стадии:

- инициирования (образование активных центров);
- роста цепи;
- обрыва или передачи цепи.

Примерами реакций группы А являются все процессы получения полимеров из этилена и его производных: в данном случае полимеризация стирола, см. (1.3) или бутадиена и его производных:



а также некоторых циклических соединений [см. (1.4)].

Молекулярная масса полимера равна сумме молекулярных масс мономеров, вступивших в реакцию.

Процессы группы Б представляют собой реакции соединения друг с другом большого числа мономерных или олигомерных молекул путем взаимодействия их функциональных групп с образованием линейных, разветвленных или сетчатых структур. Каждый акт взаимодействия этих функциональных групп сопровождается выделением низкомолекулярного продукта (в случае поликонденсации), или в них происходит перестройка атомов и групп атомов в одну устойчивую молекулярную структуру без выделения такого продукта реакции (в случае полиприсоединения).

Элементный состав используемых мономеров и образовавшегося полимера не совпадает. Промежуточные продукты на любой стадии синтеза могут быть выделены и характеризованы (в отличие от процессов группы А).

Примерами реакций группы Б является взаимодействие друг с другом различных би- и полифункциональных соединений с разными функциональными группами, способными реагировать между собой: [см. (1.6) и (1.7)].

В этих реакциях в каждом акте взаимодействия мономеров выделяется одна молекула низкомолекулярного вещества (вода). Реакция идет ступенчато с постепенным нарастанием молекулярной массы полимера.

Молекулярная масса полимера меньше суммы молекулярных масс мономеров на суммарную массу побочных продуктов (в данных случаях воды).

Без выделения низкомолекулярных продуктов образуются, например, полиуретаны из диолов и диизоцианатов, но тоже по ступенчатому механизму [см. (1.8)].

Молекулярная масса полимера равна сумме молекулярных масс вступивших в реакцию мономеров.

Наиболее распространенные методы в промышленности – радикальная полимеризация из группы А и реакция поликонденсации из группы Б.

Контрольные вопросы

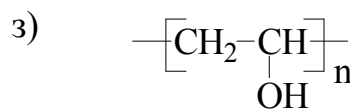
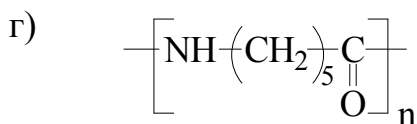
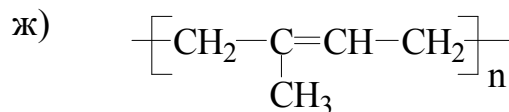
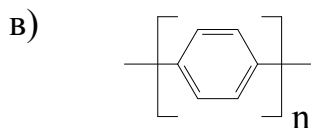
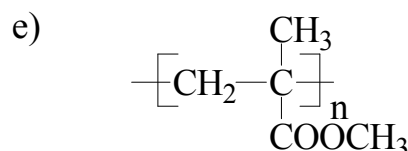
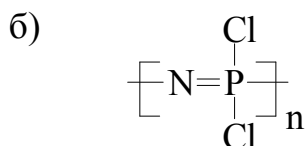
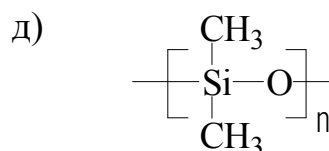
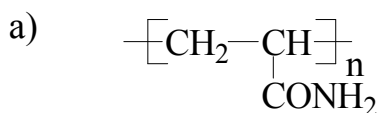
1. Дайте определение термину мономер, полимер, олигомер, макромолекула, степень полимеризации, элементарное звено цепи.

2. Какие полимеры называют природными, искусственными, синтетическими, органическими, неорганическими, элементоорганическими, гомо- и гетероцепными?

3. Укажите, какие из приведенных полимеров являются:

А) гомоцепными и гетероцепными;

Б) органическими, неорганическими и элементоорганическими.



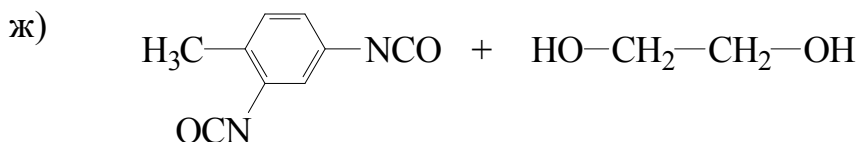
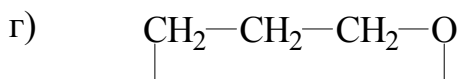
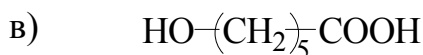
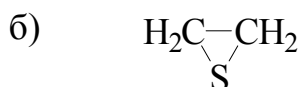
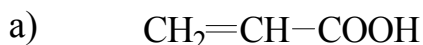
4. К какому виду полимеров относится метилцеллюлоза, «тефлон», натуральный каучук, резина, полиэтилентерефталат, полипропилен при классификации полимеров по происхождению?

5. К какому виду полимеров относится полимерная сера, полиорганосилоксаны, полиакриловая кислота, поли(*n*-фенилентерефтамид) при классификации полимеров по составу?

6. К какой группе полимеров относится полиметилметакрилат, полиорганосилоксаны, поликапроамид при классификации полимеров по составу основной цепи?

7. К какой группе полимеров относится полиэтилентерефталат, полиэтиленоксид, полихлоропрен, политетрафторэтилен при классификации полимеров по способу получения?

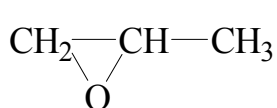
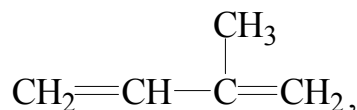
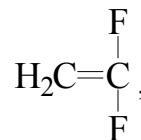
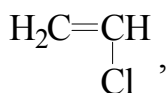
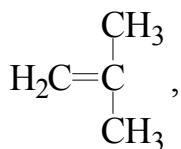
8. Напишите структуру элементарного звена полимеров, полученных из следующих мономеров. По какому типу реакций они получаются?



9. Как относятся термопластичные и термореактивные полимеры к нагреванию? Почему термореактивные полимеры не могут многократно переходить в вязкотекучее состояние?

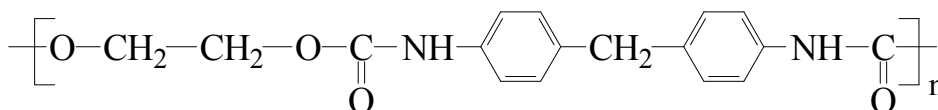
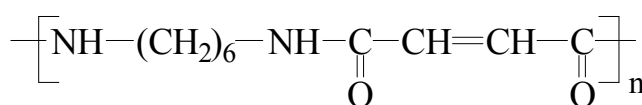
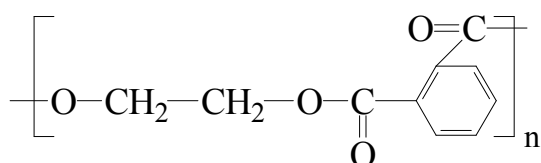
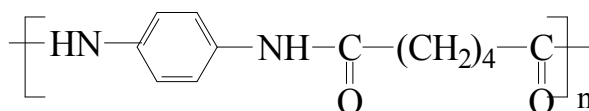
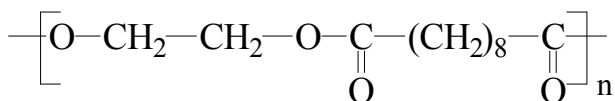
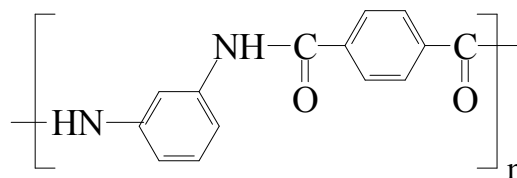
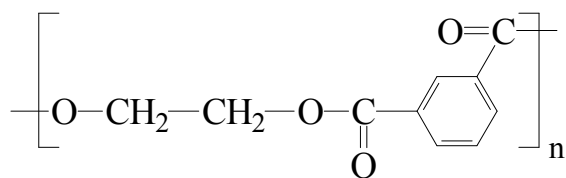
10. Выстройте в ряд по увеличению деформационной способности: пластики, волокна, эластомеры.

11. Как называются полимеры, полученные из мономеров:



Напишите элементарное звено этих полимеров.

12. Назовите полимеры с данными структурными формулами:



Какими способами они получены?

13. В чем отличие свойств полимеров от свойств низкомолекулярных веществ?

14. Дайте характеристику цепным процессам. Какие реакции получения полимеров к ним относятся?

15. Дайте характеристику ступенчатым процессам. Какие реакции получения полимеров к ним относятся?

2. ЦЕПНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

При цепной полимеризации макромолекулы полимера образуются в результате раскрытия кратных связей или циклов мономеров при действии на них активных центров, находящихся на концах растущих цепей. Существует три типа активных центров в цепной полимеризации: радикал, катион и анион, в соответствии с чем и различают радикальную и ионную полимеризации.

Для цепной полимеризации характерно очень быстрое присоединение молекул мономера друг к другу по механизму цепных реакций. При этом не происходит выделения побочных продуктов, а элементный состав конечного полимера соответствует составу мономера.

Цепными называются такие реакции, в которых образование активных частиц (активных центров) приводит к тому, что каждая из них вызывает цепь последующих реакций, поэтому, как всякая цепная реакция, полимеризация состоит из трех элементарных реакций (инициирования, роста и обрыва цепи), которые могут осуществляться разными способами, но во всех случаях соблюдается следующая принципиальная схема процесса:

I. Инициирование и начало роста цепи.

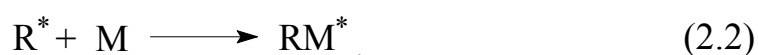
На этой стадии должен зародиться активный центр.

Образование первичных активных центров в реакционной системе чаще всего проводится с помощью специально вводимых добавок инициаторов или катализаторов полимеризации.

Например, если молекулу инициатора или катализатора обозначить I , а молекулу мономера – M , то зарождение цепи может быть представлено следующей схемой:



где $R^* = R^\bullet$ (радикал), R^{\oplus} (карбокатион), R^{\ominus} (карбоанион)



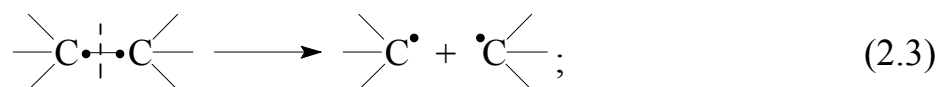
Здесь R^* – активная частица; RM^* – активный центр.

При этом активная частица может иметь структуру свободного радикала (электронейтральная частица, имеющая, по крайней мере, один неспаренный электрон), катиона или аниона. Соответствующую структуру имеет и активный центр.

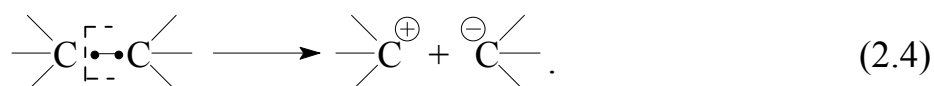
Вид образуемой активной частицы определяется характером разрушения связи.

В зависимости от условий реакций и природы мономеров расщепление химической связи, образованной двумя электронами может идти по двум механизмам:

➤ гомолитическое расщепление (гомолиз), приводящее к возникновению свободных радикалов



➤ гетеролитический разрыв (гетеролиз) с образованием ионов



Направление разрушения связи зависит от её полярности: неполярные связи обычно разрушаются гомолитически, полярные – гетеролитически.

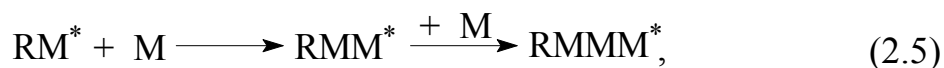
Иницирующими веществами (инициаторами) служат соединения, имеющие в молекуле лабильные (лат. – неустойчивые) связи O – O, N – N, C – N и др., при гомолитическом разрыве которых возникают радикалы.

По типу образующегося активного центра – радикала – данный тип полимеризации получил название радикальной.

При введении в реакционную систему катализаторов (полярных соединений) происходит гетеролитический разрыв связи, при этом первичные активные центры представляют собой или катион, или анион. В зависимости от этого различают полимеризацию катионную или анионную.

Реакция образования активных центров всегда требует затраты большого количества энергии и протекает медленно.

II. *Рост цепи* заключается в очень быстром и последовательном присоединении большого числа молекул мономера к активному центру, в результате образуется макрочастица в соответствии со схемой:



Растущие полимерные цепи в радикальной полимеризации представляют собой макрорадикалы, а в случае ионной полимеризации – макрокатионы или макроанионы.

Рост цепи отличается малой энергией активации. Скорость этой реакции велика. Тепловой эффект реакции роста цепи всегда положителен.

III. *Обрыв цепи* происходит вследствие дезактивации активных центров, в результате чего рост данной молекулы прекращается. Обрыв цепи осуществляется двумя путями:

- путем уничтожения активного центра и перехода его в неактивное состояние



- передачей цепи с одного активного центра на молекулу мономера (или другого компонента реакционной системы) с превращением её в активный центр:

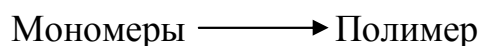


Реакция обрыва цепи, по-видимому, также характеризуется небольшой энергией активации и протекает с достаточно высокой скоростью.

Очевидно, что чем выше скорость роста цепи по сравнению со скоростью ее обрыва, тем больше длина реакционной цепи и тем больше молекулярная масса полимера. Таким образом, длина реакционной цепи (а следовательно, и молекулярная масса полимера) зависит от соотношения скоростей элементарных реакций процесса цепной полимеризации.

2. 1. Термодинамика полимеризации

Возможность реакции полимеризации определяется термодинамическими и кинетическими факторами. Первые являются основными, поскольку, если полимеризация невозможна с термодинамической точки зрения, ее осуществить вообще нельзя. Если же препятствием является кинетический фактор, то следует подобрать подходящие условия реакции перехода:



Термодинамика полимеризации определяется только стадией роста цепи, так как стадии инициирования и обрыва являются единичными актами, а на стадии роста происходит большое число актов присоединения.

Термодинамически полимеризация мономера при постоянных давлении и температуре ($T, P = \text{const}$) должна сопровождаться уменьшением изобарно-изотермического термодинамического потенциала (G), кДж/моль:

$$\Delta G = G_{\text{пол}} - G_{\text{мон}} \leq 0. \quad (2.9)$$

С другой стороны изменение изобарно-изотермического потенциала ΔG равно:

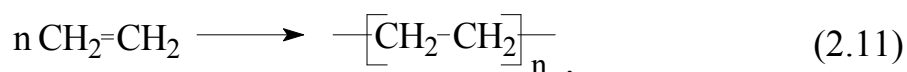
$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S, \quad (2.10)$$

где ΔH – изменение энтальпии системы; T – абсолютная температура; ΔS – изменение энтропии системы.

Важнейшее термодинамическое условие полимеризации – отрицательная величина изменения свободной энергии ($\Delta G < 0$).

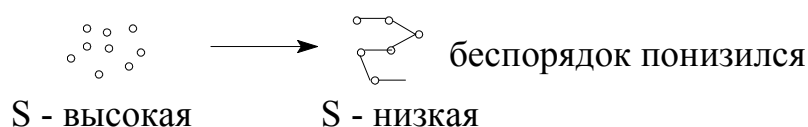
Падение свободной энергии (ΔG) в системе тем выше, чем больше тепловой эффект ΔH и прирост энтропии при полимеризации.

Принято изменение термодинамических параметров (величины ΔG , ΔH , ΔS) относить у мономера на моль, а у полимера на моль элементарного звена.



ΔS – изменение энтропии системы

Энтропия показывает уровень беспорядка, $\Delta S = S_{\text{полимера}} - S_{\text{мономера}} < 0$.



Так как соединение молекул мономера в макромолекулу приводит к утрате ими некоторых степеней свободы, полимеризация сопровождается уменьшением энтропии системы.

Расчеты и измерения энтропии для полимеризации большинства виниловых мономеров показывают, что ΔS составляет $-100 \dots -120$ Дж/(моль·К) (см. табл. 2.1). Слабая зависимость ΔS от природы мономера связана с тем, что основной вклад в ΔS вносит потеря поступательных степеней свободы молекул мономеров.

Таблица 2.1

Теплота и энтропия полимеризации некоторых мономеров при 25°C

Мономер	$-\Delta H$, кДж/моль	$-\Delta S$, Дж/(моль·К)
Этилен $\text{CH}_2=\text{CH}_2$	94	100
Пропилен $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$	85.8	116
Бутадиен $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	72.8	86
Стирол $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$	69.9	105
Винилхлорид $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Cl}$	95.8	—
Акрилонитрил $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}$	77.0	—
Метилметакрилат $\text{CH}_2=\text{C} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \\ \text{COOCH}_3 \end{matrix}$	56.5	117

ΔH – изменение энтальпии системы.

Теплосодержание в системе равно тепловому эффекту реакции с обратным знаком ($\Delta H = - Q$)

Отрицательные значения ΔH свидетельствуют о том, что полимеризация выгодна с точки зрения энтальпийного фактора. При обычных температурах порядка 25°C полимеризация термодинамически разрешима для мономеров,

тепловой эффект которых превышает 40 кДж/моль. Это условие соблюдается для большинства виниловых мономеров (табл. 2.1).

$\Delta H = H_{\sigma} - H_{\pi}$, σ – связь которая возникла, π – связь которая разрушилась.

В общем случае при полимеризации происходит замена одной двойной связи двумя простыми. Если принять, что энергия разрыва двойной связи во всех винильных соединениях такая же, как в этилене (606 кДж/моль), а энергия образования углерод–углеродной связи в полимере такая же, как в этане (350 кДж/моль), то тепловой эффект полимеризации виниловых мономеров должен равняться $2 \cdot 350 - 606 = 94$ кДж/моль.

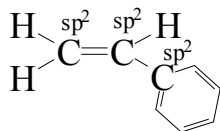
$\Delta H = - 94$ кДж/моль – экзотермическая реакция

Практическое значение ΔH большинства мономеров меньше этой идеальной величины (см. табл. 2.1). Это расхождение вызвано влиянием замещающих групп при двойной связи, которое может быть вызвано причинами приведенными ниже.

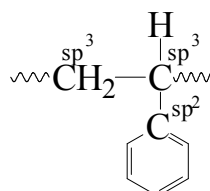
Причины влияния заместителей на энтальпию реакции:

- 1) заместитель по разному стабилизирует мономер и полимер;
- 2) пространственные напряжения в мономере и полимере различны;
- 3) специфические взаимодействия с участием заместителей.

1. Например, в молекуле стирола π -электроны двойной связи находятся в сопряжении с π -электронами бензольного кольца, что приводит к стабилизации мономеров и понижению энтальпии их полимеризации.



молекула стабилизируется,
связи выравниваются



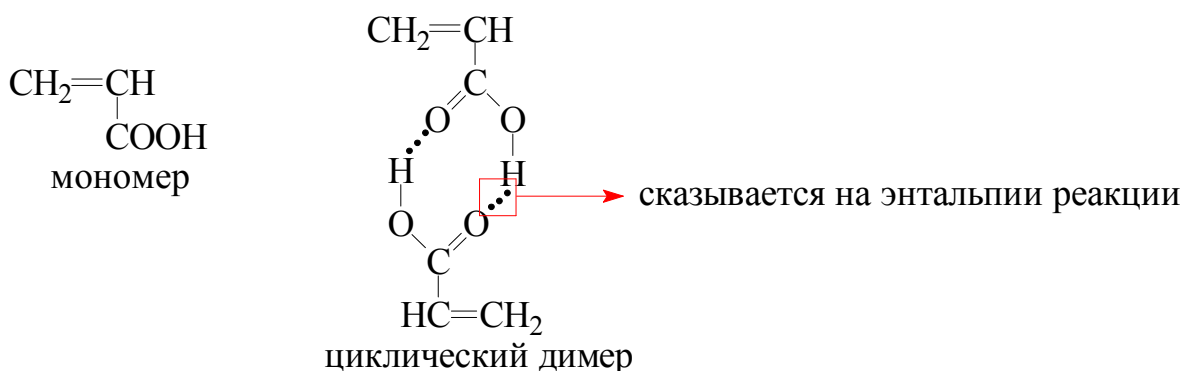
стабилизация
не происходит

2. Отталкивание объемных заместителей.

Возрастание напряжения в полимере вследствие пространственных факторов – растяжения связей, деформации валентных углов и т.п.

Атом С в молекуле винилового мономера имеет sp^2 -гибридизацию, валентный угол – 120° , атом С в молекуле полимера имеет sp^3 -гибридизацию при этом валентный угол уменьшается до 109° , следовательно, пространственное затруднение будет разное.

3. Различие энергий водородных связей между мономером и полимером, а также энергией диполь-дипольного или Ван-дер-Ваальсового взаимодействия



Существуют условия, при которых процесс полимеризации становится обратимым, равновесным:



Критерием равновесия при постоянных температуре и давлении для любой химической реакции является равенство нулю изменения свободной энергии.

$$\Delta G_{\text{пол}} = \Delta H_{\text{пол}} - T \cdot \Delta S_{\text{пол}} = 0. \quad (2.13)$$

$\Delta H_{\text{пол}}$, $\Delta S_{\text{пол}}$ практически не зависят от температуры.

Влияние температуры: чем выше температура, тем больше изменение свободной энергии, при такой температуре, когда $\Delta G_{\text{пол}} = 0$ – реакция перестает быть термодинамически возможной.

Температура, при которой отрицательная энтальпия точно компенсируется энтропийным членом, называется критической температурой полимеризации ($T_{\text{кр}}$). Выше этой температуры реакция невозможна. При этой температуре константы скорости роста цепи и деполимеризации равны.

$$\Delta G_{\text{пол}} = 0, \quad T_{\text{кр}} = \Delta H_{\text{пол}} / \Delta S_{\text{пол}}, \quad (2.14)$$

Изобутилен, например, не дает ВМС в условиях, обычных для радикальной полимеризации, т.к. $T_{кр}$ существенно ниже нуля. Однако подобная реакция легко протекает при -100°C по катионному механизму.

Таблица 2.2

Критическая температура полимеризации для некоторых мономеров

Мономер	$T_{кр}, ^{\circ}\text{C}$
Этилен	351
Пропилен	237
Стирол	310
Метилметакрилат	220
Винилхлорид	312
α -Метилстирол	61

Для большинства винильных, винилиденовых, диеновых мономеров она составляет сотни градусов, что делает возможной их полимеризацию по цепному радикальному механизму в присутствии обычных иницирующих систем (табл. 2.2).

Таким образом, для проведения полимеризации с термодинамической точки зрения следует понижать температуру и повышать давление, при

этом вероятность протекания процесса увеличивается. С кинетической точки зрения температуру целесообразно повышать. Это относится к любому процессу полимеризации независимо от его механизма.

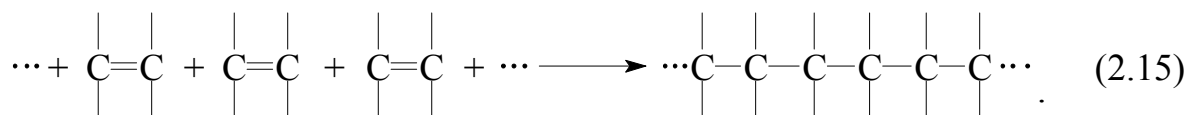
2. 2. Мономеры, используемые в реакциях полимеризации

Для получения полимеров методом полимеризации молекула мономера должна содержать:

- 1) кратные связи ($>\text{C} = \text{C}<$, $-\text{C} \equiv \text{C}-$, $>\text{C} = \text{O}$, $-\text{C} \equiv \text{N}$);
- 2) неустойчивые циклы.

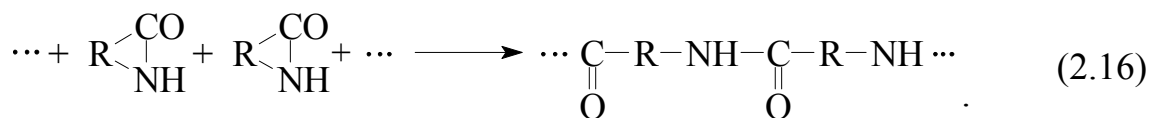
В качестве первых могут быть использованы олефины, диеновые и ацетиленовые углеводороды, нитрилы и т.д.

Полимеризация олефина в полиолефин проходит по схеме:

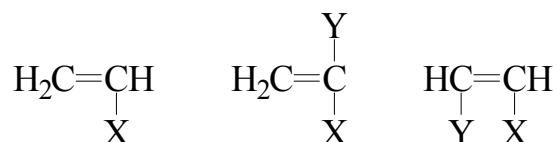


В качестве вторых применяются оксиды и сульфиды олефинов, лактамы, лактоны.

Полимеризация лактама в полиамид осуществляется за счет разрыва неустойчивого цикла:



Наибольшее распространение нашли производные этилена с различными заместителями у двойной связи:



Реакционная способность (активность) мономеров различна и существенно зависит от природы заместителя при двойной связи.

Влияние заместителей определяется следующими их свойствами:

- I. Индуктивные свойства заместителей, которые поляризуют двойную связь;
- II. Сопряжение с двойной связью в мономере и участие заместителей в стабилизации радикала;
- III. Размер, количество заместителей и пространственные эффекты, которые возникают.

I. Основной эффект воздействия заместителя – поляризация π -связи.

Для заместителей у двойной связи характерен индуктивный или индукционный эффект.

Это влияние обусловлено различием в электроотрицательности элементов. Индукционное влияние заместителя вызывает поляризацию молекулы и тем самым увеличивает реакционную способность мономеров.

Различают положительный (+I) и отрицательный (-I) индуктивный эффекты.

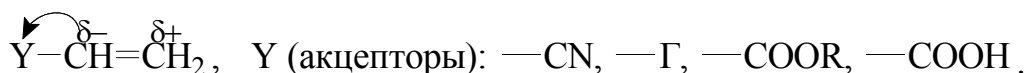
Положительный индукционный эффект (+I) наблюдается у заместителей – доноров электронов, таких как алкилы, алкокси-заместители, все металлы:



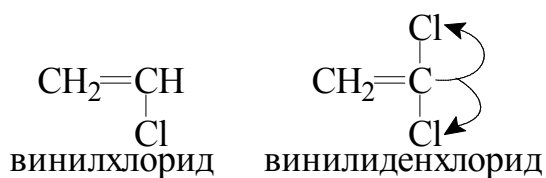
Поляризация двойной связи в этом случае приводит к появлению избыточной электронной плотности на атоме углерода, не связанном с заместителем.

Введение второго донорного заместителя усиливает эффект.

Отрицательным индукционным эффектом (-I) характеризуются заместители – акцепторы электронов, такие как галогены, карбонильные, нитро-, карбоксильные группы и др.:



Они вызывают появление повышенной электронной плотности у того атома углерода, с которым связаны.

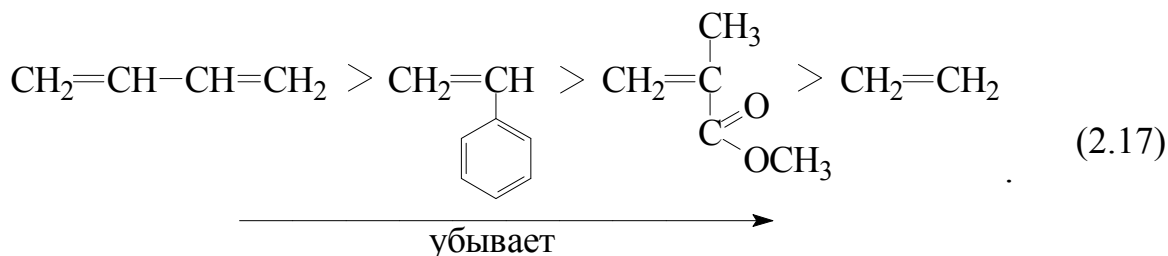


Введение второго акцепторного заместителя еще больше поляризует двойную связь, скорость полимеризации увеличивается.

В обоих случаях наличие заместителей – электронодоноров и электроноакцепторов, увеличивает реакционную способность мономеров по отношению к свободным радикалам.

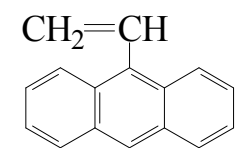
II. Эффект сопряжения приводит к смещению облаков π -электронов двойной связи в сторону заместителя. Такое смещение сопровождается уменьшением степени взаимного перекрывания облаков π -электронов снижающим энергетические затраты на поляризацию двойной связи, тем самым облегчается раскрытие π -связи, а следовательно, реакционная способность мономера возрастает. Сопряжение характерно для таких мономеров, как стирол, бутадиен и др.

Активность мономеров винилового ряда изменяется следующим образом:

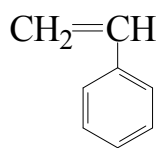


III. Пространственное влияние заместителей (стерический фактор) сводится к экранированию двойной связи и снижению реакционной способности мономеров. При этом имеют значение размер заместителей (объем), их число и характер расположения.

Чем больше объем заместителя у производных этилена, тем меньше склонность к полимеризации за счет пространственных ограничений.

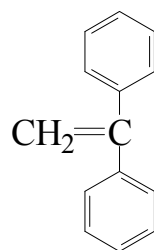
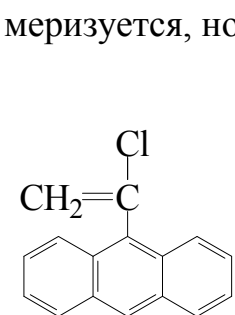


винилантрацен



стирол

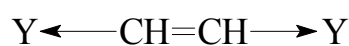
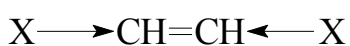
Монозамещенные этилена сохраняют способность к полимеризации при любом объеме заместителя, даже очень громоздкого. Например, винилантрацен, несмотря на объемный заместитель, – полимеризуется, но он обладает меньшей реакционной способностью, чем стирол.



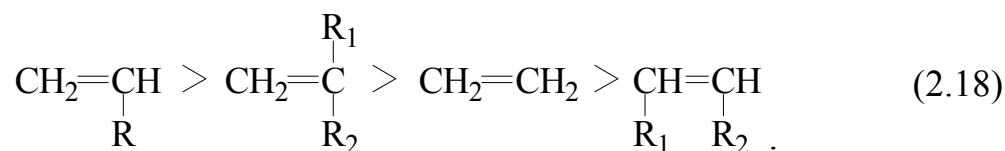
А 1,1-дифенилэтилен, так же как и три- и тетрафенилзамещенные этилена не полимеризуются вследствие большого объема фенильных групп (сильная стабилизация неспаренного электрона).

Для галогензамещенных этилена влияние пространственных факторов выражается в том, что фторэтилены полимеризуются независимо от числа атомов фтора и их положения (так как атом фтора наиболее близок по объему к атому водорода), а хлорпроизводные – только в случае несимметричного строения. Например, 1,1-дихлорэтилен $\text{CH}_2=\text{CCl}_2$ полимеризуется, а 1,2-дихлорэтилен $\text{Cl}-\text{CH}=\text{CH}-\text{Cl}$ не способен к полимеризации.

Вследствие пространственных затруднений не полимеризуются многие 1,2-производные этилена, так как при симметричном расположении заместителей возможна взаимная компенсация противоположно действующих эффектов поляризации.

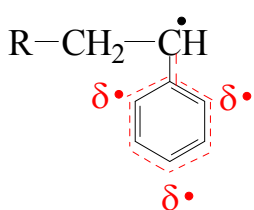


При наличии двух разных по природе заместителей в молекулах виниловых мономеров их активность убывает в ряду:



Наличие заместителей в молекулах диена оказывает еще более сложное влияние на активность мономера.

Рассмотрение влияния заместителей на реакционную способность свободных радикалов приводит к выводу о том, что все вышеназванные эффекты (сопряжения, индукционный, пространственный) снижают реакционную способность радикалов.



Так, эффект сопряжения вызывает делокализацию электронной плотности у свободнорадикального центра, тем самым снижая реакционную способность радикальной частицы.

Индукционные эффекты как +I, так и -I уменьшают стремление свободного радикала к образованию электронной пары, т. е. снижают степень его активности при взаимодействии с ненасыщенными соединениями:



Аналогичное заключение может быть сделано при рассмотрении влияния пространственных факторов на реакционную способность радикалов.

Таким образом, существует правило антибатности реакционной способности мономеров и радикалов, смысл, которого заключается в следующем: повышение реакционной способности мономеров вследствие влияния заместителей сопровождается снижением реакционной способности образующихся радикалов. Иными словами, чем активнее мономер, тем менее активен образующийся из него радикал и наоборот.

2. 3. Радикальная полимеризация

Радикальная полимеризация является очень распространенным методом получения полимеров в промышленности.

При радикальной полимеризации активным центром является *свободный радикал*. Его возникновение в реакционной системе возможно различными способами (нагреванием, облучением, химическими добавками и др.).

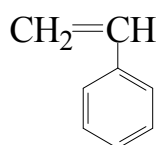
2. 3. 1. Способы инициирования радикальной полимеризации

Инициирование – это реакция, в результате которой возникает радикал. Возникновение свободного радикала всегда связано с затратой значительного количества энергии, которое должно быть сообщено молекуле. В зависимости от способа образования радикалов, начинающих реакцию, различают:

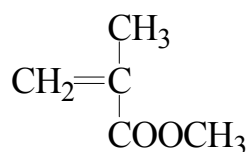
- чисто термическое инициирование;
- фотохимическое;
- радиационное;
- механохимическое;
- химическое (под действием специально добавленных веществ – инициаторов).

1. Термическое инициирование – процесс образования свободных радикалов только под действием тепла. Как правило, радикалы возникают при термическом разложении примесей без действия добавок инициаторов.

Существуют мономеры, которые в очищенном состоянии все равно термически полимеризуются:



стирол



метилметакрилат

Таблица 2.3

Условия полимеризации стирола

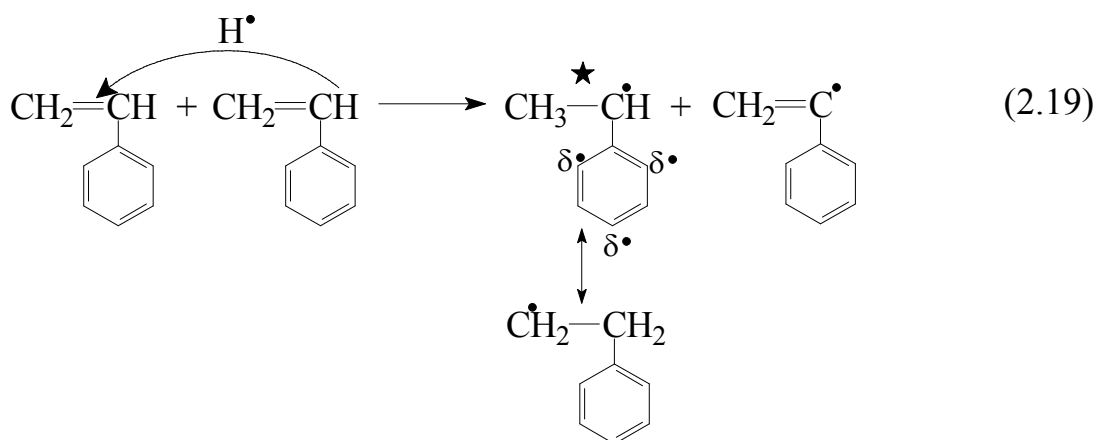
Наименование компонента	Температура, °С	Степень конверсии мономера, % / час
Стирол	60	0,1
	127	14

У метилметакрилата скорость полимеризации приблизительно в 100 раз ниже, чем у стирола.

Их транспортировку и хранение осуществляют в присутствии *ингибиторов* – это вещества, предотвращающие самопроизвольную термическую полимеризацию (например, гидрохинон).

Установлено, что общая скорость термической полимеризации пропорциональна квадрату концентрации мономера ($V_{\text{пол}} \sim [M]^2$), т.е. на лимитирующей стадии процесса принимают участие две молекулы мономера, следовательно, термическое инициирование является бимолекулярной реакцией.

Схема Ч. Уоллинга:



★ – более энергетически выгоден за счет стабилизации заместителем и делокализации электронной плотности.

Термическая полимеризация протекает крайне медленно, и скорость ее значительно зависит от температуры. Влияние температуры на скорость полимеризации позволяет оценить уравнение Аррениуса:

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}, \quad (2.20)$$

где E_a – энергетический барьер, который должны преодолеть эти молекулы.

$E_a = 85 \dots 200$ кДж/моль. Термическое инициирование характеризуется высоким значением энергии активации, низкой скоростью, сильно зависящей от температуры.

Недостатки термического инициирования:

- 1) мала скорость процесса;
- 2) мала молекулярная масса образующегося полимера;
- 3) температура процесса должна быть высокой, чтобы скорость была приемлемой, однако при высокой температуре возможна термическая деструкция полимера.

Термическое инициирование полимеризации используется чаще всего в процессах отверждения олигомеров и полимеров.

2. Фотохимическое инициирование – процесс образования свободных радикалов из мономерных молекул при действии света определенной длины.

Молекула мономера поглощает квант световой энергии и переходит в возбужденное (триплетное) состояние. После чего происходит гомолитический распад возбужденной молекулы мономера на радикалы.



Фотоинициирование без добавления специальных веществ возможно для тех мономеров, которые имеют основную полосу поглощения в ультрафиолетовой области (стирол и его производные, метилметакрилат).

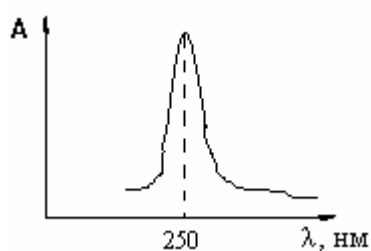
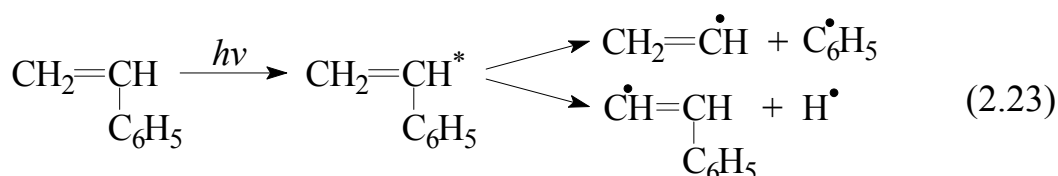


Рис. 2.1. Электронный спектр поглощения стирола

Из электронного спектра поглощения (рис. 2.1) видно, что стирол имеет основную полосу поглощения при длине волны 250 нм, следовательно, для фотоинициирования стирола необходима лампа жесткого ультрафиолета (УФ).

Распад молекулы стирола после поглощения квантов света на радикалы происходит следующим образом:



Эффективность фотоиницирования зависит от различных факторов: длины волны ультрафиолетового излучения, строения мономера, наличия растворителей и т.д.

Энергия активации при фотоиницировании (E_a обычно менее 17 кДж/моль) значительно ниже, чем при термическом инициировании, поэтому скорость её не зависит от температуры, она растёт с увеличением интенсивности облучения.

Скорость фотохимического инициирования

$$V_u = f I_a, \quad (2.24)$$

где I_a – интенсивность поглощенного света, т.е. число квантов света, поглощенных в единицу времени на единицу объема; f – число пар радикалов, образовавшихся при поглощении одного кванта света.

Величина f зависит от длины волны и природы мономера.

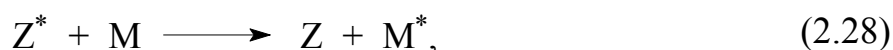
$$I_a = \varepsilon I_0 [M], \quad (2.25)$$

где ε – молярный коэффициент поглощения (коэффициент экстинкции); I_0 – интенсивность света, падающего на мономер; $[M]$ – концентрация мономера в системе, где $[M] = c l$.

$$V_u = f \varepsilon I_0 [M], \quad (2.26)$$

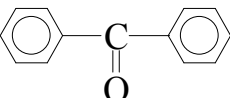
из уравнения видно, что $V_u \sim [M]$.

Если мономер не поглощает свет с данной длиной волны, в этом случае нужно использовать специальные вещества – фотосенсибилизаторы (Z), которые увеличивают чувствительность мономера к свету:



M^* – далее разлагается с образованием радикалов.

В качестве фотосенсибилизаторов часто используются

бензофенон , полигалогениды CCl_4 , C_2Cl_6 и др.

Недостатки фотохимического инициирования:

- 1) мал квантовый выход (выход радикалов);
- 2) мала скорость реакции полимеризации;
- 3) мала молекулярная масса образующегося полимера.

Фотохимическая полимеризация в настоящее время активно используется:

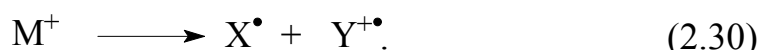
- в стоматологии, место цементных пломб старого образца прочно заняли стоматологические светоотверждающиеся пломбы.
- в лакокрасочной технологии при отверждении ненасыщенных полиэфиров в мебельной промышленности.

3. Радиационное инициирование – процесс образования свободных радикалов при действии ионизирующего излучения, которое характеризуется более высокими энергиями, чем ультрафиолетовое.

При действии электромагнитного излучения (γ -кванты, рентгеновские лучи) или радиоактивных частиц (электроны или β -частицы, нейтроны, α -частицы) происходит возбуждение молекулы мономера (или его примеси, растворителя) с последующей ионизацией, сопровождающейся выбросом электрона:



При дальнейшей диссоциации катиона может образоваться радикал:



Выброшенный электрон может присоединиться к катиону с образованием другого радикала:



Радикалы X^\bullet и Y^\bullet иницируют радикальную полимеризацию.

Радиационное инициирование возможно для любых мономеров, способных к полимеризации.

Скорость радиационного инициирования также растет с увеличением интенсивности облучения и не зависит от температуры, энергия активации $E_a \approx 0$ кДж/моль.

Этот способ инициирования имеет ряд преимуществ по сравнению с другими способами инициирования:

- 1) высокую чистоту образующихся полимеров;
- 2) возможность проведения реакции при обычных и низких температурах;
- 3) не требует введения дополнительных веществ.

Наряду с достоинствами этого метода необходимо выделить его недостатки:

- 1) требуется сложное оборудование и защита от излучения;
- 2) возможно протекание побочных процессов (деструкция, прививка и структурирование);
- 3) мала скорость реакции полимеризации.

4. Механохимические воздействия (ультразвук, кавитация, механический удар, продавливание через тонкие зазоры). Эти воздействия, как и приведенные выше, вызывают частичное расщепление молекул мономеров с образованием свободных радикалов.

Рассмотренные выше методы инициирования радикальной полимеризации не нашли широкого применения. Устранить их недостатки, а именно:

- увеличить скорость радикальной полимеризации,
- устранить протекание таких побочных процессов, как деструкция позволило использование химического инициирования.

5. Химическое инициирование проводят в присутствии специально добавленных веществ – инициаторов, легко распадающихся на свободные радикалы в условиях полимеризации ($I \xrightarrow{t} 2 R^\bullet$ в большинстве случаев за счет термического гомолитического расщепления лабильных химических связей).

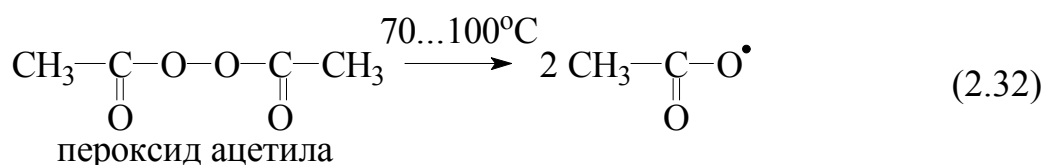
Для большинства применяющихся в практике инициаторов энергия активации гомолитического разложения близка к энергии разрываемой связи (O – O, N – N, C – N и др.) и находится в пределах 105 ... 168 кДж/моль. Чтобы

произошло инициирование, необходимо поддерживать определенную температуру реакционной системы.

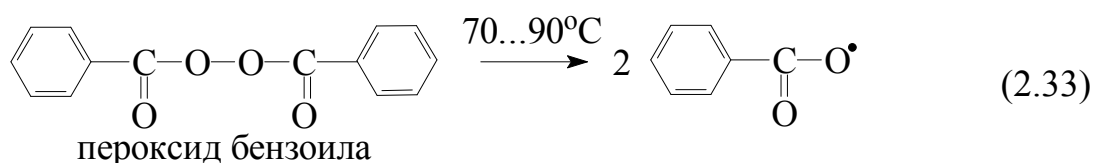
В зависимости от вида инициатора они применяются при разных температурах, определяющих скорость их разложения.

Рассмотрим наиболее распространенные классы соединений, используемых в качестве инициаторов и механизмы их разложения:

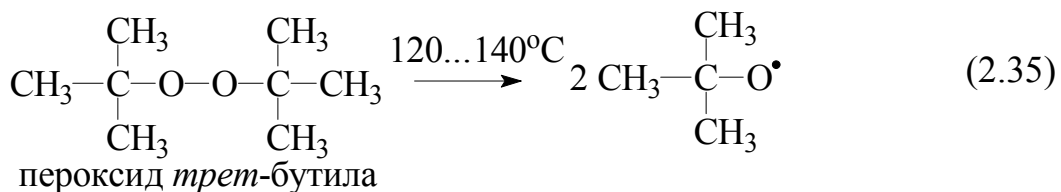
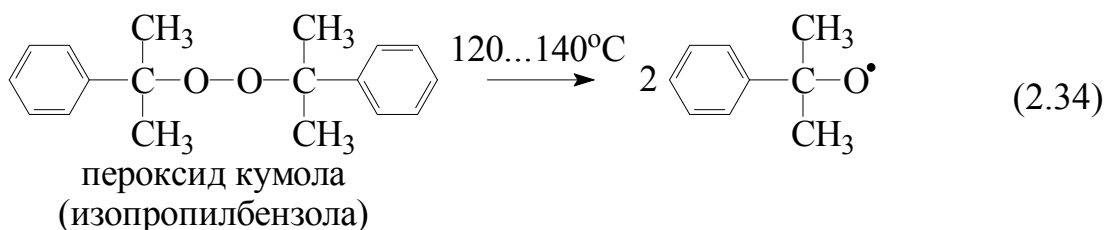
I. Ацилпероксиды



Эффективность ацилпероксидов определяется их строением и возрастает с увеличением длины углеводородного радикала.



II. Алкилпероксиды



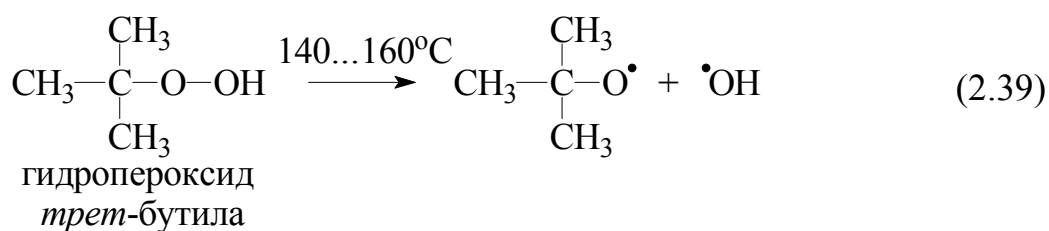
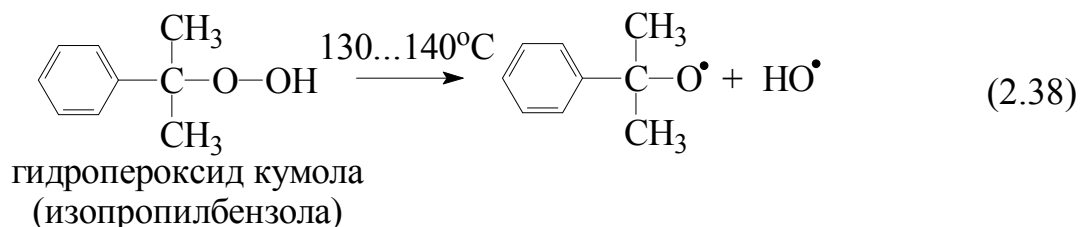
В общем виде распад на радикалы пероксидных инициаторов выглядит следующим образом:



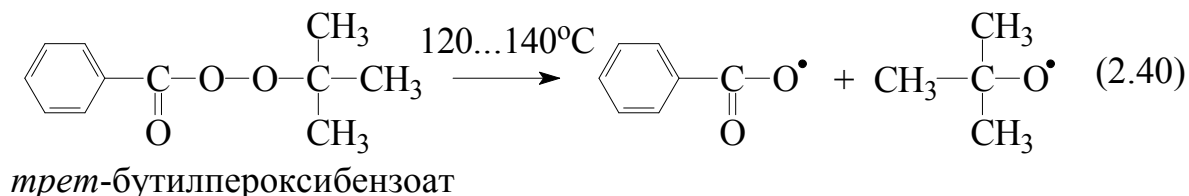
Распад происходит по связи O – O, обладающей наименьшей, по сравнению с остальными связями, энергией разрыва связей ~ 146 кДж/моль (например, связь C – C ~ 345 кДж/моль, C – O ~ 357 кДж/моль, C = O ~ 741 кДж/моль).

III. Гидропероксиды

Гидропероксиды подвергаются гомолитическому распаду по реакции:

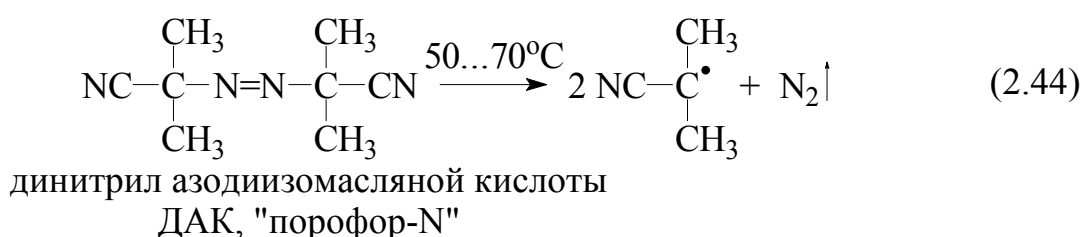
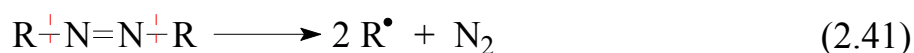


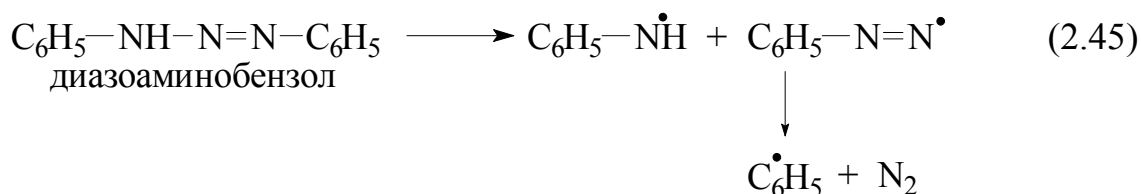
IV. Пероксидные эфиры



V. Азо- и диазосоединения

Симметричные азосоединения распадаются гомолитически конкурентно по обеим связям C – N (2.41), (2.44), а несимметричные – главным образом по одной связи в зависимости от стабильности радикалов (2.42), (2.43), (2.45):

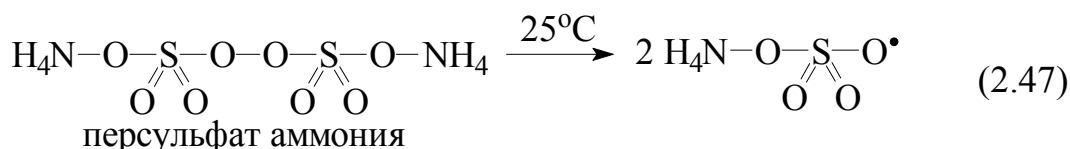
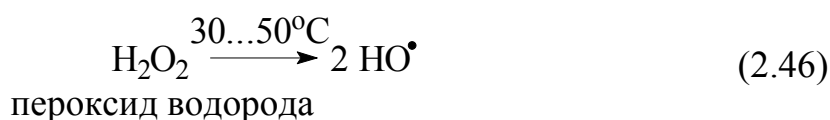




В отличие от пероксидов легко протекающая диссоциация азосоединений не вызвана наличием в них лабильных связей: энергия диссоциации связи С – N достаточно высока. Легкое разложение обусловлено образованием в процессе их распада очень устойчивых молекул азота.

VI. Неорганические инициаторы – пероксид водорода, персульфаты и др. соединения.

Они используются обычно для инициирования полимеризации в водных средах.



Инициаторы могут распадаться на свободные радикалы под действием света или других видов энергии, а также под влиянием катализаторов, которые осуществляют перенос электрона в случае использования окислительно-восстановительных систем.

Применение для инициирования реакций радикальной полимеризации окислительно-восстановительных систем (ОВС, редокс-систем), прежде всего, связано с существенным снижением энергии активации распада инициаторов на свободные радикалы и уменьшением таким образом энергетических затрат в производственных условиях. Так, в присутствии ОВС энергия активации стадии инициирования полимеризации снижается от 168 до 50...84 кДж/моль. Это позволяет проводить полимеризацию при более низких температурах (возможно осуществление процесса при комнатной температуре) с высокой скоростью, что приводит к получению полимеров с повышенной регулярностью строения и более узким молекулярно-массовым распределением.

Окислительно-восстановительные системы могут быть двух типов: органически растворимые и водорастворимые.

➤ К первому типу относятся многочисленные комбинации пероксидов с аминами. Например, пероксид бензоила может распадаться при комнатной температуре в присутствии ароматических третичных аминов по следующему механизму:

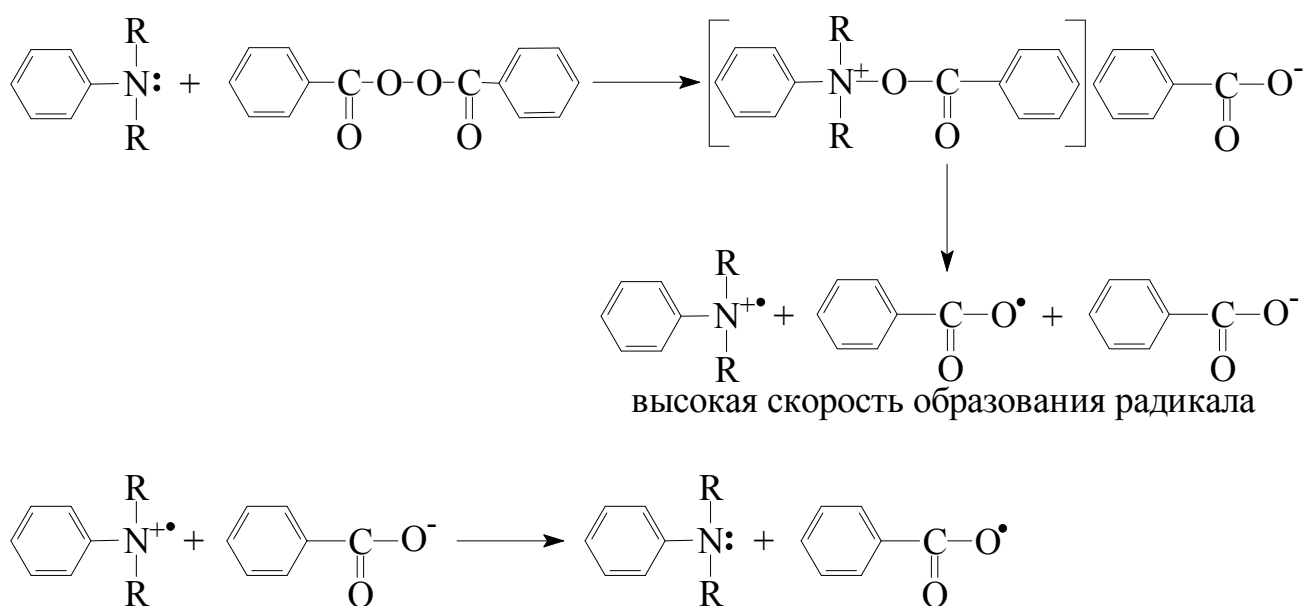
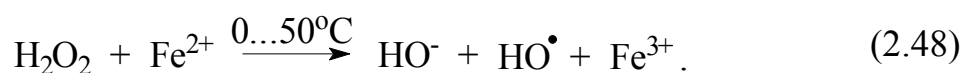


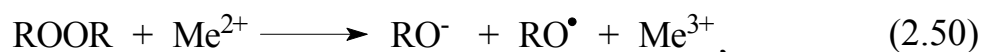
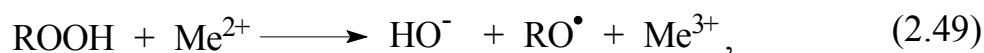
Схема 1

Скорость иницирования при использовании ОВС (схема 1) в 100 раз превышает скорость химического иницирования пероксидом бензоила (2.33).

➤ В качестве водорастворимых ОВС применяется реактив Фентона: водный раствор пероксида водорода + соль двухвалентного железа (сульфат закиси железа)



При замене пероксида водорода органическими гидропероксидом или пероксидом протекает аналогичная реакция



где $\text{Me}^{2+} = \text{Fe}^{2+}, \text{Cr}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Pb}^{2+}$.

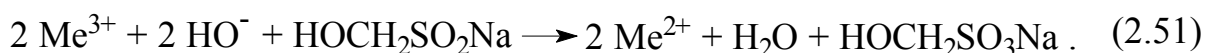
В качестве окислителей в ОВС чаще всего используются пероксиды и гидропероксиды, например, пероксид водорода (2.48). Восстановителями являются производные металлов низших степеней окисления, например, в виде нафтенатов, резинатов, линолеатов, которые могут быть представлены общей формулой $(RCOO)_nMe$, где Me – кобальт, медь, свинец и другие металлы переменной валентности, а также амины и сульфиты.

Свободные радикалы образуются не парами, как в обычном химическом иницировании, а в одиночку, что исключает «эффект клетки» (схема 2), то есть рекомбинацию их с получением нейтральной молекулы.

Для перевода металла из высшей степени окисления в низшую требуется восстановитель. Роль восстановителя может играть молекула мономера или полимера, но более эффективны специально вводимые в реакцию систему вещества – восстановители, в качестве которых обычно используются ангидриды, аскорбиновая кислота, ронгалит и т.д.

При этом окислительно-восстановительная система регенерируется.

В примере в качестве восстановителя ОВС используется ронгалит:



Оценивая целесообразность использования инициаторов радикальной полимеризации, следует учитывать величину *эффективности иницирования* (f). Поскольку не все образующиеся радикалы участвуют в реакции взаимодействия с мономером, а некоторая их часть расходуется на соединение друг с другом («эффект клетки»), взаимодействие с примесями и т.д.

Под эффективностью иницирования понимают отношение количества радикалов, вступивших во взаимодействие с мономером, к общему числу образовавшихся радикалов. Эта величина зависит от строения, концентрации инициатора, типа мономера и температуры, обычно колеблется в пределах 0,3 ... 0,8, иногда достигая единицы.

При диссоциации инициатора в жидкой среде образовавшаяся пара радикалов оказывается в «клетке», состоящей из молекул мономера и окружающей пару со всех сторон. Радикалы находятся в непосредственной близости друг к

другу и могут рекомбинировать. Подобное явление называется *первичной рекомбинацией* или *клеточным эффектом* (эффект Франка-Рабиновича) и может приводить к образованию исходной молекулы инициатора или других продуктов нерадикальной природы.

Как пример подобных явлений рассмотрим в схематическом виде расщепление пероксида бензоила в присутствии мономера М (клетка изображена квадратными скобками):

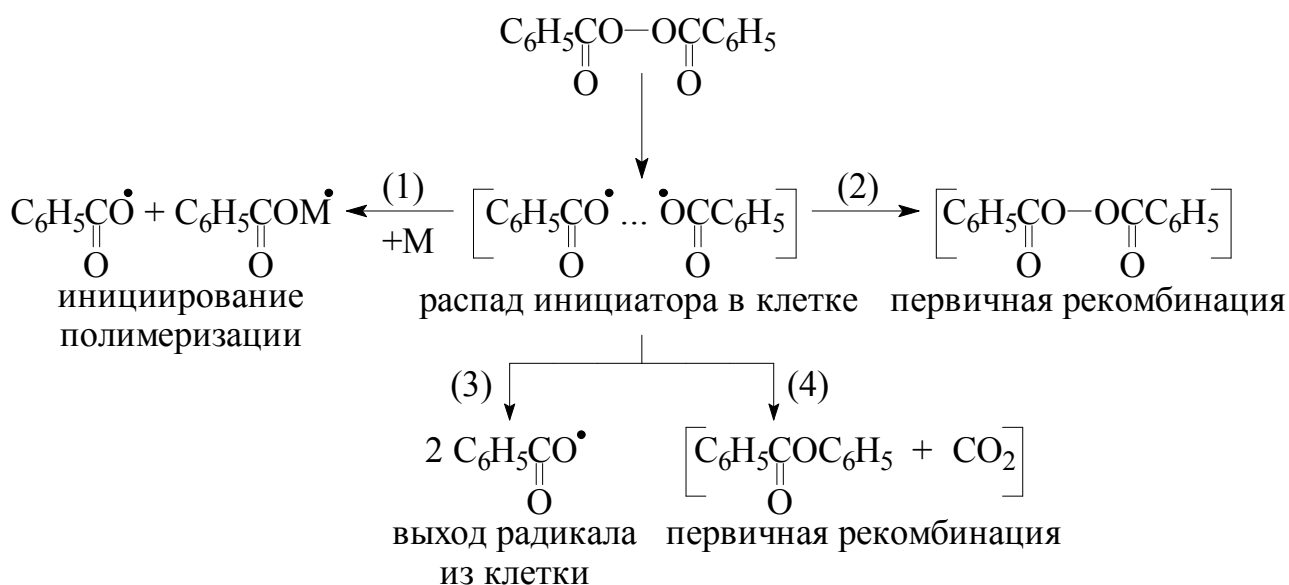


Схема 2

В результате рекомбинации получается или исходный пероксид (2) или устойчивый фенилбензоат (4), не способный расщепляться на свободные радикалы в обычных условиях.

Радикалы, вышедшие из клетки в результате диффузии (схема 3), могут так же (непосредственно или после отщепления CO_2) рекомбинировать (6) и (8) или инициировать полимеризацию (5) и (7).

Но так как концентрация мономера (0,1 ... 10 моль/л) гораздо больше концентрации радикалов (10^{-8} моль/л), практически будет иметь место в основном инициирование. Таким образом, главным фактором, приводящим к пониженной эффективности инициирования, является дезактивация первичных радикалов вследствие образования устойчивого фенилбензоата – реакция (4, 6).

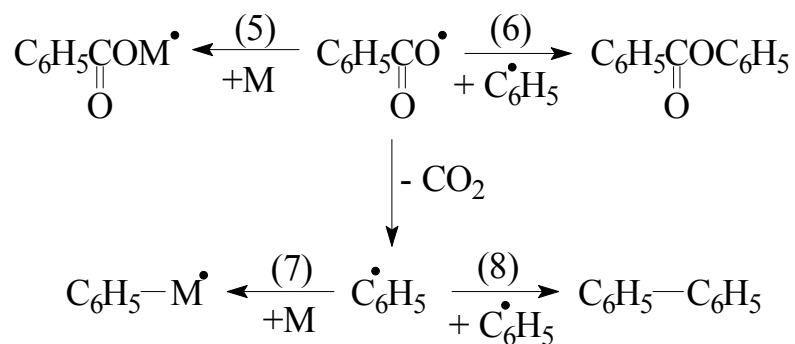


Схема 3

2. 3. 2. Стадии процесса радикальной полимеризации

Радикальная полимеризация – типичная цепная реакция. Она включает все стадии цепного процесса (инициирование, рост, обрыв и передача цепи).

I. СТАДИЯ. Инициирование и начало роста цепи

Эта стадия характеризуется двумя последовательными подстадиями:

- разложение инициатора с образованием первичных радикалов

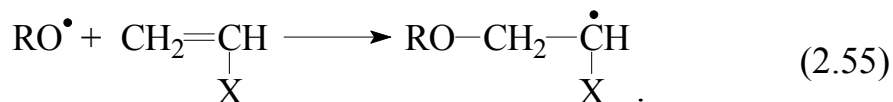


на примере, пероксида



Благодаря наличию неспаренного электрона свободный радикал обладает высокой реакционной способностью (стремится к образованию пары со вторым электроном).

- взаимодействие образовавшегося радикала $R\cdot$ с молекулой мономера М.



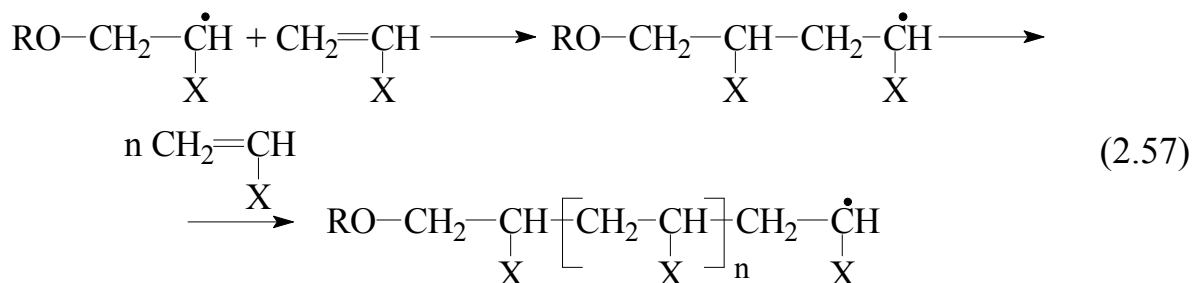
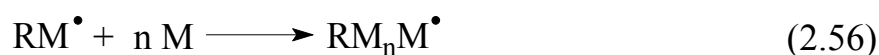
При этом образуются вторичные активные продукты присоединения (активные центры).

II. СТАДИЯ. Рост цепи

Это основная стадия радикальной полимеризации, ответственная за образование макромолекул. Эта реакция заключается в последовательном присоединении большого числа молекул мономера к активному центру, причем строение активного центра как свободнорадикальной частицы сохраняется.

При каждом присоединении один электрон двойной связи мономера образует пару с электроном активного центра, а второй электрон регенерирует активный центр на последнем атоме углерода растущего макрорадикала.

В общем виде реакция роста цепи может быть представлена следующим образом:



При рассмотрении особенностей роста цепи при полимеризации различных мономеров важным является выяснение места присоединения радикала к двойной связи. Действительно, возможны два способа присоединения – к замещенному и незамещенному углеродным атомам (схема 4).

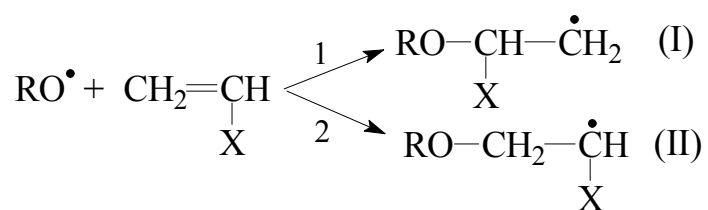


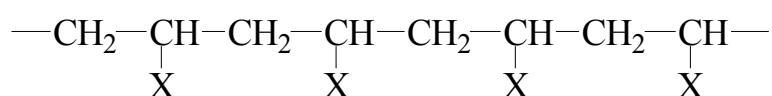
Схема 4

В случае свободнорадикальной полимеризации, как правило, вероятными являются такие реакции, которые приводят к образованию более стабильных продуктов.

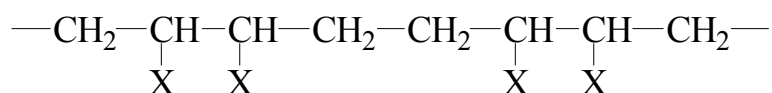
Растущий радикал II является наиболее стабильным, что обусловлено резонансным эффектом заместителя X. Подобная стабилизация радикала I невозможна.

можно, поскольку заместитель не соединен непосредственно с углеродом, имеющим неспаренный электрон. Следовательно, более вероятной будет реакция 2. Стерические эффекты тоже благоприятствуют этой реакции. В этом случае приближение (и последующее присоединение) растущего радикала к незамещенному атому углерода молекулы мономера стерически предпочтительнее, чем приближение к замещенному углероду.

Протекание исключительно реакции 1 или 2 обуславливает образование структуры, которая условно называется «хвост к голове» или «голова к хвосту» («Г-Х»). В этом случае заместители находятся у чередующихся атомов углерода:



Кроме такой структуры возможно формирование макромолекулы другой структуры «голова к голове» («Г-Г») или «хвост к хвосту» («Х-Х»):



Расчеты теплот реакции (при полимеризации избутилена: $\Delta H = -81.5$ кДж/моль, если тип присоединения «Г-Х», $\Delta H = -50,5$ кДж/моль, если тип присоединения «Г-Г», $\Delta H = -113$ кДж/моль, если тип присоединения «Х-Х») показывают, что преимущественно происходит присоединение по типу «голова к хвосту». Хотя присоединение «голова к голове» и более выгодно, но оно обязательно сопровождается существенной долей невыгодного присоединения «хвост к хвосту». Таким образом, в большинстве случаев рост цепи осуществляется по типу «голова к хвосту».

III. СТАДИЯ. *Обрыв цепи*

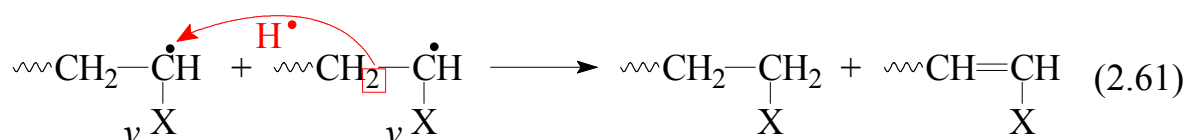
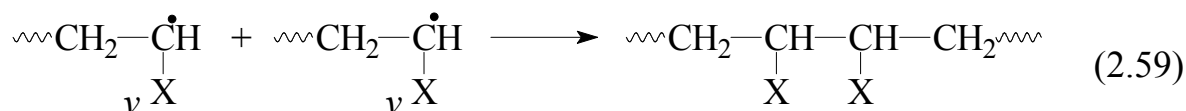
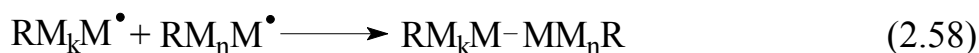
Прекращение роста макромолекулы может происходить двумя путями:

- ✓ обрыв цепи;
- ✓ передача цепи.

Обрыв цепи – эта заключительная элементарная стадия процесса полимеризации, на которой происходит гибель активных центров.

Обрыв может происходить при любой длине макрорадикала, что приводит к получению макромолекул различной длины, и полимер становится полидисперсным.

Различают два основных способа осуществления обрыва цепи: рекомбинацию (2.58), (2.59) и диспропорционирование (2.60), (2.61).



Реакция диспропорционирования сопровождается передачей радикала H[•] с образованием у передающего макрорадикала ненасыщенной концевой группировки.

При диспропорционировании двух макрорадикалов образуются две макромолекулы, каждая молекулярной массой, практически равной массе исходного макрорадикала, (длина материальной цепи (n) равна длине кинетической цепи (ν)).

При рекомбинации вступают во взаимодействие два макрорадикала с образованием одной большой макромолекулы с молекулярной массой, равной сумме молекулярных масс соединившихся радикалов (длина материальной цепи n = 2ν).

В рекомбинации две концевые группы на одну макромолекулу, в диспропорционировании на одну макромолекулу 1 концевая группа.

Установлено, что при синтезе большинства полимеров происходит в основном рекомбинация. Диспропорционирование осуществляется в двух случаях:

1) при высоких температурах (поскольку энергия активации диспропорционирования выше, чем рекомбинации, повышение температуры благоприятствует развитию реакции диспропорционирования);

2) в случае разветвленных радикалов.

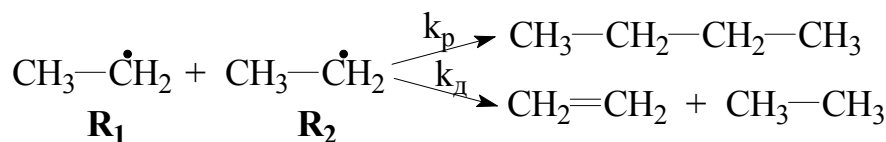


Схема 5

где k_p – константа скорости обрыва цепи по реакции рекомбинации; k_d – константа скорости обрыва цепи по реакции диспропорционирования; \mathbf{R}_1 и \mathbf{R}_2 – различные типы радикалов, представленные в табл. 2.4.

Таблица 2.4

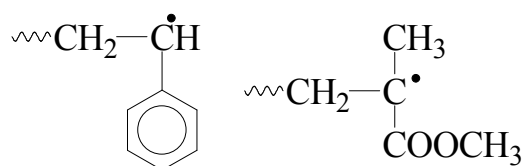
Относительная реакционная способность свободных радикалов в реакциях рекомбинации и диспропорционирования

\mathbf{R}_1	\mathbf{R}_2	$k_d/k_p = \Delta$
$\dot{\text{C}}\text{H}_3$	$\dot{\text{C}}_2\text{H}_5$	0.036
$\dot{\text{C}}\text{H}_3$	<i>n</i> - $\dot{\text{C}}_3\text{H}_7$	0.056
$\dot{\text{C}}\text{H}_3$	$\dot{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$	0.163
$(\text{CH}_3)_3\dot{\text{C}}$	$(\text{CH}_3)_3\dot{\text{C}}$	2.3

Из таблицы 2.4 видно, что соотношение констант скоростей диспропорционирования и рекомбинации (Δ) для первичных радикалов намного меньше единицы, то есть при взаимодействии радикалов такого типа преобладают процессы рекомбинации. Однако для разветвленных радикалов это соотношение превышает единицу, что указывает на преобладание в дан-

ном случае реакции диспропорционирования. Это обусловлено пространственными затруднениями при бимолекулярной реакции.

Так, например, при полимеризации стирола практически всегда идет рекомбинация, а при полимеризации метилметакрилата образуется разветвленный радикал и наблюдается как рекомбинация, так и диспропорционирование.

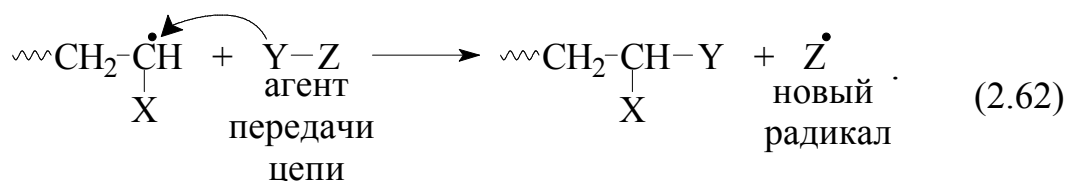


За счет рекомбинации и диспропорционирования прекращается рост материальной цепи (молекулярная масса перестает возрастать) и кинетической цепи (исчезают активные центры). Однако в процессе свободнорадикальной полимеризации возможен еще один элементарный акт, связанный с прекращением роста материальной цепи, но с сохранением кинетической, т. е. с возник-

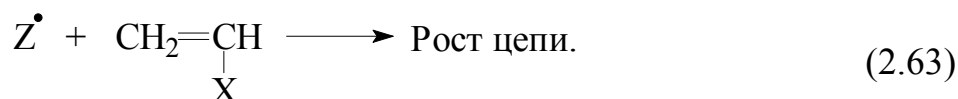
новением нового свободнорадикального активного центра. Такие реакции называются реакциями передачи цепи.

Передача цепи – бимолекулярная реакция, в которой участвуют макро-радикал и какой-либо из компонентов реакционной смеси. Ее можно отнести к реакциям замещения. Наиболее активно в ней участвуют вещества, содержащие подвижные атомы водорода или галогена. Обычно реакция передачи цепи сопровождается образованием неактивной, «мертвой» макромолекулы и новой частицы, содержащей неспаренный электрон.

В общем виде ее можно представить следующим образом:



В случае образования стабильных радикалов полимеризация может прекратиться совсем, это так называемое *ингибирование* (см. раздел 2.3.4), либо образовавшийся новый радикал способен к продолжению кинетической цепи – *реиницирование*:

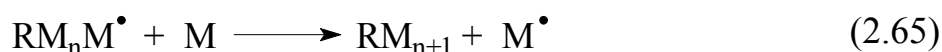


Может быть и рекомбинация образовавшихся радикалов:

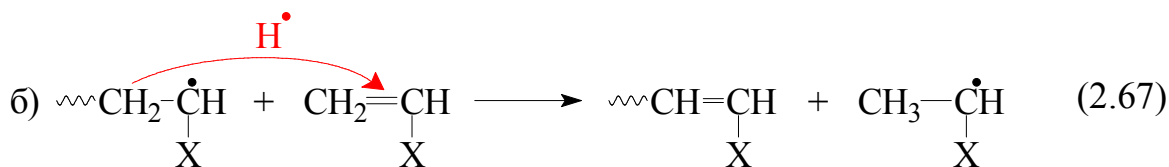
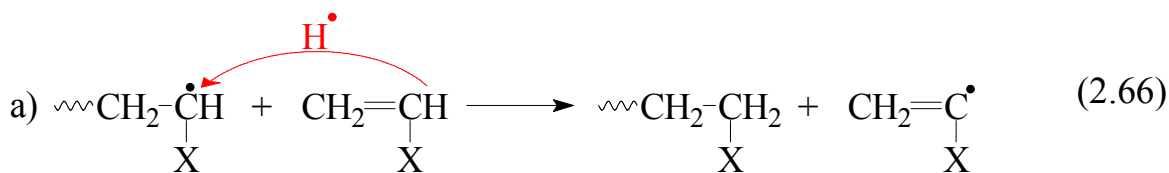


Рассмотрим реакции передачи, не приводящие к ингибированию. К ним относятся реакции передачи цепи на мономер, инициатор, полимер, растворитель.

Передача цепи на мономер – взаимодействие макро-радикала с мономером, приводящее к образованию полимера и новой свободнорадикальной частицы. Передачу кинетической цепи на мономер можно представить следующим образом:



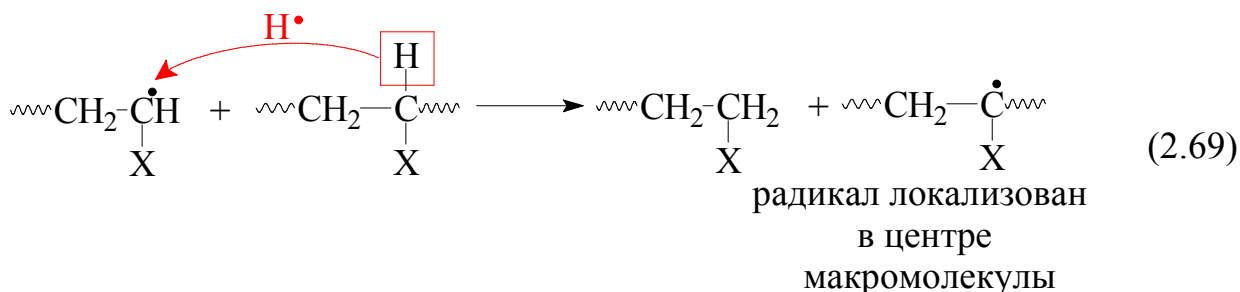
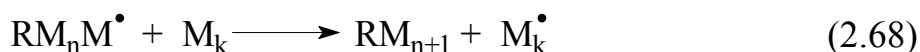
или в развернутом виде:



Образовавшийся новый активный центр – мономер-радикал способен дальше развивать полимеризацию, причем новая макромолекула уже не будет содержать осколков инициатора.

Таким образом, если при полимеризации происходит передача цепи, то макромолекул образуется больше, чем было радикалов инициаторов.

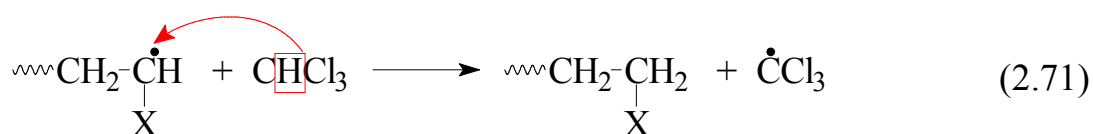
Передача цепи на полимер – процесс взаимодействия макрорадикалов с полимером, который приводит к возникновению свободнорадикальных центров на полимерных молекулах. В общем виде эта реакция описывается схемой:



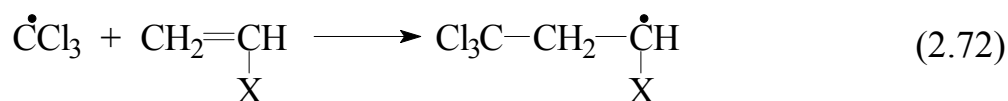
При передаче цепи на полимер прекращается рост одного макрорадикала, но зато появляется новый растущий макрорадикал; в этом случае рост материальной цепи закончен, но продолжается рост кинетической цепи.

Передача цепи на полимер особенно характерна для активных радикалов. Эта реакция приводит к появлению разветвлений и используется для получения привитых сополимеров. Роль этой реакции повышается с увеличением конверсии мономера в полимер (т. е. в конце процесса) и с повышением температуры. Предельным случаем передачи цепи на полимер является образование сшитых полимеров.

Если реакция полимеризации проводится в среде растворителя, то возможен конкурирующий процесс обрыва, именуемый передачей цепи на растворитель. Это реакция взаимодействия макрорадикала с растворителем, при котором происходит образование полимера и новой свободнорадикальной частицы из молекулы растворителя. Реакции передачи цепи на растворитель (который обозначим через АВ) можно представить следующим образом:



Рост молекулы полимера закончен и образовался новый радикал $\text{Cl}_3\text{C}^\bullet$, способный развивать дальнейшую полимеризацию растворенного мономера:



Растворитель легко вступает в реакции передачи цепи, если его молекула содержит легкоподвижные атомы или группы атомов. К таким растворителям относятся различные хлор- и бромзамещенные углеводороды (хлороформ CHCl_3 , четыреххлористый углерод CCl_4 , четырехбромистый углерод CBr_4 , *n*-бутилхлорид $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{Cl}$) и алкилзамещенные ароматические соединения, в которых подвижностью обладает атом водорода в алкильном радикале (толуол $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_3$, этилбензол $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-CH}_3$), *n*-бутилмеркаптан (C_4H_9)-S-H.


Способность растворителя участвовать в реакциях передачи цепи может быть оценена количественно, в частности, константой передачи цепи:

$$C_{\text{пер}} = k_{\text{перS}} / k_p \quad (2.73)$$

где $k_{\text{перS}}$ – константа скорости передачи цепи на растворитель; k_p – константа скорости роста цепи.

Таблица 2. 5

Константы передачи цепи ($C_{пер}$) на различные растворители при полимеризации стирола при 60°C

Агент передачи цепи		$C_{пер} \cdot 10^4$
Название	Формула	
Бензол		0.018
Толуол	$C_6H_5-CH_3$	0.125
Хлороформ	$CHCl_3$	0.5
Четыреххлористый углерод	CCl_4	90
<i>n</i> -Бутилмеркаптан	$(C_4H_9)-S-H$	220000

Из приведенной табл. 2.5 можно выразить относительную константу передачи цепи при полимеризации стирола в различных растворителях (табл. 2. 6).

Относительная константа передачи цепи: $K_n = d \lg [S] / d \lg [M]$,

где $[S]$ – концентрация растворителя; $[M]$ – концентрация мономера.

Таблица 2. 6

Относительная константа передачи цепи при полимеризации стирола в различных растворителях

Растворитель	Отн. K_n
Бензол	1
Толуол	7
Хлороформ	28
Четыреххлористый углерод	5000
<i>n</i> -Бутилмеркаптан	$1,2 \cdot 10^7$

Наиболее высокие значения относительной K_n наблюдаются для четыреххлористого углерода и меркаптанов. Являясь активными переносчиками, эти соединения значительно понижают молекулярную массу полимера, поэтому их называют регуляторами цепи (телогенами).

Как уже говорилось, в процессе полимеризации, образуются полимеры различной молекулярной массы.

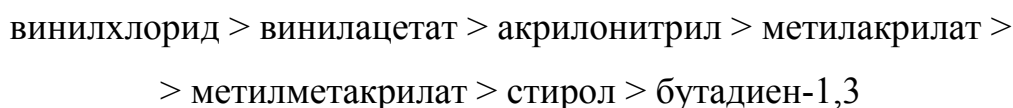
Широкий разброс значений молекулярной массы обычно приводит к ухудшению механических свойств полимеров, поэтому при получении полимеров стремятся регулировать их молекулярную массу. Для этих целей и используются *регуляторы роста цепи*. В их присутствии общая скорость полимеризации

практически не меняется, но преждевременный обрыв материальной цепи ведет к снижению молекулярной массы полимера.

Чем больше константа передачи цепи ($C_{пер}$), тем в меньшем количестве вводится данное соединение в реакцию с целью регулирования длины цепи. Снижение молекулярной массы пропорционально количеству добавленного регулятора, и это позволяет получать полимеры с нужной молекулярной массой.

В качестве регуляторов применяют телогены: хлорированные углеводороды, меркаптаны и др. (см. табл. 2.6).

Наряду с активностью агента передачи цепи сильное влияние на реакцию передачи цепи оказывает реакционная способность растущих радикалов, которая в зависимости от природы исходных мономеров обычно падает в ряду:

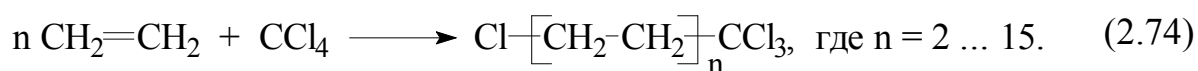


(как правило, $C_{пер}$ снижается с уменьшением активности радикала, так, при проведении реакции полимеризации стирола и винилацетата в бензоле их $C_{пер}$ будут соответственно равны $0,018 \cdot 10^{-4}$ и $3 \cdot 10^{-4}$).

Итак, подбирая растворители и условия процесса, можно настолько повысить скорость реакции передачи цепи, что в результате получают низкомолекулярные полимеры, концевые звенья которых содержат продукты распада молекул растворителя. Такой процесс называется теломеризацией, сами полимеры – теломерами.

Теломеризацию часто проводят при повышенных температурах, благодаря чему резко возрастает скорость обрыва цепи и образование теломеров.

Эти реакции используются в промышленности, так как позволяют получать соединения с активными функциональными группами. Например, при полимеризации этилена в присутствии CCl_4 получают теломеры с реакционноспособными группами, которые можно использовать для дальнейших превращений:



Такой теломер после аминирования Cl-группы и гидролиза CCl-группы превращается в аминокарбоновую кислоту, являющуюся ценным техническим мономером для получения поликонденсационного полиамида.

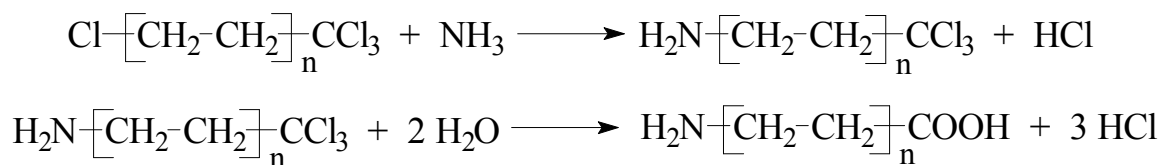


Схема 6

Все реакции передачи цепи приводят к уменьшению молекулярной массы полимера (кроме передачи цепи на полимер). В технологии они имеют значение как способ получения теломеров, а также при получении полимеров заданной молекулярной массы.

Рассмотрим, в какие реакции способны вступить свободные радикалы в процессе полимеризации.

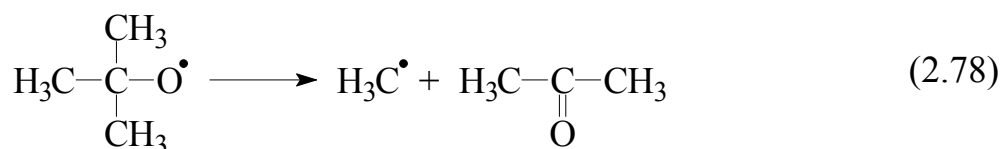
2. 3. 3. Реакции свободных радикалов

Свободные радикалы вступают в реакции пяти типов:

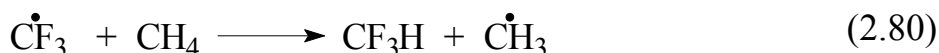
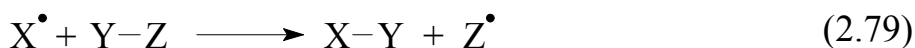
1. **Реакция рекомбинации**, объединение двух радикалов с образованием новой связи



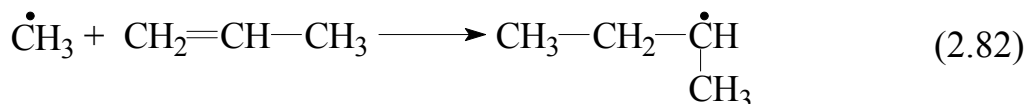
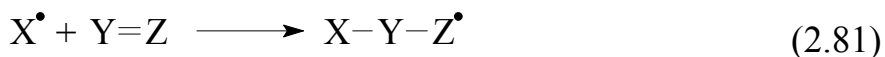
2. **Реакция фрагментации**, разделение на фрагменты



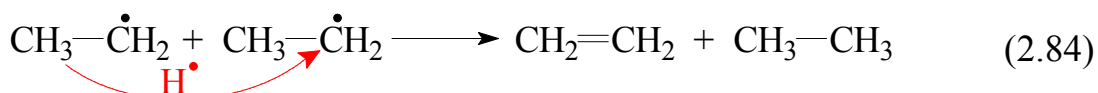
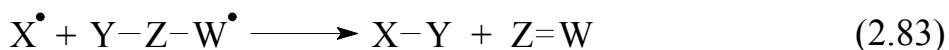
3. **Передача радикала**



4. Реакция присоединения



5. Реакция диспропорционирования



При реакциях 1 и 5 свободные радикалы исчезают, при остальных – происходит замена одних радикалов другими.

Рост кинетической цепи реакции 2 ... 4.

Рост материальной цепи: присоединение к радикалу – реакция 4.

Реакции 1 и 5 проходят на III стадии – стадии обрыва цепи. Истинный обрыв цепи приводит к обрыву материальной и кинетической цепи.

2. 3. 4. Ингибирование и замедление радикальной полимеризации

Ингибированием называются реакции передачи цепи в результате которых образуются неактивные радикалы, неспособные продолжать цепь. Иными словами, в присутствии некоторых веществ радикальная полимеризация приостанавливается.

По эффективности такие вещества делятся на ингибиторы и замедлители.

Ингибиторы (от лат. – останавливаю, сдерживаю) – вещества, уничтожающие все имеющиеся в системе радикалы, в их присутствии полимеризация не идет до полного исчерпания ингибитора, после чего начинается со скоростью, эквивалентной скорости процесса в отсутствие ингибитора.

Схематически реакцию ингибирования можно представить следующим образом:



где HZ – ингибитор; Z^\bullet – неактивный образовавшийся радикал, то есть радикал, который не способен к реиницированию радикальной полимеризации.

Неактивные радикалы могут рекомбинировать (или диспропорционировать) с активными радикалами или между собой:



Ингибиторы легко окисляются и поэтому разрушают пероксиды, образующиеся при взаимодействии мономера или радикала с кислородом воздуха или специально введенные в систему.

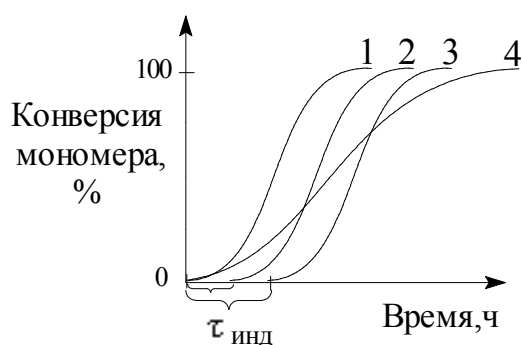


Рис. 2.2. Влияние различных ингибиторов или различных концентраций одного ингибитора, где $C_3 > C_2$ (2, 3) и замедлителя (4) на кинетику полимеризации: (1) полимеризация без ингибитора и замедлителя

Результат действия ингибиторов показан на рис. 2.2. В присутствии ингибиторов реакция полимеризации начинается не сразу, а лишь после израсходования ингибитора. Время до начала реакции называется *индукционным периодом*

($\tau_{\text{инд}}$). Его величина зависит от концентрации ингибитора; при этом, чем больше концентрация ингибитора, тем больше индукционный период (кривые 2, 3).

Количественно эффективность ингибиторов (Ξ) характеризуют соотношением начальных скоростей полимеризации в отсутствие (V) и в присутствии ($V_{\text{инг}}$) ингибиторов (при одинаковых скоростях инициирования):

$$\Xi = V/V_{\text{инг}}. \quad (2.88)$$

Эффективность ингибиторов зависит как от их строения, так и от строения мономеров.

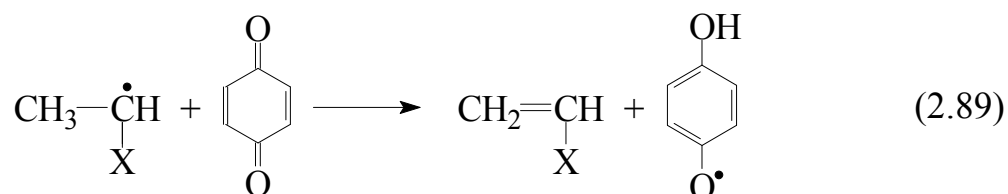
На рис. 2.2 показаны кинетические кривые полимеризации с использованием различных по эффективности ингибиторов (кривые 2, 3), которые совпадают с ходом кривых, взятых для различных концентраций одного и того же ингибитора.

Ингибиторами являются хиноны (гидрохинон), ароматические амины, фенолы, а также стабильные свободные радикалы, не взаимодействующие друг с другом, но вступающие в реакции рекомбинации или диспропорционирования с активными радикалами.

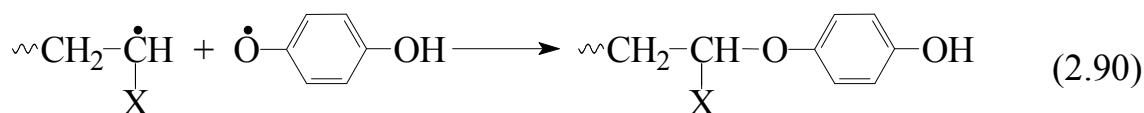
Рассмотрим действие ингибиторов:

➤ *Хиноны*

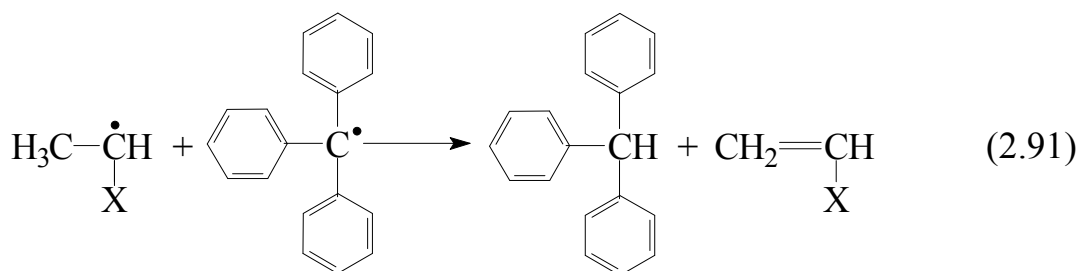
Наибольшее распространение из них получил *p*-бензохинон.



Полученный в результате реакции семихиноидный радикал из-за «втягивания» неспаренного электрона системой сопряжения обладает очень низкой активностью и участвует в реакции обрыва цепи, присоединяясь либо к первичному радикалу, либо к растущему макрорадикалу:



➤ *Стабильные свободные радикалы* – не взаимодействуют друг с другом, но способны реагировать с активными радикалами. Например, трифенилметильный радикал реагирует по схеме:



Ингибиторы применяют для предотвращения самопроизвольной преждевременной полимеризации при хранении или транспортировании мономеров и олигомеров в период между введением инициатора в реакционную среду и началом реакции.

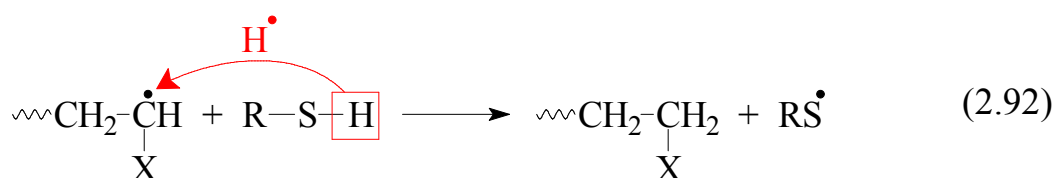
Часто ингибиторы применяют для снижения скорости полимеризации. В этом случае их называют замедлителями.

Замедлители – вещества, нейтрализующие только часть имеющихся в системе радикалов, они уменьшают скорость полимеризации, не подавляя ее полностью (рис. 2.2, кр. 4).

В этом случае в ходе реакции (2.85) образуется радикал Z^{\bullet} , который способен продолжать рост цепи, но с меньшей скоростью, так как его активность существенно ниже, чем у первичного радикала.

В отличие от замедлителей ингибиторы в основном работают с первичными радикалами, а замедлители, как правило, с растущими макрорадикалами.

К замедлителям относятся телогены, дисульфиды ($R-S-S-R$), меркаптаны, галогенуглеводороды – они являются регуляторами молекулярной массы.



Следует отметить, что механизм действия ингибиторов не отличается от механизма действия замедлителей, и такое разделение несколько условно. Кроме того, одно и то же соединение может служить ингибитором полимеризации одного мономера и замедлителем другого. Так, например, йод полностью прекращает полимеризацию метилметакрилата и лишь замедляет полимеризацию стирола.

2. 3. 5. Кинетика радикальной полимеризации

Кинетика – это наука о скоростях химических реакций и их механизмах.

Рассмотрим некоторые кинетические закономерности в применении к реакциям полимеризации по свободнорадикальному механизму, когда инициирование осуществляется с помощью химических инициаторов (пероксиды, азосоединения и др.), а обрыв цепи происходит при столкновении двух растущих макрорадикалов либо их рекомбинацией, либо путем диспропорционирования.

Для вывода общего кинетического уравнения полимеризации без учета реакций передачи цепи пользуются некоторыми допущениями:

- 1) реакционная способность радикалов не зависит от длины полимерной цепи, которая при этом достаточно велика;
- 2) мономер расходуется в основном на стадии роста цепи, доля его участия в остальных стадиях процесса ничтожно мала;
- 3) принцип квазистационарного состояния по растущему радикалу. Стационарное состояние последовательных реакций заключается в том, что концентрация промежуточных продуктов – постоянна. А время установления стационарного состояния много меньше времени реакции.

Промежуточные частицы – R^* , их концентрация постоянна.

В ходе полимеризации скорость изменения концентрации радикалов быстро становится равной нулю (скорость возникновения радикалов равна скорости их гибели), а это равносильно положению, что скорости инициирования и обрыва равны между собой ($V_u = V_o$). Оно вытекает из одной характерной особенности цепной полимеризации: время жизни активного радикала ничтожно мало. Действительно, для многих реакций полимеризации экспериментально подтверждено, что концентрация радикалов быстро возрастает в начальный момент времени, а затем достигает постоянной величины.

Типичная кинетическая кривая, описывающая превращение (конверсию) мономера в полимер в результате полимеризации в зависимости от времени проведения синтеза, имеет J-образный вид (рис. 2.3).

В цепной реакции имеется начальная стадия, когда концентрация радикалов растет от нулевой до «средней» – это нестационарная фаза реакции (2). С увеличением концентрации радикалов возрастает скорость их гибели. Когда скорости образования радикалов и их гибели становятся близкими, наступает квазистационарная фаза реакции, в этой фазе концентрацию радикалов можно считать постоянной (3).

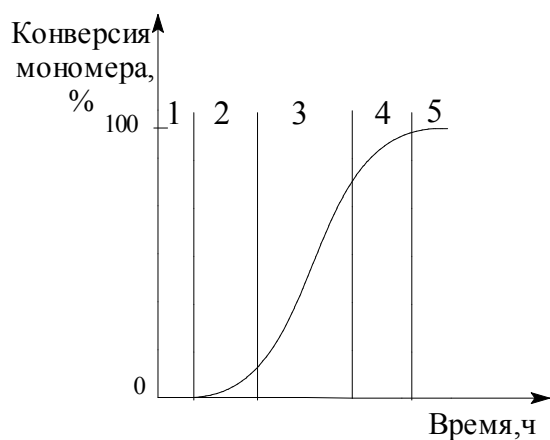


Рис. 2.3. Кинетическая кривая цепной радикальной полимеризации: 1 – ингибирование процесса; 2 – ускорение полимеризации (скорость растет со временем); 3 – стационарный период (скорость полимеризации постоянна, $V_0 = V_{ин}$); 4 – замедление полимеризации, связано с уменьшением концентрации мономера; 5 – прекращение реакции из-за отсутствия мономера

К концу реакции при исчерпании источника образования новых радикалов их концентрация быстро падает до нуля, и реакция опять приобретает нестационарный характер (4, 5). Если длительность нестационарных фаз реакции значительно меньше, чем длительность фазы с постоянной концентрацией радикалов, то к такой реакции применим метод квазистационарного состояния.

Кинетическое описание схемы реакции полимеризации представляет собой систему дифференциальных уравнений расходования исходных веществ и накопления промежуточных и конечных продуктов, которые приводятся ниже при рассмотрении отдельных стадий реакции.

Вывод уравнения для отдельных стадий радикальной полимеризации:

1. Инициирование, как уже указывалось, протекает в две стадии:

а) образование первичных радикалов



б) взаимодействие радикала инициатора с молекулой мономера, т.е. образование активного центра



где k_u и k_u' – константы скоростей распада инициатора и образование активного центра.

Распад инициатора на сводные радикалы характеризуется высоким значением энергии активации. В связи с этим большинство инициаторов разлага-

ются с заметной скоростью лишь при температуре выше 50 ... 70°C; причём с повышением температуры скорость разложения резко увеличивается (период полураспада уменьшается).

В большинстве случаев $k_u < k_u'$, поэтому лимитирующей стадией инициирования является стадия разложения инициатора, так как скорость процесса инициирования определяется наиболее энергоемкой из двух приведенных стадий процесса, протекающей с наименьшей константой, т.е. k_u будет описываться следующим уравнением:

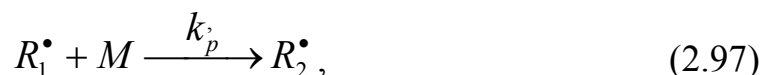
$$V_u = k_u [I]. \quad (2.95)$$

Строго говоря, это уравнение справедливо только в том случае, если все радикалы, образующиеся при распаде инициатора, эффективно используются для инициирования полимеризации. В действительности некоторые из них расходуются непродуктивно и теряются в результате побочных реакций (см. «эффект клетки»). Если обозначить через f долю радикалов, образующихся при распаде инициатора, которая эффективно используется на реакцию инициирования, то уравнение для скорости инициирования необходимо модифицировать:

$$V_u = k_u f [I], \quad (2.96)$$

где f – эффективность инициирования – доля первичных радикалов, которая расходуется на инициирование радикальной полимеризации; $[I]$ – концентрация инициатора.

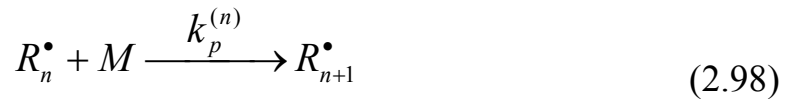
2. Рост цепи



где k_p – константа скорости роста цепи.

Скорость роста цепи равна скорости исчезновения мономера:

$$-\frac{d[M]}{d\tau} = k_p [R_1^\bullet] [M] \text{ и т.д.}$$



$$-\frac{d[M]}{d\tau} = k_p^n [R_n^\bullet] [M] \quad (2.99)$$

Из первого допущения следует $k_p' = k_p'' = \dots = k_p^{(n)} = k_p$, а из третьего $\sum_i [R_i^\bullet] = [R^\bullet] = const$.

Следовательно, скорость роста цепи описывается уравнением:

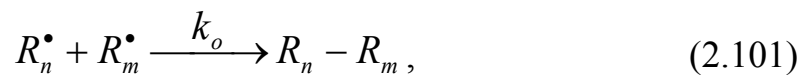
$$V_p = -\frac{d[M]}{d\tau} = k_p [R^\bullet] [M], \quad (2.100)$$

где $[R^\bullet]$, $[M]$ – концентрации активного центра и мономера соответственно.

Энергия активации роста цепи невелика, составляет 20 ... 35 кДж/моль (это в несколько раз меньше энергии активации инициирования пероксидными инициаторами), поэтому рост цепи мало зависит от температуры.

Рост цепи является быстрой реакцией, что уже было нами отмечено при рассмотрении цепной полимеризации. k_p обычно имеет величину порядка 10^4 л/(моль·с). Безусловно, скорость роста цепи для различных мономеров будет различна и зависит от их реакционной способности и активности растущего макрорадикала.

3. Обрыв цепи на примере рекомбинации происходит за счет бимолекулярного взаимодействия макрорадикалов:



где k_o – константа скорости обрыва цепи.

$$V_o = k_o [R_n^\bullet] [R_m^\bullet] = k_o [R^\bullet]^2, \quad (2.102)$$

где $[R^\bullet]$ – концентрация макрорадикалов.

Реакция обрыва кинетической цепи характеризуется малой энергией активации $E_a = 15 \dots 20$ кДж/моль.

Очевидно, что скорость роста цепи (2.100) практически равна скорости реакции полимеризации, т. к. число молекул мономера, реагирующих с радикалами инициатора, ничтожно мало по сравнению с числом молекул мономера, участвующих в росте цепи.

В это уравнение входит концентрация радикала, которую определить очень трудно.

В соответствии с третьим допущением, для стадии стационарности, когда скорости образования и исчезновения свободных радикалов равны:

$$V_u = V_o \text{ или } k_u f [I] = k_o [R^\bullet]^2 . \quad (2.103)$$

Решив это уравнение относительно $[R^\bullet]$, получим:

$$[R^\bullet] = \sqrt{\frac{k_u f [I]}{k_o}} , \quad (2.104)$$

подставив это значение в уравнение (2.100), получим

$$V_{pn} \cong V_p = -\frac{d[M]}{d\tau} = k_p [M] \sqrt{\frac{k_u f [I]}{k_o}} , \quad (2.105)$$

где V_{pn} – скорость радикальной полимеризации.

Все параметры, входящие в уравнение (2.105), можно определить при мониторинге процесса радикальной полимеризации.

Обозначив константы скоростей соответствующих реакций через k , получим объединенную константу:

$$k = k_p \sqrt{\frac{k_u f}{k_o}} , \quad (2.106)$$

тогда скорость радикальной полимеризации может быть представлена уравнением:

$$V_{pn} = k [M]^1 [I]^{0,5} . \quad (2.107)$$

Это уравнение известно под названием «уравнения квадратного корня». Из него вытекает важнейшее правило: скорость полимеризации прямо пропор-

циональна концентрации мономера и корню квадратному из концентрации инициатора.

Оно является следствием бимолекулярного обрыва цепи при радикальной полимеризации и служит характерной чертой процесса, позволяющей отличить радикальный механизм полимеризации от ионного, где это правило не соблюдается.

Уравнение справедливо для радикальной полимеризации до степеней конверсии мономера $\alpha = 10 \dots 20\%$, т.е. на ранних стадиях процесса до начала «гель-эффекта» и характерно для уже развившейся реакции, поэтому отклонение от этого выражения наблюдается в начале и особенно в конце процесса полимеризации.

Пропорциональность скорости полимеризации концентрации мономера в первой степени не всегда соблюдается. Как правило, эта величина несколько больше единицы, что связано с участием мономера на стадии инициирования и в реакциях передачи цепи.

Для практических расчетов при достаточно больших степенях превращения мономеров пользуются уравнением:

$$V_{pn} = k[M]^{1,5} [I]^{0,5}. \quad (2.108)$$

Суммарная энергия активации E_a для радикальной полимеризации определяется уравнением Аррениуса:

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}, \quad (2.109)$$

где k – общая константа скорости полимеризации; A – предэкспоненциальный множитель; T – абсолютная температура; R – универсальная газовая постоянная.

Исходя из (2.106), энергия активации

$$E_a = \frac{1}{2} E_a^u + E_a^p - \frac{1}{2} E_a^o, \quad (2.110)$$

где E_a^u , E_a^p , E_a^o – энергии активации соответственно реакций инициирования, роста и обрыва.

Суммарная энергия активации для большинства реакций полимеризации составляет ~ 80 кДж/моль.

Уравнение (2.107) показывает, какие факторы влияют на процесс полимеризации. Но знать зависимость V_{pn} от факторов недостаточно, т.к. для полимеров очень важна среднечисловая молекулярная масса (\bar{M}_n) полученных продуктов, которую можно охарактеризовать с помощью средней степени полимеризации.

Уравнение средней степени полимеризации

С помощью констант скоростей элементарных реакций можно представить приближенное выражение для средней степени полимеризации (\bar{n}).

Средняя степень полимеризации образующегося полимера \bar{n} определяется соотношением скоростей роста и обрыва цепи.

$$\bar{n} = \frac{V_p}{V_o} = \frac{k_p [R^\bullet] [M]}{k_o [R^\bullet]^2} = \frac{k_p [M]}{k_o [R^\bullet]} \quad (2.111)$$

Подставив значение $[R^\bullet]$, выведенное из условий стационарности (2.103), в уравнение (2.111), получим:

$$\bar{n} = \frac{k_p [M]}{k_o \sqrt{\frac{f k_u [I]}{k_o}}} = \frac{k_p [M]}{\sqrt{k_o f k_u [I]}}, \quad (2.112)$$

сведя все константы скоростей реакции в единую константу, имеем:

$$k' = \frac{k_p}{\sqrt{k_o f k_u}}, \quad (2.113)$$

тогда

$$\bar{n} = k' \frac{[M]}{\sqrt{[I]}}. \quad (2.114)$$

Степень полимеризации обратно пропорциональна корню квадратному из концентрации инициатора и прямо пропорциональна концентрации мономера.

Этот вывод является вторым важнейшим следствием основного кинетического уравнения, характеризующего радикальную полимеризацию.

Выражение для степени полимеризации принимает более сложную форму при введении в реакционную систему различных добавок: регуляторов, ингибиторов, растворителей, приводящих к протеканию реакций передачи цепи и способствующих уменьшению молекулярной массы полимера или его степени полимеризации:

$$\bar{n} = k \frac{[M]}{[Инг] \sqrt{[I]}} \quad (2.115)$$

Рассмотрение кинетических закономерностей реакций дает возможность делать важные теоретические и практические выводы о влиянии различных факторов на эти реакции.

2. 3. 6. Влияние различных факторов на скорость полимеризации и молекулярную массу полимера

Влияние температуры

$$E_a^u = 105 \dots 168 \text{ кДж/моль}$$

$$E_a^p = 20 \dots 35 \text{ кДж/моль}$$

$$E_a^o = 15 \dots 20 \text{ кДж/моль}$$

реакции последовательны, а энергии активации на них разные

Суммарная энергия активации для большинства реакций полимеризации составляет $E_a \sim 80$ кДж/моль.

При использовании окислительно-восстановительных систем, фото- или радиационного инициирования величина суммарной энергии активации снижается из-за уменьшения доли энергии активации инициирования.

Повышение температуры приводит к увеличению констант скоростей всех элементарных стадий процесса полимеризации, причем эффективность повышения температуры тем выше, чем больше энергия активации реакции.

Но важна не только скорость полимеризации, но и молекулярная масса образовавшегося полимера. Влияние температуры на молекулярную массу или степень полимеризации (n) определяется выбранным способом инициирования.

При фотоинициировании молекулярная масса увеличивается с увеличением температуры. А во всех остальных случаях молекулярная масса уменьшается с увеличением температуры.

Рассмотрим влияние температуры при химическом инициировании.

Повышение температуры оказывает существенное влияние на стадию инициирования, поскольку ее энергия активации является наибольшей по сравнению с другими стадиями.

Повышение скорости инициирования приводит к росту скорости образования активных центров R^\bullet и возрастанию их концентрации, что в свою очередь приводит к увеличению скорости роста цепи в соответствии с уравнением $V_p = k_p [R^\bullet] [M]$.

Одновременно растет и скорость обрыва цепи в соответствии с уравнением $V_o = k_o [R^\bullet]^2$.

Поскольку концентрация активных центров $[R^\bullet]$ входит в уравнение скорости роста в первой степени, а в уравнение скорости обрыва – во второй, это значит, что с повышением температуры скорость обрыва возрастает в большей степени, чем скорость роста. Следовательно, с повышением температуры скорость полимеризации возрастает, а молекулярная масса полимера уменьшается (рис. 2.4, а).

Изменение температуры при полимеризации влияет также на механизм обрыва цепей. Повышение температуры благоприятствует развитию реакции диспропорционирования (так как энергия активации диспропорционирования выше, чем рекомбинации) что приводит к снижению степени полимеризации, т.е. молекулярной массы полимера.

Влияние концентрации инициатора

Зависимость скорости полимеризации и молекулярной массы полимера от концентрации инициатора определяется «правилом квадратного корня» – уравнения (2.107) и (2.114). Исходя из этих закономерностей, видно: чем больше концентрация инициатора, тем выше скорость полимеризации и тем меньше средняя степень полимеризации или молекулярная масса полимера (рис. 2.4, б).

Влияние концентрации мономера

Зависимость скорости полимеризации и молекулярной массы полимера от концентрации мономера определяется также уравнениями (2.107) и (2.114).

При этом с увеличением концентрации мономера повышается скорость полимеризации и увеличивается молекулярная масса полимера (средняя степень полимеризации) (рис 2.4, в).

Схематически основные закономерности радикальной полимеризации представлены на рис. 2.4.

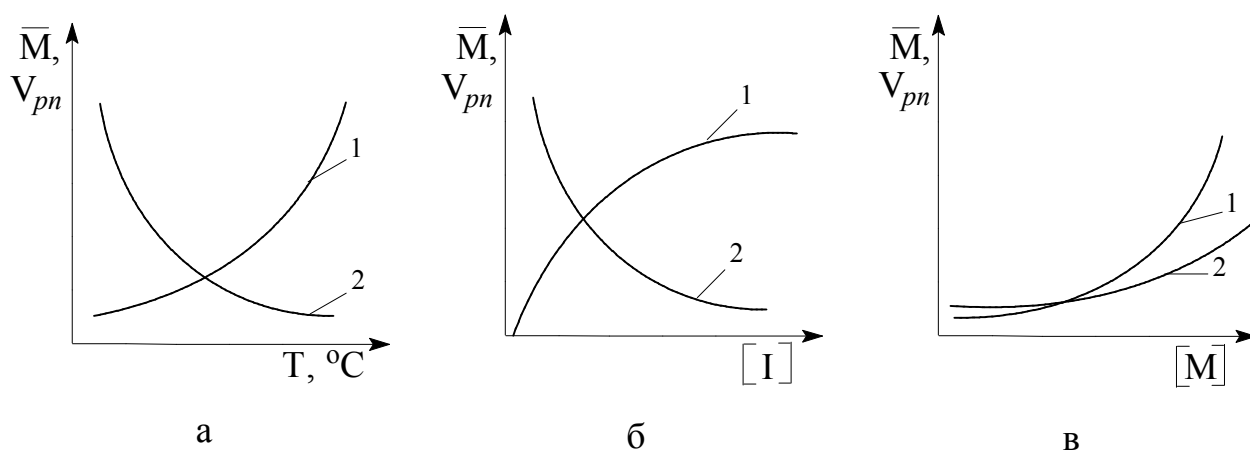


Рис. 2.4. Схематическая зависимость скорости полимеризации и средней молекулярной массы от параметров процесса радикальной полимеризации:

1 – V_{pn} – скорость полимеризации;

2 – \bar{M} – средняя молекулярная масса полимера;

Т – температура; [I] – концентрация инициатора; [M] – концентрация мономера.

Влияние давления

Влияние давления исследовано недостаточно. Обычно с его повышением повышаются скорость и молекулярная масса полимера. Это следует из зависимости констант скоростей элементарных стадий полимеризации от давления. Экспериментальные результаты показывают, что константа скорости полимеризации растет с увеличением давления, скорость инициирования несколько уменьшается, константа обрыва k_o также уменьшается из-за повышения вязкости реакционной среды.

Зависимость скорости полимеризации от времени. Гель-эффект

Из основного кинетического уравнения полимеризации (2.107) следует, что скорость процесса должна уменьшаться с течением времени, поскольку уменьшается концентрация мономера, а скорость линейно зависит от нее. В действительности для большинства мономеров это не соблюдается. Наоборот, характерной особенностью радикальной полимеризации является ее *автоускорение*, т. е. увеличение скорости полимеризации по мере образования полимера. Типичные кинетические кривые полимеризации представлены на рис. 2.5.

Чем выше начальная концентрация мономера в растворе, тем в большей степени наблюдается автоускорение. Явление возрастания скорости полимеризации при увеличении степени превращения мономера в полимер называется гель-эффектом (эффект Тромсдорфа).

Причина гель-эффекта заключается в следующем. По мере протекания процесса полимеризации увеличивается вязкость системы. Это затрудняет реакцию обрыва, поскольку уменьшается подвижность макрорадикалов. Скорость роста уменьшается в меньшей степени, так как рост цепи происходит за счет взаимодействия макрорадикала с небольшой по объему молекулой мономера. В



Рис. 2.5. Изменение скорости полимеризации мономера в зависимости от глубины превращения при различных температурах

связи с этим с повышением вязкости системы наблюдается рост соотношения констант $k_p/k_o^{0.5}$, а следовательно, растет и общая скорость полимеризации.

Уменьшение скорости реакции обрыва приводит к повышению молекулярной массы полимера.

На заключительных стадиях процесса происходит некоторое уменьшение величины k_p , она начинает зависеть от вязкости реакционной среды, поэтому в конце процесса скорость снова понижается, уменьшается соотношение $k_p/k_o^{0.5}$.

Степень превращения, при которой проявляется гель-эффект, и величина его зависят от природы мономера, температуры, наличия растворителей.

Для малоактивных мономеров, образующих активные радикалы, молекулярная масса полимеров обычно невысока, поэтому вязкость системы нарастает медленно, и гель-эффект почти не наблюдается (например, для винилацетата).

Повышение температуры реакции, как правило, уменьшает вязкость системы, поэтому гель-эффект проявляется при более высокой степени превращения.

Наличие растворителя тоже сильно уменьшает гель-эффект или может устранить его совсем. Это явление объясняется уменьшением вязкости среды вследствие как разбавления, так и уменьшения молекулярной массы, если растворитель участвует в обрыве цепи путем реакций передачи. Если полимер не растворяется в мономере или растворителе (акрилонитрил, винилхлорид и др.), то для таких систем гель-эффект представляется значительным. Макромолекула скручивается в клубок, константа обрыва уменьшается, молекулярная масса полимера и скорость реакции увеличиваются.

В области проявления гель-эффекта наблюдаются отклонения от «правила корня квадратного». Порядок полимеризации по инициатору приближается к единице.

2. 4. Ионная (каталитическая) полимеризация

Так как для возбуждения ионной полимеризации применяются вместо инициаторов, распадающихся на свободные радикалы, полярные соединения – катализаторы, являющиеся источниками ионов, этот вид полимеризации иногда называют *каталитической полимеризацией*.

Ионная полимеризация, приводящая к образованию высокомолекулярных соединений, так же как радикальная полимеризация, представляет собой цепную реакцию, но в отличие от радикальной характеризуется гетеролитическим разрывом связей в мономере. В этом случае растущая цепь является катионом $\sim\sim\sim\sim\sim\sim^{\oplus}$ или анионом $\sim\sim\sim\sim\sim\sim^{\ominus}$. В зависимости от знака заряда на концевом атоме растущей цепи различают полимеризацию *катионную* и *анионную*. Если при ионной полимеризации реакция роста цепи сопровождается координацией мономера на поверхности катализатора, то полимеризация называется *ионно-координационной*.

При ионной полимеризации смещение π -электронов под влиянием заместителей благоприятствует гетеролитическому разрыву двойной связи и возникновению ионов, легко реагирующих с положительными или отрицательными частями катализатора.

Классы веществ, способных к ионной полимеризации, очень разнообразны. Наряду с винильными и диеновыми мономерами хорошо полимеризуются под влиянием ионных катализаторов соединения, содержащие карбонильные группы (C=O), неустойчивые гетеролитические соединения, лактамы, лактоны и т.д.

В целом ионная полимеризация протекает в высшей степени избирательнее, чем радикальная.

Катионная полимеризация по существу ограничивается кругом мономеров с электронодонорными заместителями (ЭД). Анионная полимеризация протекает в случае мономеров, содержащих электроноакцепторные группы (ЭА). Избирательность ионной полимеризации обусловлена весьма строгими требованиями стабилизации анионных и катионных растущих частиц.

Растущие частицы (катионного или анионного типа) должны быть устойчивы, только тогда возможна полимеризация, протекающая с образованием полимера высокой молекулярной массы.

$\sim\text{CH}_2-\overset{\oplus}{\text{C}}\text{H}$
↑
ЭД
 Электронодонорные заместители ($-\text{R}$, $-\text{OR}$) поставляют электроны, эффективный заряд снижается, катион будет устойчив.

$\sim\text{CH}_2-\overset{\ominus}{\text{C}}\text{H}$
↓
ЭА
 Электроноакцепторные заместители ($-\text{CN}$, $-\text{COOH}$, $-\text{COOR}$, галогены) стягивают на себя электронную плотность, тем самым снижают эффективный заряд, анион будет устойчив.

$\sim\text{CH}_2-\overset{\star}{\text{C}}\text{H}$
|
X
★ (\oplus , \ominus)
 Ароматические ($-\text{C}_6\text{H}_5$), винильные ($-\text{CH}=\text{CH}_2$) заместители, способны стабилизировать за счет сопряжения избыточную или недостаточную электронные плотности, как катиона, так и аниона.

Активным центром растущей частицы в ионной полимеризации является ионная пара. При катионной полимеризации около растущего катионного конца цепи (R^+) в течение всего периода его жизни имеется *отрицательный противоион* (A^-). Аналогично около растущего анионного конца цепи (R^-) при анионной полимеризации имеется *положительный противоион* (K^+). Расстояние между ионом и его противоионом возрастает с увеличением сольватирующей способности среды и зависит от свойств растворителя, т. е. его диэлектрической проницаемости (ϵ).

Имеет место образование ионных пар трех типов: сольватноразделенные (1), контактные (или интимные) (2) и поляризованные молекулы (3) (табл. 2.7).

Устойчивость (стабилизация) ионных пар происходит за счет двух факторов:

- сольватация;
- низкие температуры.

Таблица 2.7

Влияние диэлектрической проницаемости среды на тип образованного активного центра

№ п/п	Свойства среды	Типы активных центров		Название актив- ного центра
		катионные	анионные	
1	$\epsilon \uparrow$	$R^+ + A^-$	$R^- + K^+$	Свободные ионы
2	$\epsilon \sim$	R^+, A^-	R^-, K^+	Ионные пары
3	$\epsilon \downarrow$	$R^{\delta+} A^{\delta-}$	$R^{\delta-} K^{\delta+}$	Поляризованная молекула

Энергия активации ионной полимеризации ниже, чем радикальной, поэтому процесс идет при низких температурах, иногда отрицательных, с высокой скоростью и приводит к получению полимера с более высоким значением средней молекулярной массы и узким молекулярно-массовым распределением.

Ионная полимеризация, как любой цепной процесс, имеет три стадии: инициирование, рост цепи и ограничение роста.

Однако в отличие от радикальной полимеризации, функция катализаторов не ограничивается только участием в реакциях инициирования: катализаторы влияют на реакции роста и обрыва цепи, участвуют в реакциях передачи цепи. Это определяет кинетику процесса и структуру получаемого полимера. При радикальной полимеризации инициатор не оказывает влияния на структуру формирующей макромолекулы. Кинетика ионной полимеризации, в отличие от радикальной, не может быть описана единым уравнением.

Для ионной полимеризации характерно большое разнообразие способов инициирования и обрыва цепи. В отличие от радикальной полимеризации обрыв цепи при ионной полимеризации никогда не происходит в результате бимолекулярной реакции двух цепей, т.к. они несут одинаковый заряд (наблюдается электростатическое отталкивание). Обрыв цепи обычно происходит вследствие мономолекулярной реакции растущей цепи или при передаче цепи на мономер или растворитель.

Таким образом, ионная полимеризация обеспечивает получение полимеров с более регулярной и стабильной структурой, а следовательно, и с лучшим комплексом свойств, но технологическое оформление процессов ионной полимеризации по сравнению со свободнорадикальной значительно сложнее. Поэтому большую часть промышленных многотоннажных полимеров до настоящего времени получают способом свободнорадикальной полимеризации.

2. 4. 1. Катионная полимеризация

Катионная полимеризация – это процесс получения полимеров, при котором растущая цепь несет на себе положительный заряд, являясь катионом.

2. 4. 1. 1. Стадии процесса катионной полимеризации

I. СТАДИЯ. Иницирование

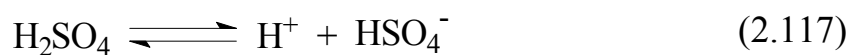
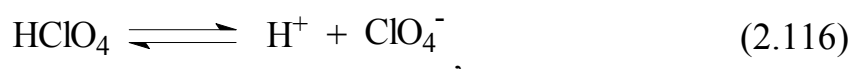
Процесс образования активной частицы – катиона под действием катализаторов.

Катализаторами катионной полимеризации могут служить самые разнообразные соединения и системы, являющиеся сильными акцепторами электронов или электронных пар.

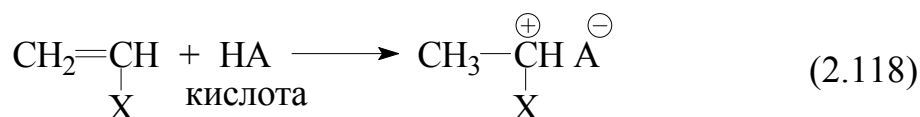
Наибольшее применение находят сильные протонные кислоты и апротонные кислоты.

1. Протонные кислоты (хлорная, серная, фосфорная).

Действие протонных кислот как катализаторов обычно связывают с их диссоциацией на ионы, например:

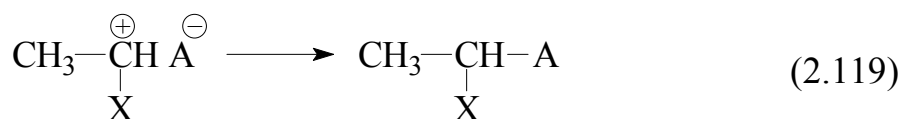


Метод основан на использовании кислот, которые обладают достаточной силой, чтобы образовывать протонированные частицы в необходимой концентрации



Метод изображения ионных частиц не показывает тип активного центра.

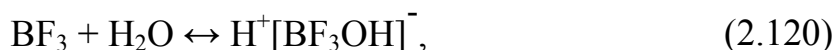
Сильная нуклеофильность аниона обычно ограничивает использование большинства сильных кислот в качестве катионных катализаторов, так как в присутствии сильных кислот не удастся получить полимер с высокой молекулярной массой. Дело в том что, образующийся анион кислоты обладает высокой нуклеофильностью, он быстро реагирует с протонированным олефином с образованием ковалентной связи, что приведет к обрыву цепи. Время жизни катиона мало.

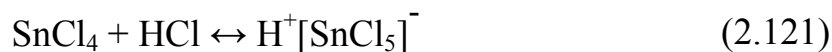


Поэтому в качестве катализатора катионной полимеризации чаще применяют апротонные кислоты.

2. Апротонные кислоты (кислоты Льюиса, катализаторы Фриделя – Крафтца): наиболее активны галогениды металлов III и IV групп периодической системы общей формулы MeX_n , где Me – металл, X – галоген (AlCl_3 , BF_3 , SnCl_4 , ZnCl_2 , FeCl_3 , TiBr_4 и др.). Они обладают электрофильностью и стремятся присоединить электрон. Их используют при низких температурах для получения продуктов высокой молекулярной массы.

Группа апротонных кислот вызывает полимеризацию при значительно более низких энергиях активации, если в системе присутствуют сокатализаторы (промоторы). Сокатализатором называют вещество, добавляемое в небольших количествах и способное взаимодействовать с катализатором с образованием комплекса; им может быть вода, галогенкислоты, алкил галогениды и другие доноры протонов, которые взаимодействуют с катализатором с образованием комплексных кислот:





Это уже протонные кислоты. Здесь большие комплексные анионы, обладающие малой нуклеофильностью, следовательно, ионные пары из этих катализаторов обладают большей устойчивостью.

Сокатализаторы необходимы для полимеризации практически всех неполярных мономеров. Полярные мономеры, содержащие гетероатомы, в зависимости от условий реакции (температура и среда) могут полимеризоваться без добавления сокатализаторов, так как их роль выполняет мономер.

Рассмотрим несколько вариантов образования активных центров катионной полимеризации.

1) Использование протонных кислот (может проходить при высокой и средней диэлектрической проницаемости среды).

В качестве примера можно привести инициирование изобутилена фосфорной кислотой в среде растворителя с высокой диэлектрической проницаемостью ($\epsilon \uparrow$). Протон, который образуется при ионизации кислоты, притягивается метиленовой группой; образующийся при этом карбокатион и будет являться активным центром полимеризации:

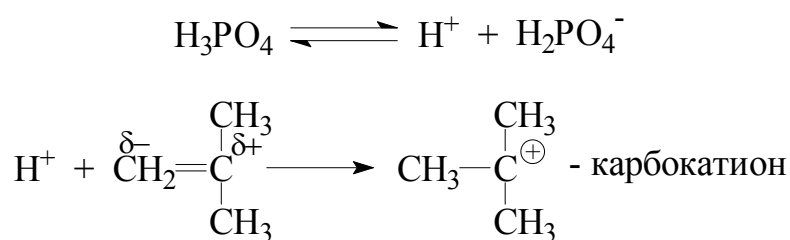
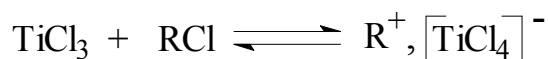
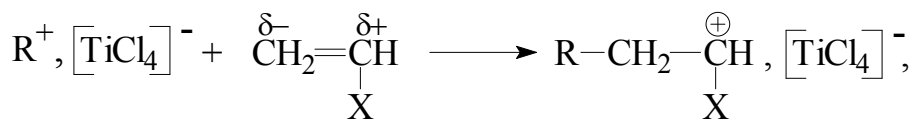


Схема 7

Процесс идет на свободных ионах.

2) С помощью комплекса апротонного катализатора с сокатализатором рассмотрим тип инициирования, характерный для протекания процесса в среде растворителя со средней диэлектрической проницаемостью ($\epsilon \sim$):





где X - электронодонорный заместитель

Схема 8

Активным реакционным центром является ионная пара.

3) С помощью комплекса, образованного катализатором, сокатализатором и мономером (характерного для сред с низкой диэлектрической проницаемостью ($\epsilon \downarrow$)).

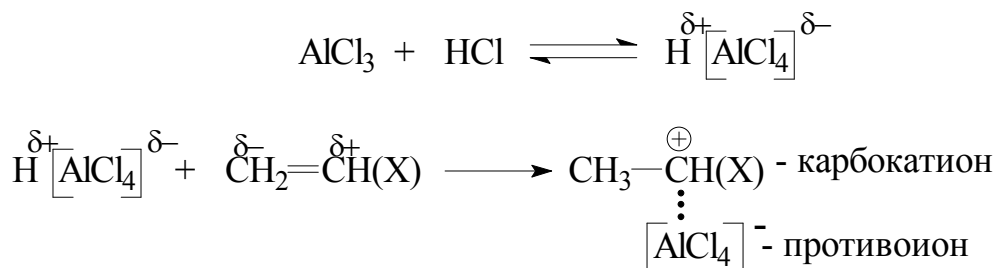


Схема 9

В данном случае катализатор существует в виде поляризованной молекулы, не диссоциируя на ионы.

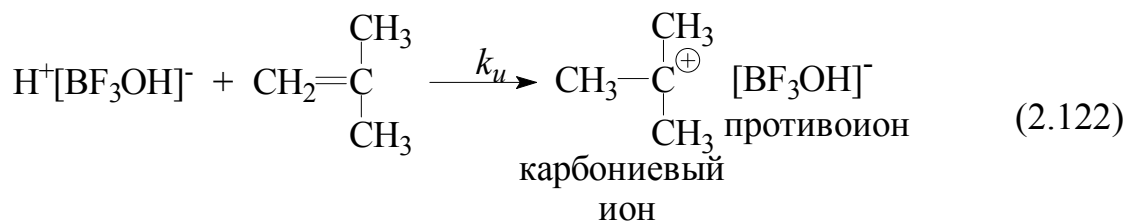
Природа реакционного центра – поляризованная молекула, ионная пара, или сольватированные ионы, разделенные в пространстве, – оказывает большое влияние на кинетику катионной полимеризации.

3. Кроме вещественных инициаторов (катализаторов) катионную полимеризацию некоторых мономеров вызывают **излучения высокой энергии** – гамма-лучи, электроны и нейтроны. Излучение высокой энергии может инициировать как радикальную, так и ионную полимеризацию в зависимости от условий реакции, т.е. в зависимости от температуры и применяемых в данном случае мономера и растворителей.

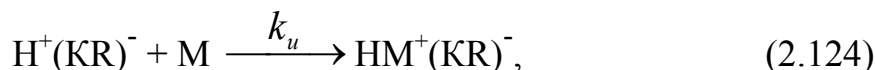
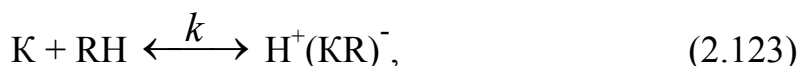
Для катионной полимеризации нельзя составить единую схему процесса.

Без учета типа образовавшихся активных центров стадию инициирования и начало роста цепи можно записать следующим образом: катализатор, взаимодействуя с сокатализатором, образует комплексное соединение, которое явля-

ется сильной кислотой $\text{BF}_3 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}^+[\text{BF}_3\text{OH}]^-$; образующийся комплекс катализатор – сокатализатор протонирует олефин и инициирует начало роста цепи. Присоединение катиона к мономеру происходит по месту максимальной электронной плотности в молекуле, например, протон присоединяется к наиболее гидрогенизированному атому (правило Марковникова). Образуется ионная пара, состоящая из иона карбония и комплексного противоиона:



В общем виде процесс инициирования можно выразить следующим образом:



где K, RH и M – катализатор, сокатализатор и мономер соответственно.

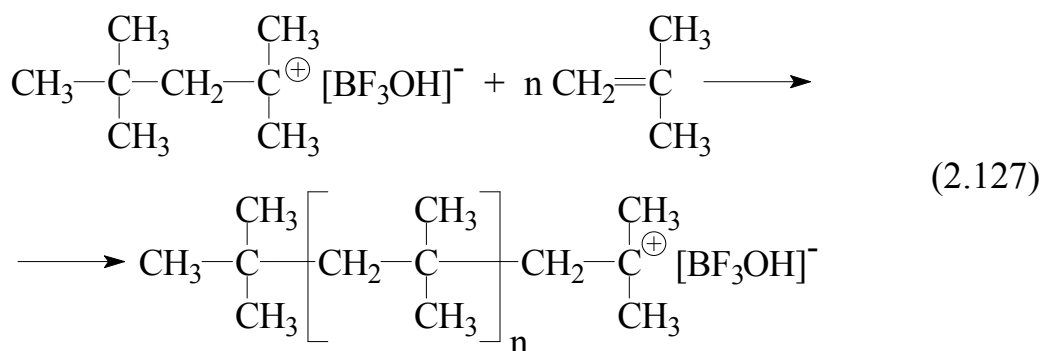
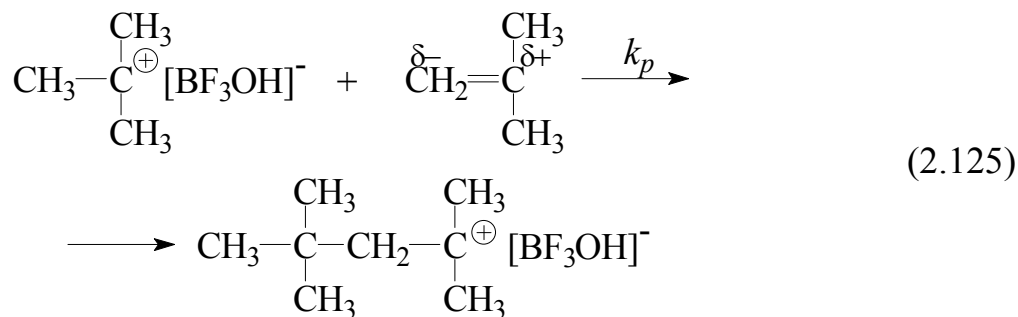
Действие катализаторов – заключается в снижении энергии активации процесса инициирования, особенно в случае образования промежуточных комплексов катализатор – сокатализатор. Благодаря этому энергия активации реакции инициирования снижается до значений 40 ... 60 кДж/моль. Важно отметить, что с понижением температуры улучшается устойчивость промежуточного комплекса, благодаря чему повышается скорость реакции и молекулярная масса полимера. Поэтому катионная полимеризация на практике осуществляется обычно при пониженных температурах.

После образования активных центров начинается реакция роста цепи.

II. СТАДИЯ. Рост цепи

Последовательное присоединение молекул мономера к активному центру сопровождается перемещением положительного заряда на последний атом углерода растущей цепи, где может находиться и его противоион.

Рост цепи и все последующие реакции будут представлены в записи без учета типа образовавшегося активного центра:



При ионной полимеризации легче, чем при радикальной, регулируется рост цепи.

Благодаря наличию ионной пары на конце цепи (что характерно для большинства реакционных систем), поляризованный мономер внедряется между карбоний ионом и его противоионом, при этом наблюдается только один тип присоединения «голова к хвосту».

Энергия активации этой стадии низкая, иногда $E_a \cong 0$, так как здесь сближается растущий ион с поляризованной молекулой мономера. В связи с этим скорость роста цепей больше, чем при радикальной полимеризации.

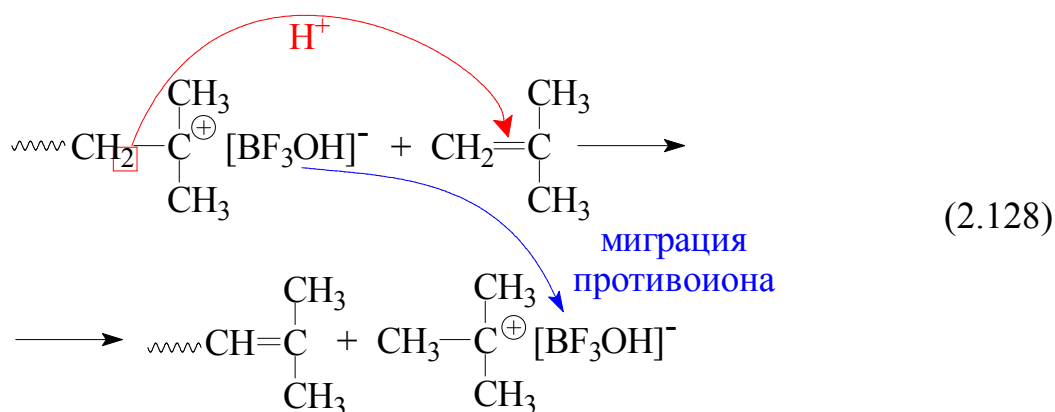
III. СТАДИЯ. Обрыв цепи

Ограничение роста цепи при катионной полимеризации включает не только обрыв цепей, но и разнообразные реакции передачи цепи на мономер, растворитель, примеси и полимер. Видимо, с этим связано получение продук-

тов реакции с относительно невысокой молекулярной массой. Из большого числа возможных реакций можно указать основные:

Реакции, проходящие с отсутствием обрыва кинетической цепи (передача цепи на разные агенты).

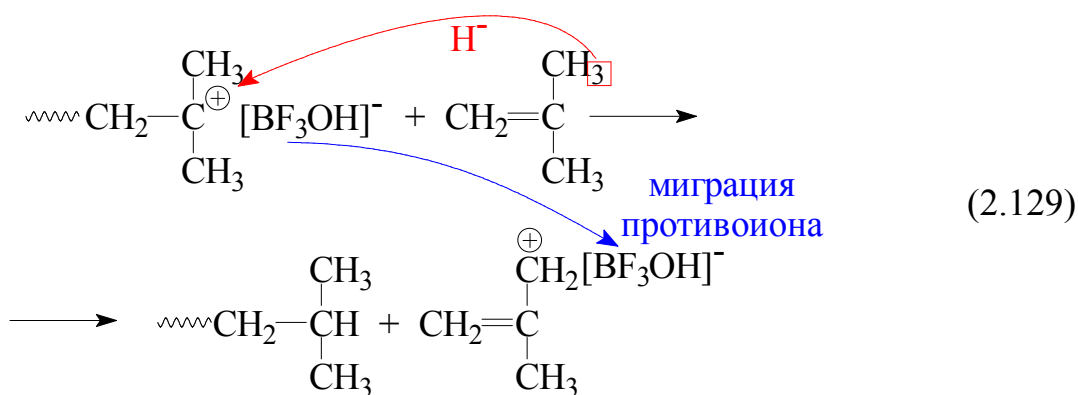
✓ **Передача цепи на мономер** – одна из наиболее частых реакций обрыва цепи при катионной полимеризации. Эта реакция заключается в переходе комплекса катализатор – сокатализатор к молекуле мономера, сопровождающемся образованием концевой ненасыщенной группы в макромолекуле полимера:



Следует отметить, рост материальной цепи прекратился, но кинетическая цепь при этом не обрывается, так как происходит регенирирование иницирующей ионной пары. Каждый единичный комплекс катализатор – сокатализатор приводит к образованию многих макромолекул.

Передача цепи на мономер при катионной полимеризации оказывает значительно большее влияние на рост полимерной цепи, чем при радикальной полимеризации. Таким образом, в катионной полимеризации передача цепи играет более важную роль, чем радикальной.

Другим достаточно важным типом реакции передачи цепи на мономер является реакция отрыва гидрид-иона от мономера растущей частицей:



✓ **Передача цепи на полимер** приводит к получению разветвленных полимеров:

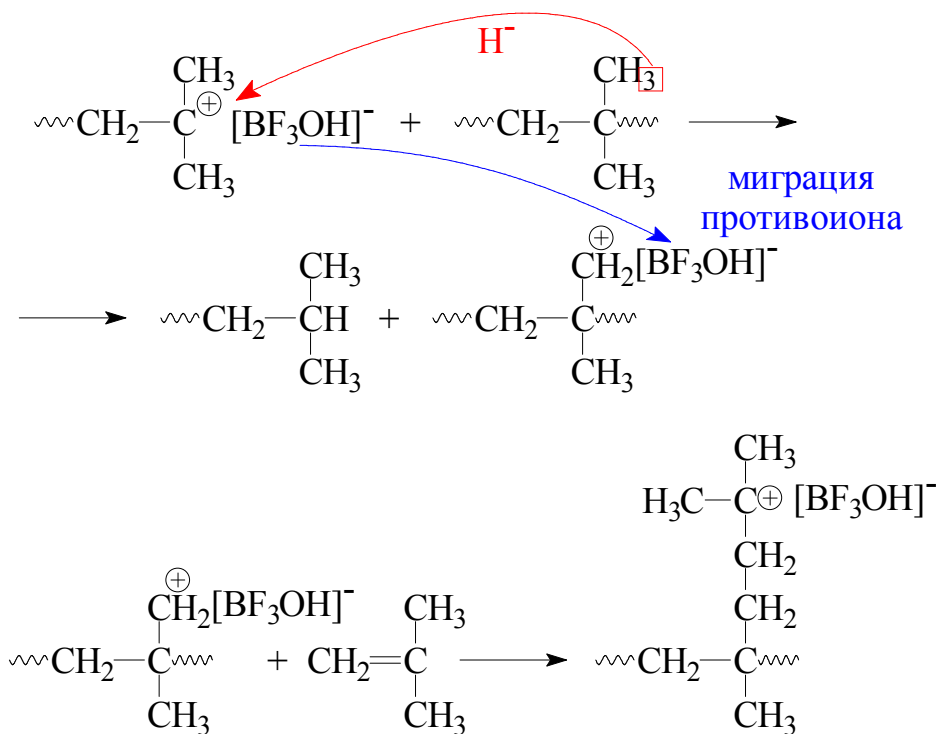
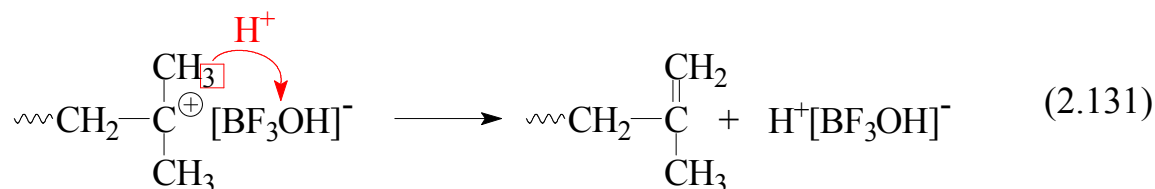


Схема 10

✓ Обрыв цепи может происходить также путем перестройки растущей ионной пары. Этот тип обрыва часто называют произвольным обрывом или **передачей цепи на противоион**. Первоначальный комплекс катализатор – сокатализатор регенерируется с выделением из ионной пары, а полимерная макромолекула остается с ненасыщенной концевой группой:



Обрыв цепи такого рода не приводит к обрыву кинетической цепи, так как каждая частица комплекса катализатор – сокатализатор способствует образованию большого числа полимерных молекул.

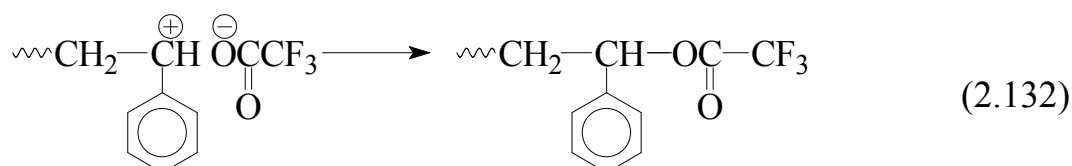
Некое значение имеют и другие реакции передачи цепи в присутствии различных агентов переноса: растворителя, примесей.

Реакции, приводящие к обрыву кинетической цепи

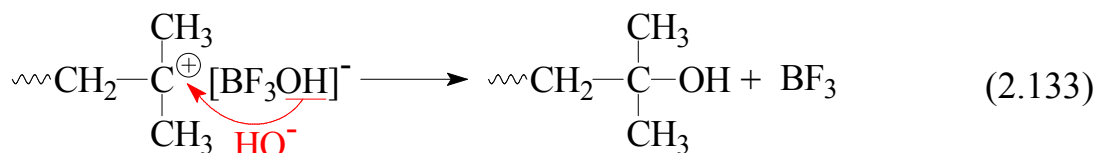
Обрыв цепи в результате взаимодействия растущего иона карбония с противоионом происходит в том случае, когда последний достаточно нуклеофилен, так что происходит образование ковалентной связи. (Как говорилось ранее, это происходит, если инициирование проводится обычными протонными кислотами.)

Например, при полимеризации стирола, катализируемой трифторуксусной кислотой (CF_3COOH).

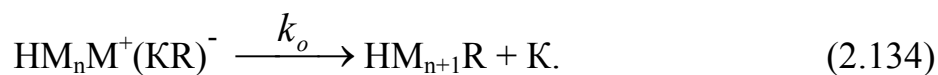
В данном случае растущий ион может соединяться с анионным фрагментом противоиона:



В ранее рассмотренном случае обрыв цепи происходит путем взаимодействия растущего иона с частью противоиона:



Обрыв цепи такого плана приводит к уменьшению концентрации комплекса катализатор – сокатализатор, поскольку образовавшийся в результате катализатор BF_3 может принимать участие в дальнейшей реакции только в том случае, если есть сокатализатор – H_2O .



В случаях достаточной стабильности противоиона и активности растущего катиона обрыва цепи может и не быть. При этом образуются так называемые «живые полимеры» (см. раздел 2.4.3).

Реакции обрыва цепи в отличие от двух предыдущих стадий связаны с перегруппировкой атомов и с разрушением ионной пары, что требует значительной энергии активации процесса, поэтому

$$E_a^o > E_a^u + E_a^p.$$

Это неравенство показывает, что с понижением температуры скорость реакции обрыва будет сильно тормозиться, в то время как скорости иницирования и роста будут изменяться мало (значения их E_a относительно низки), что и обуславливает увеличение общей скорости полимеризации.

Итак, отличительные особенности катионной полимеризации от радикальной заключаются в следующем:

- осуществляется с помощью катализаторов, ионизирующих мономер;
- развивается с высокой скоростью, которая ускоряется с понижением, а не с повышением температуры, так как в сравнении с радикальной, катионная полимеризация характеризуется низкой энергией активации (60 кДж/моль);
- обеспечивает получение относительно регулярных структур полимера, так как реакция роста цепи саморегулируется;
- сильно зависит от сокатализатора, примесей, диэлектрической проницаемости среды и других свойств растворителя;
- процесс является экзотермическим.

2. 4. 1. 2. Кинетика катионной полимеризации

Кинетика процесса в целом существенно зависит от способа обрыва цепи в каждой данной системе. Предположим, что обрыв кинетической цепи проходит при взаимодействии с частью противоиона (2.134). При этом мы пренебрегаем реакцией передачи цепи для упрощения.

Следовательно, кинетическая схема инициирования, роста и обрыва цепи включает реакции (2.123), (2.124), (2.126), (2.134).

Уравнение скорости полимеризации для этого процесса выводят аналогично уравнению скорости радикальной полимеризации.

Скорости инициирования, роста и обрыва выражаются уравнениями:

$$V_u = k_u [H^+(KR)^-] [M], \quad (2.135)$$

где k_u – константа скорости инициирования; $[H^+(KR)^-]$, $[M]$ – концентрация каталитического комплекса и мономера.

Константа равновесия скорости реакции образования катализатора для реакции (2.123)

$$k = \frac{[H^+(KR)^-]}{[K] [RH]}, \text{ выражаем концентрацию } [H^+(KR)^-] \text{ и подставляем в (2.135)}$$

$$V_u = k k_u [K] [RH] [M], \quad (2.136)$$

где $[K]$, $[RH]$ и $[M]$ – концентрация катализатора, сокатализатора и мономера соответственно.

$$V_p = k_p [HM^+(KR)^-] [M], \quad (2.137)$$

где k_p – константа скорости роста цепи; $[HM^+(KR)^-]$ представляет собой общую концентрацию всех растущих ионных пар.

$$V_o = k_o [HM^+(KR)^-], \quad (2.138)$$

где k_o – константа скорости обрыва цепи.

Скорость катионной полимеризации равна скорости роста, но это не удобно для вывода уравнения, т.к. туда входит значение $[HM^+(KR)^-]$.

Вводим следующие допущения:

Квазистационарное состояние по растущим ионным парам, которое заключается в том, что сумма концентраций всех растущих ионных пар – посто-

янна $[HM^+(KR)^-] = const$. Это возможно в том случае, когда скорость образования ионов равна скорости их расходования:

$$V_u = V_o \text{ или } k k_u [K] [RH] [M] = k_o [HM^+(CR)^-]. \quad (2.139)$$

Выражаем отсюда суммарную концентрацию растущих пар и подставляя в уравнение (2.137), получим:

$$V_{kn} \cong V_p = \frac{k k_u k_p [K] [RH] [M]^2}{k_o}, \quad (2.140)$$

где V_{kn} – скорость катионной полимеризации.

Обозначив константы скоростей соответствующих реакций через k' , получим объединенную константу:

$$k' = \frac{k k_u k_p}{k_o}, \quad (2.141)$$

тогда скорость радикальной полимеризации может быть представлена уравнением:

$$V_{kn} = k' [K] [RH] [M]^2. \quad (2.142)$$

Таким образом, из-за отсутствия рекомбинационного обрыва цепи скорость катионной полимеризации прямо пропорциональна концентрации катализатора, сокатализатора и квадрату концентрации мономера.

Полученное уравнение не является универсальным и в других конкретных случаях может значительно видоизменяться.

При выводе этого уравнения мы предполагали, что лимитирующей стадией является реакция (2.124). Если лимитирующей стадией будет являться (2.123), т.е. реакция образования каталитического комплекса, то V_u становится независимой от концентрации мономера, и в уравнение (2.142) концентрация мономера будет входить в первой степени, т.е. на порядок меньше.

Средняя степень полимеризации

В условиях установившегося (стационарного) процесса, когда $V_u = V_o$, средняя степень полимеризации определяется соотношением скорости роста и обрыва и выражается как:

$$\bar{n} = \frac{V_p}{V_o} = \frac{k_p [HM^+(KR)^-] [M]}{k_o [HM^+(KR)^-]} = \frac{k_p [M]}{k_o}. \quad (2.143)$$

Обозначим $k'' = \frac{k_p}{k_o}$, тогда

$$\bar{n} = k'' [M]. \quad (2.144)$$

Из этого уравнения видно, что средняя степень полимеризации, а соответственно и молекулярная масса зависят только от концентрации мономера и не зависят от концентрации катализатора, как в радикальной полимеризации.

Если учитывать реакцию передачи цепи, то в знаменатель прибавляют количество образовавшихся катионов в результате передачи, следовательно, молекулярная масса полимера уменьшается.

2. 4. 2. Анионная полимеризация

Анионная полимеризация – это процесс получения полимеров, при котором растущая цепь представляет собой отрицательно заряженную частицу (анион).

Напомним, что в анионной полимеризации заместителями при двойной связи должны быть электроноакцепторы, чтобы стабилизировать растущий анион.

Этот вид полимеризации имеет много характерных черт, общих с катионной полимеризацией, хотя обладает и рядом существенных отличий. Растущий анион, как и в случае катионной полимеризации, представляет собой не свободный ион, а ионную пару. Анионная полимеризация, как правило, быстро протекает при низких температурах (при которой анионы устойчивы). Она менее чувствительна к температуре, чем катионная. Но анионные системы весьма

чувствительны к примесям, способным разрушить активные центры (вода, спирты и др.), поэтому использование анионной полимеризации в промышленности затруднено.

Несмотря на это, по анионному механизму ведут процессы получения синтетических каучуков, полимеризацию капролактама и др. Технические трудности компенсируются высокой производительностью анионных процессов. Скорость анионной полимеризации в $10^4 \dots 10^7$ раз выше скорости радикальной полимеризации.

2. 4. 2. 1. Стадии процесса анионной полимеризации

Для инициирования анионной полимеризации используют основные катализаторы. Образовавшиеся анионы должны быть растворимы в мономере, поэтому используют – ковалентные или ионные амиды металлов MNH_2 (NH_2^-); гидриды металлов MH (H^-); алкоголяты металлов ROM (RO^-); алкилы, арилы металлов RM (R^-); гидроксиды металлов MOH (HO^-) и цианиды металлов MCN (CN^-).

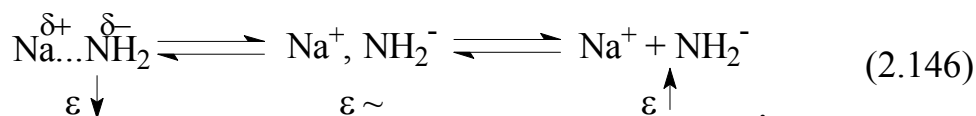
1. СТАДИЯ. Инициирование

Инициирование может осуществляться следующим образом:

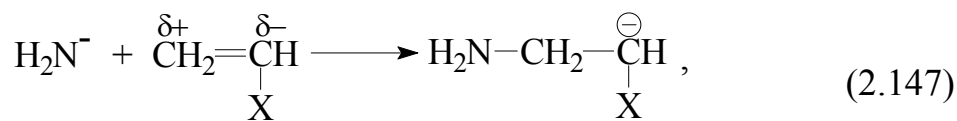
1) Взаимодействие мономера со свободными анионами:



Такой тип инициирования наблюдается при возбуждении полимеризации амидами металлов, гидридами металлов и др., которые в зависимости от полярности среды могут находиться в любой из форм уравнения (2.146):



В случае сильно полярной среды ($\varepsilon \uparrow$) молекула катализатора, существующая в виде свободных ионов, взаимодействует с мономером:

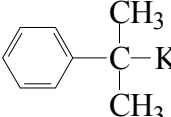


где X - электроноакцепторный заместитель .

2) Взаимодействие мономера с полярными заместителями основного характера:

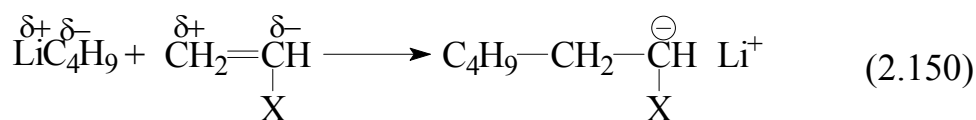


Примером таких катализаторов являются бутиллитий LiC_4H_9

фенилизопропилкалий  и др.

Процесс инициирования в данном случае включает две стадии:

- разрушение ассоциатов;
- собственно инициирование.



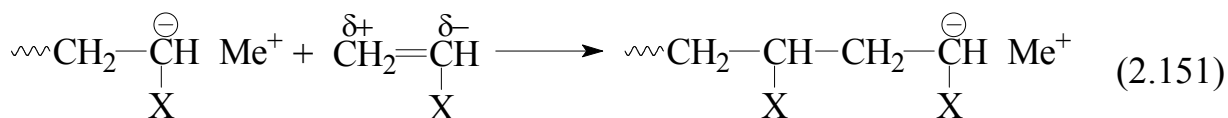
Существуют и другие виды инициирования.

Реакционная способность различных катализаторов при инициировании различается в зависимости от их основности. Такие мономеры как акрилонитрил и метилметакрилат, которые имеют сильные электроноакцепторные заместители ($-\text{CN}$, $-\text{COOR}$) могут полимеризоваться со слабоосновными катализаторами типа гидроксильных ионов и цианидов. Однако для полимеризации таких мономеров, как стирол или бутадиен-1,3, имеющих относительно слабые электроноакцепторные заместители ($-\text{C}_6\text{H}_5$, $-\text{CH}=\text{CH}_2$), требуются сильные основания, вроде амидных ионов или алкильных анионов.

2. СТАДИЯ. Рост цепи

Рост цепи при анионной полимеризации – это ряд последовательных одностадийных актов присоединения мономера к первичным иницирующим центрам. Для большинства систем эту стадию можно представить схемой, со-

гласно которой внедрение каждой молекулы мономера происходит между алкильным остатком, имеющим отрицательный заряд, и противоионом, чаще всего ионом металла (Me^+):



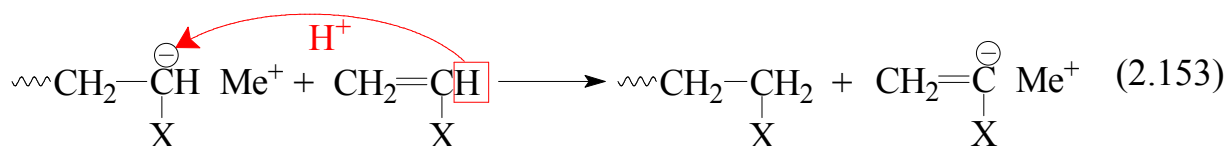
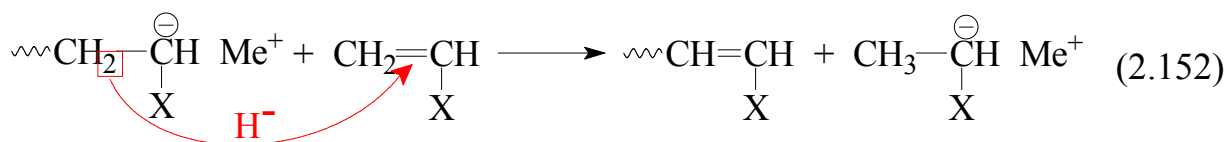
При реализации такого механизма обеспечивается строго регулярное присоединение молекул мономера по типу «голова к хвосту», поскольку поляризованная молекула мономера перед присоединением ориентируется под влиянием ионной пары.

3. СТАДИЯ. Обрыв цепи

При анионной полимеризации существует несколько механизмов дезактивации макроанионов:

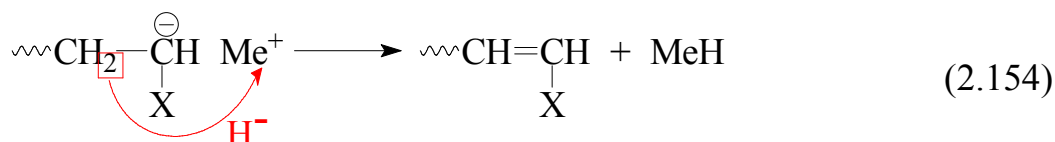
Отсутствие обрыва кинетической цепи

1) **Передача цепи на мономер.** Осуществляется перенос гидрид- иона H^- или другого аниона с конца растущей цепи на мономер (2.152) или отрыв протона H^+ от мономера растущей частицей (2.153)

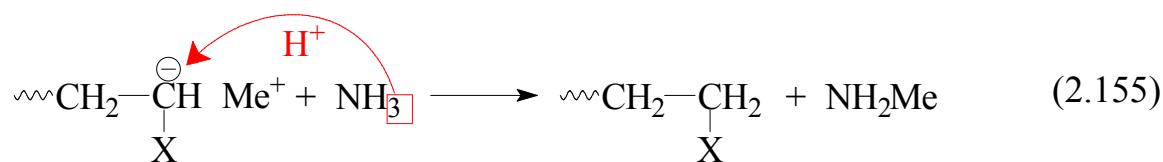


2) Передача цепи на противоион

В передаче участвует гидрид-ион α -метиленовой группы



3) **Передача цепи на растворитель.** Отрыв протона растущей цепью от растворителя протекает при использовании растворителя, способного отдавать протон (жидкий аммиак, толуол):



Передача цепи на полимер при анионной полимеризации практически не реализуется, поскольку образующиеся при этом анионы мало устойчивы; поэтому разветвленных полимеров при анионной полимеризации почти не получается.

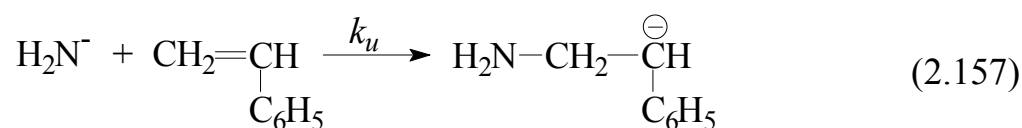
В случае анионной полимеризации отсутствуют реакции, приводящие к обрыву кинетической цепи. Такой процесс анионной полимеризации протекает с образованием «живых» полимеров (см. раздел 2.4.3).

2. 4. 2. 2. *Кинетика анионной полимеризации*

Кинетика анионной полимеризации сложна и зависит от многих факторов, главным образом от типа катализатора, среды и активности мономеров, поэтому исследована только для простейших систем.

Для вывода кинетического уравнения анионной полимеризации рассмотрим полимеризацию стирола амидом калия в жидком аммиаке. Полимеризация проводится при температуре кипения аммиака (-33°C). Это полимеризация – один из небольшого числа примеров ионной полимеризации, когда инициирование осуществляется свободными ионами ($\epsilon\uparrow$), а не ионными парами. Причиной этого является высокая диэлектрическая проницаемость и большая сольватирующая способность жидкого аммиака.

I. Инициирование происходит путем диссоциации амида калия и присоединения образующегося амидного иона к мономеру:



Скорость инициирования выражается уравнением:

$$V_u = k_u [\text{H}_2\text{N}^-] [M], \quad (2.158)$$

из уравнения (2.156) находим значение константы k :

$$k = \frac{[\text{H}_2\text{N}^-] [\text{K}^+]}{[\text{KNH}_2]}, \quad (2.159)$$

решаем его относительно концентрации $[\text{H}_2\text{N}^-]$ и подставляя в (2.158) получаем

$$V_u = \frac{k \cdot k_u [\text{KNH}_2] [M]}{[\text{K}^+]}. \quad (2.160)$$

II. Рост цепи



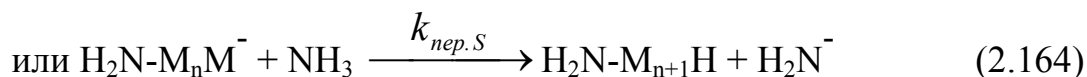
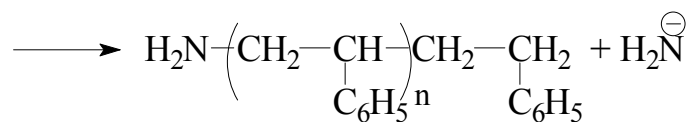
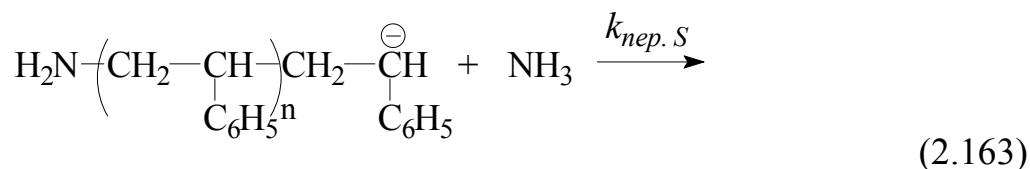
происходит со скоростью

$$V_p = k_p [R^-] [M], \quad (2.162)$$

где $[R^-]$ общая концентрация растущих анионных центров.

III. Обрыв цепи в этой системе не происходит путем перехода гидридного иона (H^-) к мономеру, о чем свидетельствует отсутствие ненасыщенности в полимере. Не реализуется также маловероятная возможность комбинирования растущего иона с ионом калия, т.е. амид калия не расходуется в ходе полимеризации.

Обрыв цепи происходит в результате передачи цепи на растворитель с регенерацией иницирующего амидного иона.



Скорость обрыва дается уравнением

$$V_{nep} = k_{nepS} [R^-] [NH_3], \quad (2.165)$$

V_{nep} – скорость обрыва цепи происходящего в результате передачи цепи на растворитель; k_{nepS} – константа скорости передачи цепи на растворитель.

Лимитирующая стадия – рост кинетической цепи (2.162), чтобы убрать концентрацию растущих анионов $[R^-]$, используем допущение квазистационарного состояния растущих частиц.

$$[R^-] = \text{const, следовательно, } V_u = V_{nep},$$

$$\frac{k \cdot k_u [KNH_2] [M]}{[K^+]} = k_{nepS} [R^-] [NH_3], \quad (2.166)$$

выражаем отсюда $[R^-]$ и подставляем (2.162):

$$V_{an} = \frac{k k_u k_p [KNH_2] [M]^2}{k_{nepS} [NH_3] [K^+]}, \quad (2.167)$$

где V_{an} – скорость анионной полимеризации.

Средняя степень полимеризации в этой системе определяется соотношением скорости роста и передачи цепи.

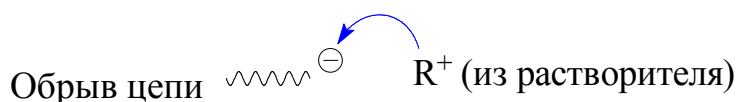
$$\bar{n} = \frac{V_p}{V_{nep}} = \frac{k_p [M]}{k_{nepS} [NH_3]}. \quad (2.168)$$

Скорость полимеризации увеличивается с понижением температуры.

Как и в катионной полимеризации, энергия активации реакции обрыва цепи больше энергии активации реакции роста, и при повышении температуры наблюдается понижение степени полимеризации, то есть молекулярная масса с увеличением температуры уменьшается.

2. 4. 3. Полимеризация, протекающая без обрыва цепи

Часто ионная полимеризация протекает в условиях, когда отсутствуют реакции обрыва и рост цепи происходит до полного исчерпания мономера.



Если перенос протона (или другой положительной частицы) от растворителя не имеет места, то такие полимерные анионы называются «живыми полимерами». «Живые полимеры» образуются при использовании растворителей (например, тетрагидрофуран, 1,2-диметоксиэтан, диоксан), неспособных обрывать растущий ион в результате передачи цепи.

Добавка к «живым полимерам» по прошествии длительного времени новой порции мономера вызывает дальнейший рост цепи.

Такие полимеры используются для получения блок-сополимеров (ААА-АБББББАААААББББ).

Известно, что для «живых» гетероцепных полимеров имеет место равновесие:



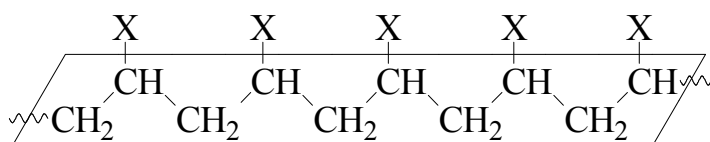
которое сдвигается в сторону деполимеризации с ростом температуры.

2. 4. 4. Ионно-координационная полимеризация

Ионно-координационной полимеризацией (ИКП) называют каталитический процесс образования макромолекул, в котором стадии разрыва двойной связи в мономере предшествует возникновение координационного комплекса между ним и активным центром.

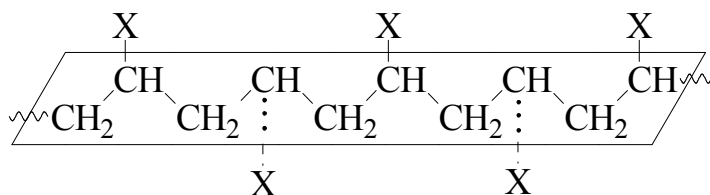
Характер и структура комплекса зависят от типа катализатора и строения мономера. Комплексообразование мономер – катализатор обуславливает возможность синтеза стереорегулярных полимеров из широкого круга мономеров.

У стереорегулярных полимеров мономерные звенья и функциональные группы расположены в определенном порядке не только на плоскости, но и в пространстве. Для монозамещенных мономеров винилового ряда возможны два вида стереорегулярных структур, которые образуются при ионно-координационной полимеризации – это изотактическая (схема 11) и синдиотактическая (схема 12) стереорегулярная конфигурация цепей.



Заместитель X расположен по одну сторону условной плоскости цепи и строго регулярно чередуется в одной пространственной направленности.

Схема 11



Заместитель X расположен регулярно в одной пространственной направленности, но чередуется по одну и другую сторону условной плоскости цепи.

Схема 12

В обоих случаях соблюдается принцип построения цепей «голова к хвосту», при этом везде одинаковы пространственное положение заместителей X и стереохимическая конфигурация третичных атомов углерода.

Регулярность влияет на свойства полимеров, в частности на его плотность (табл. 2.8).

Влияние структуры на плотность полимеров

Полимер	Плотность полимера, г/см ³	
	Атактический	Изотактический
Полистирол	1,05	1,08
Полиметилметакрилат	0,8	0,92

Плотность регулярных полимеров выше, поэтому для регулярных полимеров наблюдается более плотная упаковка структурных элементов полимера, более высокая механическая прочность, способность к кристаллизации, более высокая температура плавления, т.е. улучшаются физико-химические и физико-механические свойства полимера.

Катализаторы, вызывающие стереорегулирование в процессе присоединения мономерных звеньев, называют *стереоспецифическими*.

В качестве катализаторов наибольшее распространение получили комплексные соединения трех типов:

а) соединения Циглера – Натта (открытые в 1954 г. и названные по имени их открывателей), образующиеся при взаимодействии алкилов металлов I и III групп периодической системы Д.И. Менделеева с галагенидами переходных металлов IV ... VIII групп, в частности, катализатором является комплекс триэтилалюминия и хлориды титана: $TiCl_4 \cdot TiCl_3 \cdot Al(C_2H_5)_3$;

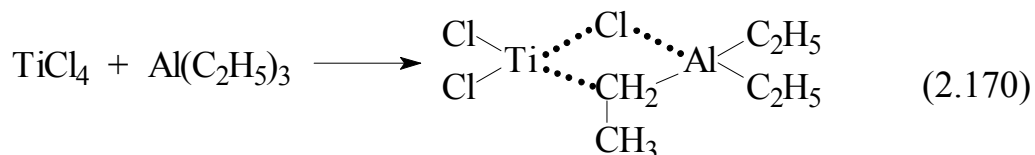
б) алфиновые катализаторы – это сложные комплексы, образующиеся в результате последовательных реакций хлористого алкила с натрием и спиртами;

в) оксидно-металлические (оксиды молибдена, хрома).

Рассмотрим механизм действия наиболее широко промышленно применяемого комплекса, образующегося при взаимодействии тетрахлорида титана с триэтилалюминием.

При таком взаимодействии протекает ряд химических реакций, в результате которых происходит алкилирование соединения переходного металла и его

восстановление до $TiCl_3$. Образуется четырехчленный комплекс следующего строения:



Молекула этилена или одного из его производных координируется у атома Ti с образованием π -комплекса и поляризацией этой молекулы:

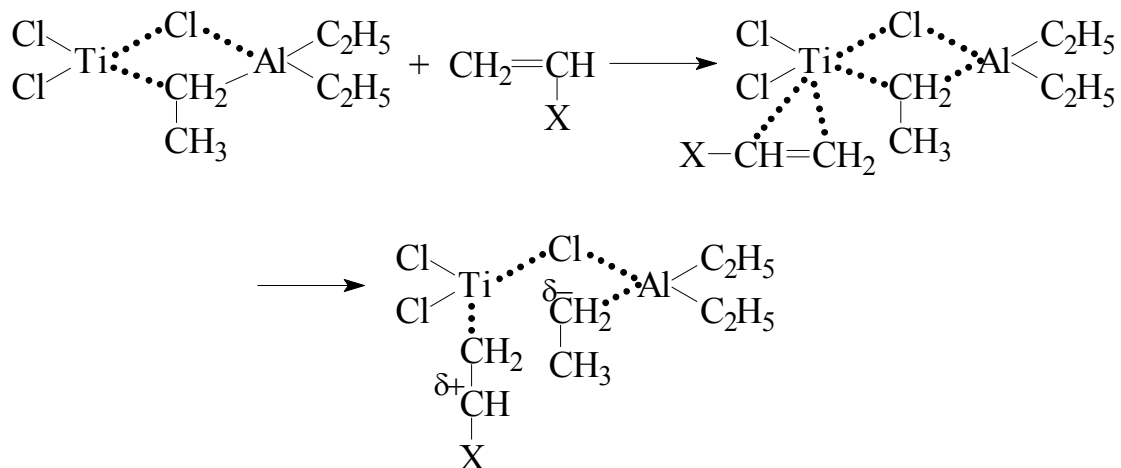


Схема 13

После разделения зарядов одна из связей в комплексе разрушается, и в структуру каталитического комплекса входит молекула мономера с образованием нового, шестичленного цикла в комплексе катализатора с последующей его перестройкой снова в четырехчленный цикл:

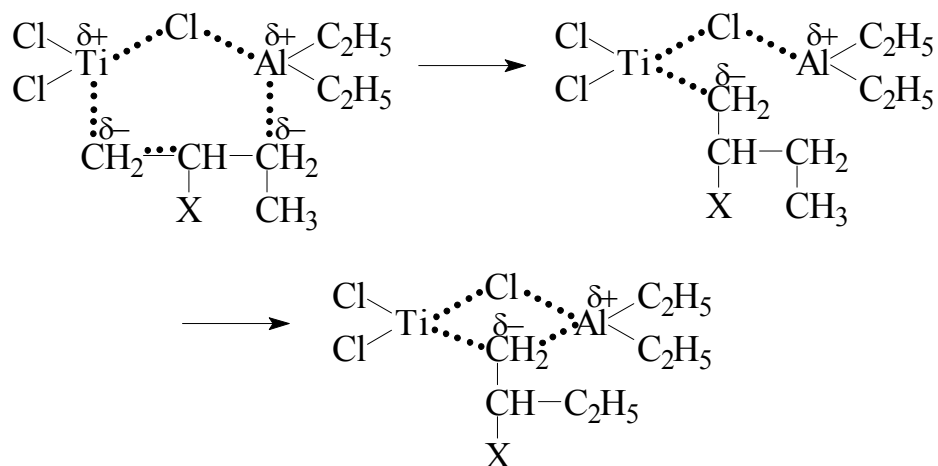


Схема 14

Далее генерируется катализаторный комплекс исходной структуры, в поле притяжения которого находится первое мономерное звено. Внедрение каждого следующего мономерного звена происходит через стадию образования перегруппированного π -комплекса, и растущая цепь полимера как бы отодвигается от катализатора:

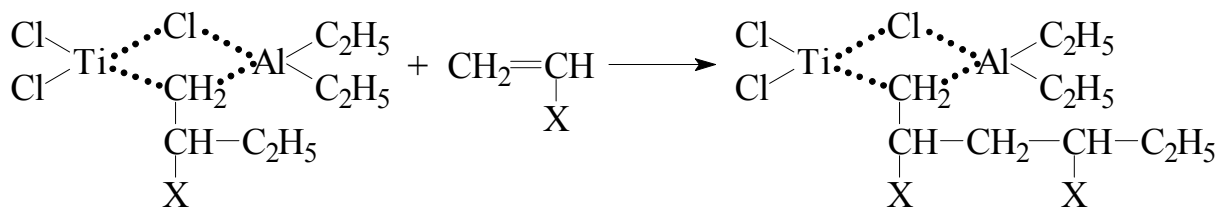


Схема 15

Причина образования стереорегулярного полимера заключается в том, что реакционная полость на поверхности каталитического комплекса накладывает жесткие пространственные ограничения на расположение молекулы мономера, так что заместитель ее будет расположен строго определенным образом.

Иначе говоря, в процессе координирования мономер проходит соответствующую подготовку к полимеризации (рис. 2. 6). Здесь катализатор сравнен с матрицей, которая связывает исходные мономеры только в строго определенном порядке. Образованию координационного комплекса предшествует направленная адсорбция, вследствие чего все боковые группы молекулы мономера получают соответственно ориентированными в пространстве.

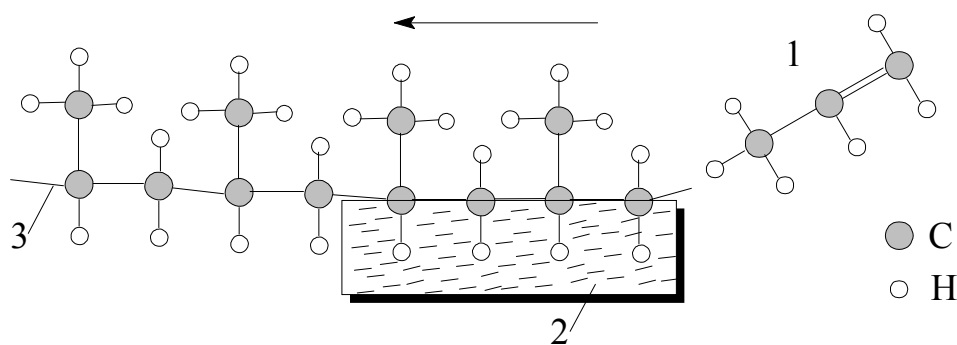


Рис. 2.6. Схема образования стереорегулярного полипропилена на катализаторе Циглера-Натта:

1 – пропилен; 2 – катализатор; 3 – полипропилен

Полученные стереорегулярные полимеры обладают высокой температурой плавления и плохой растворимостью, высокой химической стойкостью. Наибольшее применение находят при производстве пластмасс и волокон.

Рассмотрев механизм ионной и координационно-ионной полимеризации, можно отметить следующие основные отличия ионных процессов от радикальных:

1. В отличие от гомолитической радикальной полимеризации общей чертой ионных процессов полимеризации является гетеролитический характер актов превращения молекул мономера в составные повторяющиеся звенья полимерных молекул.

2. Скорость ионной полимеризации и строение образующихся макромолекул зависят от природы реакционной среды – ее полярности и сольватирующей способности. Для одной и той же системы мономер – катализатор в разных растворителях могут наблюдаться различные кинетические закономерности. В случае радикальной полимеризации природа растворителя практически не влияет на характер кинетических уравнений и может оказывать влияние только на молекулярную массу вследствие возможного участия растворителя в реакции передачи или обрыва цепи.

3. Специфика механизма и роль реакций кинетического обрыва цепи. При гомогенной радикальной полимеризации обрыв цепи – это бимолекулярное взаимодействие двух макрорадикалов. В ионной полимеризации реакции обрыва, как правило, являются мономолекулярными, а могут вообще отсутствовать (безобрывная полимеризация с образованием «живых полимеров»).

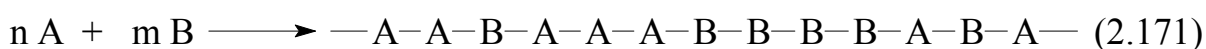
4. Возможность более тонкого регулирования при ионной полимеризации размеров и структуры макромолекул. Так, при использовании ионных катализаторов удастся синтезировать полимеры с заданной молекулярной массой и сравнительно узким молекулярно-массовым распределением (ММР), а также стереорегулярные полимеры, которые при радикальной полимеризации вообще не образуются.

5. В зависимости от природы среды и реагирующих мономеров ионные процессы полимеризации соответствуют различным кинетическим схемам, справедливым для строго определенных условий.

2. 5. Сополимеризация

Сополимеризация – процесс совместной полимеризации двух или более мономеров. Получаемые при этом ВМС называются *сополимерами*.

В общем виде сополимеризацию двух мономеров можно представить схемой:



Макромолекулы сополимеров состоят из элементарных звеньев всех мономеров, присутствующих в исходной реакционной смеси. Каждый сомономер придает сополимеру, в состав которого он входит, свои свойства, при этом свойства сополимера не являются простой суммой свойств отдельных гомополимеров. Так, содержание небольшого количества стирола в цепях поливинилацетата повышает температуру стеклования последнего, устраняет свойство хладотекучести и увеличивает его поверхностную твердость.

Возможности сополимеризации можно проиллюстрировать еще одним простым и наглядным примером. Известно, что резиновый клей является раствором каучука в бензине или другом углеводороде. В то же время резиновые шланги используют в автомобилях для подачи бензина без видимых последствий для них. В последнем случае применяется не просто каучук – полимер диена, а его сополимер с акрилонитрилом – одним из наиболее полярных мономеров. В результате каучук, содержащий 15 ... 20% полярных звеньев в цепи, перестает растворяться и набухать в бензине, сохраняя при этом свое наиболее ценное свойство – эластичность.

Следовательно, получение сополимеров решает две задачи:

- устранение недостатков гомополимеров;
- придание сополимеру достоинств одного из гомополимеров.

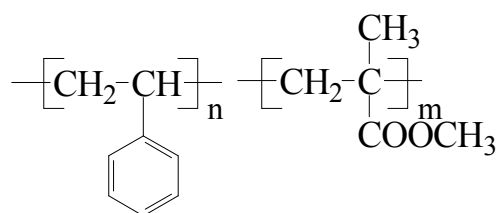
Таким образом, сополимеризация является наиболее доступным и эффективным методом модификации полимеров.

Кроме того, сополимеризация расширяет ассортимент способных к сополимеризации мономеров, так как некоторые из них самостоятельно плохо полимеризуются (например, малеиновый ангидрид); они проявляют должную активность только при сополимеризации с другими мономерами. Бывает и так, что два гомополимеризующихся мономера не вступают в реакцию сополимеризации (стирол с винилацетатом), но в присутствии третьего (метилметакрилата) хорошо сополимеризуются.

2. 5. 1. Типы и номенклатура сополимеров

Исходя из количества типов мономерных звеньев, сополимеры разделяются на *двойные* и *тройные* или терполимеры. Около 90% общего производства сополимеров приходится на двойные сополимеры, речь о которых и будет идти далее. Многокомпонентные сополимеры производятся редко.

Название сополимера образуют обычно из названий его мономеров. За основу номенклатуры принят систематический принцип, отражающий происхождение сополимера. Название складывается из приставки поли- и названия исходных мономеров, между которыми стоит соединительное слово, означающее тип сополимера.

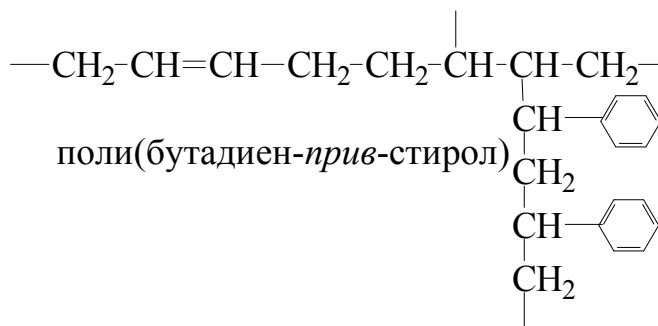
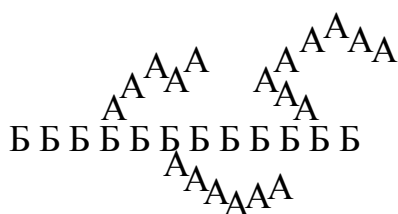


1. Неустановленный тип сополимера: поли(стирол-co-метилметакрилат)
2. Статистические сополимеры AAABABBVAVBAAABA, у которых взаимное расположение мономерных остатков А и В носит случайный характер и эти остатки размещены вдоль цепи беспорядочно, согласно законам статистики – стат-, именно они составляют основу промышленного производства сополимеров.

3. Чередующиеся сополимеры АВАВАВАВАВАВАВ, в них наблюдается строгое чередование звеньев мономеров в цепи макромолекулы – чер-.

4. Блок-сополимеры АААААВВВВВВВААААА, сополимеры, в которых звенья каждого типа образуют достаточно длинные непрерывные последовательности (характеризующиеся линейным расположением полимерных блоков каждого сомономера), сменяющие друг друга в пределах макромолекулы – блок-.

5. Привитые сополимеры, к внутренним (неконцевым) звеньям макромолекулы одного химического строения могут быть присоединены одна или несколько цепей другого строения (т.е. образуется разветвленная макромолекула) – прив-.



В зависимости от природы мономеров, типа иницирующей системы возможно проведение сополимеризации по радикальному и ионному механизмам. Статистические и привитые сополимеры наиболее просто можно получить методом радикальной полимеризации. Блок-сополимеры получают в промышленности методом анионной полимеризации, а чередующиеся сополимеры – лишь методами так называемой комплексно-радикальной сополимеризации.

Процесс может быть осуществлен в массе мономеров, эмульсии, суспензии и растворителе.

При получении сополимеров из смеси двух или более мономеров главная сложность заключается в том, что реакционная способность мономеров в гомополимеризации и сополимеризации различна.

2. 5. 2. Уравнение состава сополимера

Как и при реакции гомополимеризации, при совместной полимеризации нескольких мономеров возможны следующие элементарные акты реакции: инициирование, рост цепи, обрыв цепи, различные реакции передачи цепи. При этом все стадии осложнены присутствием в реакционной смеси нескольких компонентов, вероятность взаимодействия между которыми определяется соотношением их активностей, что влияет на кинетику процесса, состав и свойства получаемого сополимера.

Первоначальное взаимодействие свободных радикалов R^* , образующихся при разложении инициатора, с мономерами обоих типов (M_1 и M_2) приводит к образованию активных центров двух различных типов:



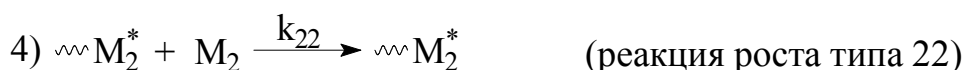
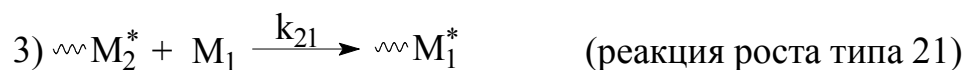
где $R^* = R^\bullet$ (радикал), R^{\oplus} (карбокатион), R^{\ominus} (карбоанион)



II. На стадии роста закладывается состав полимерной цепи. Молекулы мономеров M_1 и M_2 присоединяются к тому или другому активному центру.

Предполагается, что реакционная способность растущих цепей зависит только от природы концевой звена, несущего активный центр, и не зависит от числа и типа более удаленных частей макромолекулы.

Тогда рост цепи всегда протекает на активных центрах типа $\sim M_1^*$ и $\sim M_2^*$ и описывается схемой из следующих четырех типов реакций роста:



Принято при обозначении константы скорости роста цепи при сополимеризации применять индекс из двух цифр, первая из которых соответствует типу активной (растущей) частицы, а вторая – типу мономера.

В соответствии с этим различные реакции роста цепи при сополимеризации могут быть выражены следующим образом:

$$V_{11} = k_{11} [M_1^*] [M_1], \quad (2.175)$$

$$V_{12} = k_{12} [M_1^*] [M_2], \quad (2.176)$$

$$V_{21} = k_{21} [M_2^*] [M_1], \quad (2.177)$$

$$V_{22} = k_{22} [M_2^*] [M_2], \quad (2.178)$$

где V – скорости элементарных реакций сополимеризации, выраженные через закон действия масс; $[M_1^*]$ и $[M_2^*]$ – концентрации растущих цепей, оканчивающихся активными звеньями M_1 и M_2 на конце; $[M_1]$, $[M_2]$ – концентрации мономеров.

Приведенные четыре элементарные реакции роста цепи являются основными, при которых происходит расходование мономеров M_1 и M_2 . Очевидно, что при сополимеризации, так же как и при гомополимеризации, участие мономеров в реакциях инициирования и обрыва цепи мало и им можно пренебречь.

Изменение концентраций мономеров M_1 и M_2 в процессе роста цепи при сополимеризации (или скорость расходования мономеров) определяется в соответствии со следующими уравнениями:

$$-\frac{d[M_1]}{d\tau} = k_{11} [M_1^*] [M_1] + k_{21} [M_2^*] [M_1], \quad (2.179)$$

$$-\frac{d[M_2]}{d\tau} = k_{12} [M_1^*] [M_2] + k_{22} [M_2^*] [M_2], \quad (2.180)$$

где $[M_1]$, $[M_2]$, $[M_1^*]$ и $[M_2^*]$ – концентрации соответствующих компонентов реакции.

Разделив эти уравнения одно на другое, получаем отношение скоростей перехода мономеров в сополимер или относительную скорость расхода мономера M_1 по мономеру M_2 .

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{k_{11}[M_1^*][M_1] + k_{21}[M_2^*][M_1]}{k_{12}[M_1^*][M_2] + k_{22}[M_2^*][M_2]}. \quad (2.181)$$

С целью исключения из этого уравнения неизвестных значений концентрации растущих макрочастиц $[M_i^*]$ можно сделать допущение о стационарном состоянии системы. В стационарном состоянии концентрации $[M_1^*]$ и $[M_2^*]$ будут постоянны, поскольку в результате многократного взаимного превращения установится равновесие. Следовательно, скорости роста цепей макромолекул типа 12 и типа 21 в результате их многократного повторения тоже сравниваются:

$$k_{12}[M_1^*][M_2] = k_{21}[M_2^*][M_1]. \quad (2.182)$$

Решив уравнение (2.182) относительно $[M_2^*]$ и подставив значение $[M_2^*]$ в уравнение (2.181), числитель и знаменатель правой части преобразованного уравнения умножив на $\frac{[M_1]}{k_{12}}$, получим уравнение дифференциального состава сополимера:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1] \frac{k_{11}}{k_{12}} [M_1] + [M_2]}{[M_2] \frac{k_{22}}{k_{21}} [M_2] + [M_1]}. \quad (2.183)$$

Поскольку $d[M_1]$ и $d[M_2]$ представляют собой количество мономеров M_1 и M_2 , вступивших в сополимеризацию в данный момент времени τ , можно считать, что отношение этих величин характеризует некий «мгновенный» состав сополимера, т. е. дифференциальный состав бесконечно малого количества сополимера ($d[M_1] + d[M_2]$). Если обозначить символами m_1 и m_2 содержание мономерных звеньев первого и второго типов в сополимере (молярные концен-

трации соответствующих элементарных звеньев в составе сополимера) соответственно, то $d[M_1] / d[M_2] = m_1 / m_2$.

Отношение констант обозначаются как $k_{11}/k_{12} = r_1$ и $k_{22}/k_{21} = r_2$.

Величины r_1 и r_2 называются относительными активностями мономеров M_1 и M_2 , или константами сополимеризации. Они показывают соотношение константы скорости реакции присоединения активной частицей «своего» и «чужого» мономера.

Тогда уравнение состава сополимера выразится следующим образом:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \frac{r_1[M_1] + [M_2]}{r_2[M_2] + [M_1]} \quad (2.184)$$

Уравнение (2.184) – *дифференциальное уравнение состава сополимера*, получившее также название уравнения Майо – Льюиса, связывает состав сополимера с составом исходной мономерной смеси. Оно справедливо только для состава сополимера, полученного в начальной стадии сополимеризации, когда выполняется условие стационарности.

Из уравнения (2.184) следует, что химический состав получаемого сополимера зависит исключительно от концентрации мономеров и их констант сополимеризации. Если степени превращения мономеров являются высокими и происходит заметное изменение концентрации сополимера, то начальные концентрации мономеров $[M_1^0]$ и $[M_2^0]$ отличаются от концентрации непрореагировавших мономеров $[M_1]$ и $[M_2]$ в определенный момент.

Для этого случая Майо и Льюис предложили *интегральное уравнение состава сополимера*.

Часто вместо концентраций используют соответствующие им мольные доли.

Представим мольные доли мономеров M_1 и M_2 в мономерной смеси соответствующими уравнениями:

$$f_1 = \frac{[M_1]}{[M_1] + [M_2]}, \quad f_2 = \frac{[M_2]}{[M_1] + [M_2]} \quad (2.185)$$

В бинарной смеси мольная доля равна единице: $f_1 + f_2 = 1$.

Аналогично можно выразить мольную долю элементарных звеньев первого мономера в составе сополимера $F_1 = \frac{m_1}{m_1 + m_2}$.

В новых обозначениях уравнение состава сополимера (2.184) будет иметь следующий вид:

$$F_1 = \frac{r_1 f_1^2 + f_1 f_2}{r_1 f_1^2 + 2f_1 f_2 + r_2 f_2^2}. \quad (2.186)$$

Это уравнение состава для первого компонента, для второго компонента уравнение состава выразится, как $F_2 = 1 - F_1$.

При известных константах сополимеризации r_1 и r_2 и известном составе мономерной смеси можно выразить состав сополимера в мольных долях.

Главный вопрос, возникающий при изучении сополимеризации, – зависимость состава образующегося сополимера от состава смеси мономеров и условий проведения процесса. Решение его возможно путем анализа уравнений состава сополимера.

2. 5. 3. Анализ уравнения состава

Из уравнения состава следует, что состав сополимера, как правило, отличается от состава мономерной смеси. Характер зависимости определяется абсолютными значениями констант сополимеризации и соотношением между ними.

Количественные значения r_1 и r_2 являются важнейшими характеристиками сополимеризации и определяют состав и структуру получающегося сополимера. Они зависят от *свойств мономеров, от типа инициирования и от способа проведения сополимеризации.*

Зависимость состава сополимера от состава и свойств мономерной смеси, выраженная в мольных долях или процентах, называется **кривой состава сополимера.**

Как следует из данных, представленных на рис. 2.7, характер этих кривых определяется значениями констант сополимеризации. В зависимости от соотношения констант сополимеризации могут проявляться три предельных случая:

1 случай: идеальная сополимеризация, когда одинаковая способность активных частиц M_1^* и M_2^* (с одинаковой скоростью) присоединять оба мономера M_1 и M_2 .

Активность определяется константами присоединения:

$$M_1^* \begin{matrix} M_1 \\ M_2 \end{matrix} \quad k_{11}/k_{12} \quad M_2^* \begin{matrix} M_1 \\ M_2 \end{matrix} \quad k_{21}/k_{22}$$

Условия идеальной сополимеризации $r_1 \cdot r_2 = 1$, $k_{11}/k_{12} = k_{21}/k_{22}$ мономерные звенья в сополимере будут располагаться по закону случая. Здесь нет предпочтения ни одному активному центру со стороны обоих мономеров.

Уравнение состава для идеальной сополимеризации:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{r_1 [M_1]}{[M_2]} \quad (2.187)$$

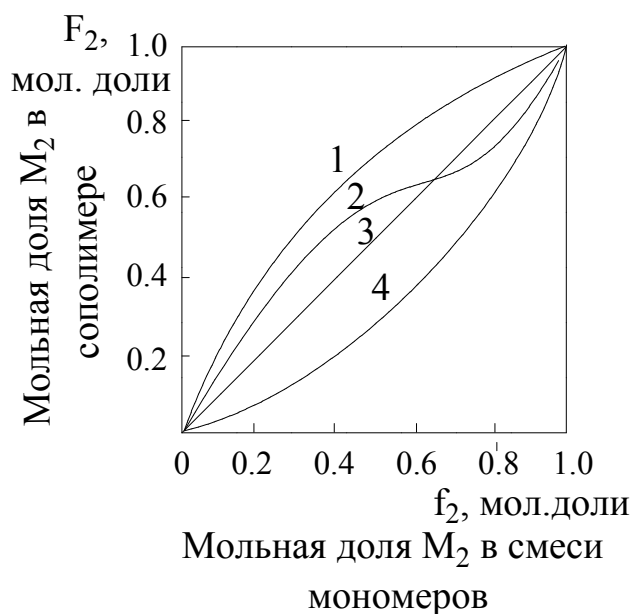


Рис. 2.7. Зависимость состава сополимера от состава исходной мономерной смеси при различных значениях констант сополимеризации:

1 – $r_1 < 1, r_2 > 1$; **2** – $r_1 < 1, r_2 < 1$;
3 – $r_1 = r_2 = 1$; **4** – $r_1 > 1, r_2 < 1$

2) $r_1 < 1, r_2 > 1$. Реакционная способность мономера M_2 по отношению к активным частицам M_1^* и M_2^* выше, чем M_1 .

В этом случае равенство $k_{11}/k_{12} = k_{21}/k_{22}$ указывает, что константы скоростей присоединения первого из мономеров к обоим активным центрам в одинаковое число раз больше (или меньше) констант скоростей присоединения второго мономера к этим же активным центрам.

Когда это условие $r_1 \cdot r_2 = 1$ наблюдается:

1) $r_1 = 1, r_2 = 1$. В этом случае состав сополимера абсолютно идентичен составу мономерной смеси – «азеотропный» состав (рис. 2.7, прямая 3).

При любом составе мономерной смеси сополимер богаче вторым компонентом, чем исходная смесь (рис. 2.7, кривая 1).

3) $r_1 > 1$, $r_2 < 1$. Обе активные частицы M_1^* и M_2^* , легче присоединяют мономер M_1 , чем M_2 .

Этот случай «симметричен» предыдущему случаю, и сополимер при всех составах исходной мономерной смеси обогащен первым компонентом (рис. 2.7, кривая 4).

В идеальной системе, где $r_1 > 1$, $r_2 < 1$ (или наоборот), азеотроп не образуется.

Идеальная сополимеризация в основном характерна для ионной сополимеризации.

2 случай: чередующаяся сополимеризация (альтернантная)

-А-Б-А-Б-А-Б-

При этом ни один из активных центров не способен присоединять «свой» мономер ($k_{11} \cong 0$, $k_{22} \cong 0$, следовательно $r_1 = r_2 \approx 0$, т.е. $r_1 < 1$, $r_2 < 1$, $r_1 \cdot r_2 \ll 1$). При любом составе исходной смеси состав сополимера всегда является эквимолекулярным со строгим чередованием звеньев каждого типа. Наблюдается близкое соответствие состава сополимера и состава исходной смеси мономеров, а в одной точке составов они в точности совпадают. Эта точка соответствует условию азеотропной смеси (рис. 2.7, кривая 2). При этом наблюдается тенденция к правильному чередованию мономерных звеньев, причем оно тем регулярнее, чем меньше значение констант сополимеризации.

$$k_{11} = 0, r_1 = 0 \quad k_{22} = 0, r_2 = 0 \quad \text{тогда}$$

уравнение состава:

$$m_1/m_2 = 1 \quad (2.188)$$

3 случай: блочная сополимеризация -А-А-А-Б-Б-Б-А-А-

Оба полимерных радикала с большей скоростью присоединяются к «своим» мономерным молекулам, чем к «чужим».

В этом случае $r_1 = r_2 > 1$ или $r_1 > 1$, $r_2 > 1$.

Когда $r_1 \gg 1$, а $r_2 \ll 1$, образуются гомополимеры, а не сополимер. В реальных системах константы сополимеризации не должны сильно отличаться.

В настоящее время определены константы сополимеризации для многих пар мономеров. Некоторые примеры значений констант сополимеризации представлены в табл. 2. 9.

Таблица 2. 9

Значения констант сополимеризации для некоторых пар мономеров

M_1	M_2	$r_1 = k_{11}/k_{12}$	$r_2 = k_{22}/k_{21}$	$r_1 \cdot r_2^*$	Примечание
Стирол	Бутадиен-1,3	0,78	1,39	1,08	Идеальная система
Стирол	Метилметакрилат	0,52	0,46	0,24	Может быть азеотропный состав
Малеиновый ангидрид	Изопропенацетат	0,002	0,0032	0,00006	Чередующаяся система
Стирол	Винилацетат	55	0,01	–	Сополимер не образуется

* – произведение констант сополимеризации $r_1 \cdot r_2$ является важной характеристикой процесса сополимеризации, так как позволяет сравнить между собой разные сополимеризующиеся системы по их относительной активности.

Константы сополимеризации (r_1 и r_2) также зависят от типа инициирования.

В случаях свободнорадикальной сополимеризации значения констант сополимеризации определяются практически целиком реакционной способностью мономеров и не зависят от типа иницирующей системы. Если же сополимеризация осуществляется по ионному механизму, то тип каталитической системы, полярность среды существенно влияют на значения констант сополимеризации, а следовательно, на состав, структуру и свойства образующегося сополимера. Это иллюстрируется рис. 2.8, на котором представлена зависимость состава сополимера от состава мономерной смеси при сополимеризации стирола с метил-

метакрилатом, которые способны сополимеризоваться по трем различным механизмам:

- 1) радикальная сополимеризация в присутствии инициатора (пероксид бензоила);
- 2) катионная сополимеризация (катализатор – тетрахлорид олова SnCl_4 и сокатализатор HCl);
- 3) анионная сополимеризация (катализатор – амид натрия NaNH_2).



Рис. 2.8. Зависимость состава сополимера от состава исходной смеси мономеров при сополимеризации стирола с метилметакрилатом различными способами:

1 – катионная; 2 – свободнорадикальная; 3 – анионная

звеньями, следовательно, он более реакционноспособен в реакциях анионной сополимеризации ($r_1 < 1, r_2 > 1$).

Таким образом в зависимости от типа сополимеризации (радикальная, катионная или анионная) из одного и того же состава исходной смеси мономеров – метилметакрилата и стирола – получится сополимер близкого состава (свободнорадикальная сополимеризация), с бóльшим содержанием стирола (катионная сополимеризация) или с бóльшим содержанием метилметакрилата (анионная сополимеризация).

Кривая 1. Состав сополимера обогащен стирольными звеньями во всей области составов смеси мономеров. Следовательно, он более реакционноспособен в случае катионной сополимеризации ($r_1 > 1, r_2 < 1$).

Кривая 2. Состав сополимера примерно соответствует составу сомономерной смеси. Реакционная способность мономеров – близкая ($r_1 < 1$ и $r_2 < 1$) $r_1 = 0.52$ и $r_2 = 0.46$, образуется статистический сополимер.

Кривая 3. Состав сополимера обогащен метилметакрилатными

Изучение зависимости состава сополимера от природы катализатора дает полезные сведения о механизме реакции.

Реакционная способность мономеров (константы сополимеризации) при сополимеризации зависит и от метода проведения реакции. Так, при блочной и эмульсионной сополимеризации константы сополимеризации имеют следующие значения:

Таблица 2. 10

Влияние способа проведения процесса на константы сополимеризации

Реакционная система	Способ производства	Константы сополимеризации	
		r_1	r_2
Хлоропрен – метил- метакрилат	Блочная	6.1	0.08
	Эмульсионная	3.9	0.18
Винилацетат – мети- лакрилат	Блочная	0.1	9.0
	Эмульсионная	0.5	3.0

Ввиду большого значения констант сополимеризации, позволяющих установить состав и строение сополимера, механизм полимеризации, реакционные способности мономеров, был разработан ряд экспериментальных методов их определения.

2. 5. 4. Определение констант сополимеризации

2. 5. 4. 1. Экспериментальные методы

Для заданной пары мономеров определение констант сополимеризации сводится к следующему: необходимо провести сополимеризацию смесей мономеров M_1 и M_2 с разным рецептурным составом, например:

- 1) $[M_1] : [M_2] = 3 : 1$;
- 2) $[M_1] : [M_2] = 1 : 1$;
- 3) $[M_1] : [M_2] = 1 : 3$.

У полученных сополимеров определяется содержание элементарных звеньев m_1, m_2 при низких степенях превращения (обычно менее 10%, чтобы исключить эффект изменения состава реакционной смеси по ходу реакции).

Константы сополимеризации r_1 и r_2 определяются обработкой экспериментальных данных различными способами.

Метод Майо – Льюиса, или метод пересекающихся прямых

В данном случае преобразовывается дифференциальное уравнение (2.184) относительно r_2 :

$$r_2 = \frac{[M_1]}{[M_2]} \left[\frac{m_2}{m_1} \left(\frac{[M_1]}{[M_2]} r_1 + 1 \right) - 1 \right]. \quad (2.189)$$

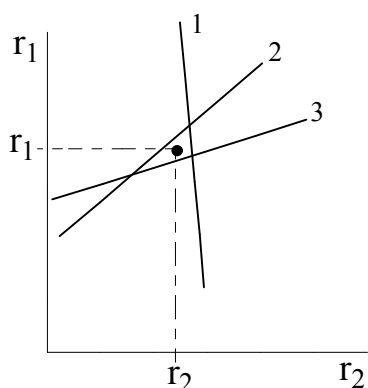


Рис. 2.9. Пример определения констант сополимеризации r_1 и r_2 по методу Майо-Льюиса

Полученные для каждой пары экспериментальные значения M_1, M_2 и m_1, m_2 подставляются в (2.189), задаваясь произвольными значениями r_1 рассчитывают r_2 и строят для каждого из проведенных экспериментов соответствующие прямые в системе координат $r_1 - r_2$ (рис. 2.9).

Как правило, прямые не пересекаются в одной точке, а очерчивают некоторую площадку, величина которой является мерой допущенных ошибок при эксперименте. У полученного треугольника находят центр тяжести: ордината этой точки – r_1 , абсцисса – r_2 .

Метод Файнмана – Росса

В качестве экспериментальных данных в этом методе используется отношение мольных концентраций мономеров в исходной смеси $[M_1]/[M_2] = M$ и отношение мольных концентраций в сополимере при малых степенях превращения $[m_1]/[m_2] = P$.

После преобразований дифференциального уравнения состава (2.184) получаются следующие выражения:

$$\frac{M}{P}(P-1) = r_1 \frac{M^2}{P} - r_2 \quad \text{или} \quad y = r_1 x - r_2, \quad (2.190)$$

где $y = \frac{M}{P}(P-1)$; $x = \frac{M^2}{P}$.

Для расчета можно воспользоваться данными эксперимента, полученными как описано ранее.

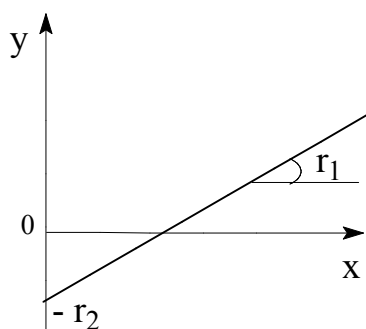


Рис. 2.10. Пример определения констант сополимеризации r_1 и r_2 по методу Файнмана-Росса

Графическое решение этого уравнения дает одну прямую линию, пересечение которой с осью ординат дает значение r_2 , а тангенс угла наклона этой прямой дает r_1 (рис. 2.10). Разброс точек около прямой – мера ошибок при определении r_1 и r_2 .

Этот метод также применим только при небольших степенях превращения (4 ... 10%), когда можно принять исходное соотношение мономеров неизменным, что является основным недостатком этих методов.

Более точные значения r_1 и r_2 могут быть рассчитаны по уравнению, полученному после элементарного интегрирования уравнения состава сополимера.

2. 5. 4. 2. Теоретический метод

Теоретически константы сополимеризации рассчитывают по схеме Альфрея-Прайса («схема Q-e»).

Алфрей и Прайс предложили полуэмпирический подход к определению констант сополимеризации различных мономеров.

Данная схема разработана только для радикальной сополимеризации.

Предполагают, что каждый участник реакции (мономер и радикал на его основе) характеризуется двумя параметрами: общей активностью и полярностью.

М	Q	e	Q, P – величины, представляющие собой меру общей реакционной способности мономера и его радикала; e – характеризует полярные свойства радикалов и мономеров (при этом считают, что мономер и соответствующий ему радикал имеют одно и то же значение) – это расчетные значения, представленные в табл. 2.11.
М'	P	e	

Исходя из этого можно записать скорость присоединения:

$$k_{11} = P_1 Q_1 \exp(-e_1^2); \quad (2.191)$$

$$k_{12} = P_1 Q_2 \exp(-e_1 e_2); \quad (2.192)$$

$$k_{22} = P_2 Q_2 \exp(-e_2^2); \quad (2.193)$$

$$k_{21} = P_2 Q_1 \exp(-e_1 e_2). \quad (2.194)$$

Тогда, константы скорости полимеризации

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} = \frac{Q_1}{Q_2} \exp[-e_1(e_1 - e_2)]; \quad (2.195)$$

$$r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}} = \frac{Q_2}{Q_1} \exp[-e_2(e_2 - e_1)]. \quad (2.196)$$

Значения Q и e рассчитаны для большого числа мономеров, при использовании в качестве эталона стирола, для которого приняли $Q = 1$ и $e = -0,8$. Выбор стирола стандартным мономером обусловлен тем, что он сополимеризуется с большинством мономеров.

В таблице 2.11 представлены некоторые значения параметров Q и e для различных мономеров. Зная их, можно рассчитать значения констант сополимеризации по уравнениям (2.195), (2.196) и получить исходные ориентировочные данные об ожидаемом составе сополимера без предварительного сополимеризационного эксперимента.

Таблица 2.11

Параметры Q и e Альфрея и Прайса

Мономер	Q	e	Мономер	Q	e
Стирол (стандарт)	1,0	-0,80	Винилхлорид	0,044	0,20
α -Метилстирол	0,98	-1,27	Винилиденхлорид	0,22	0,36
Изопрен	3,33	-1,22	Метилметакрилат	0,74	0,40
N-Винилпирролидон	0,14	-1,14	Метилакрилат	0,420	0,60
1,3-Бутадиен	2,39	-1,05	Акрилонитрил	0,60	1,20
Винилацетат	0,026	-0,22	Тетрафторэтилен	0,049	1,22
Этилен	0,010	-0,21	Трихлорэтилен	0,019	1,86
Пропилен	0,002	-0,78	Акриламид	1,18	1,30
Изобутилен	0,033	-0,96	Акриловая кислота	1,15	0,77
2-Винилпиридин	1,30	-0,50	Малеиновый ангидрид	0,23	2,25

Согласно « Q - e схеме», мономеры с резко отличными значениями Q не сополимеризуются; мономеры с резко отличными параметрами e характеризуются тенденцией к чередующейся сополимеризации, и сополимеризация мономеров с близкими Q -параметрами и почти идентичными e -параметрами приводит к азеотропным случаям.

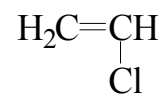
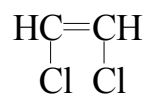
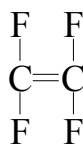
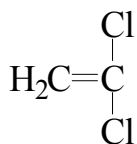
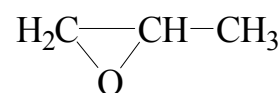
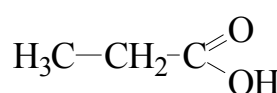
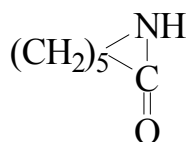
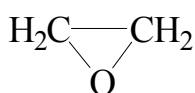
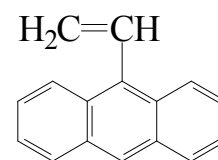
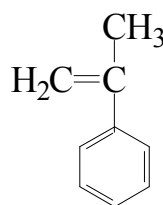
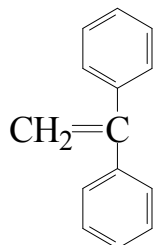
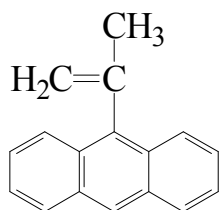
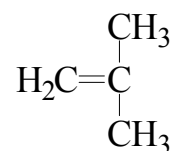
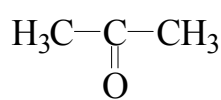
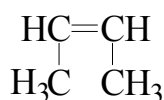
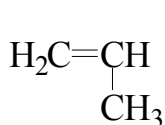
2. 6. Способы проведения полимеризации

Способы проведения полимеризации могут быть различными. На практике обычно используют четыре способа проведения полимеризации: в *блоке* (или в *массе*), *растворе*, *эмульсии* и *суспензии*. Каждый способ имеет свои характерные особенности, аппаратное оформление их также различно.

Выбор способа проведения процесса полимеризации определяется конкретными требованиями, которые предъявляются к продукту полимеризации, а также природой полимеризуемого мономера, используемого инициатора и задачами, которые ставятся при осуществлении полимеризации.

Контрольные вопросы

1. Объясните сущность гомолитического и гетеролитического механизмов разрыва химической связи. Какие типы частиц образуются при этих типах разрыва?
2. Охарактеризуйте элементарные стадии цепной полимеризации.
3. Запишите термодинамическое условие полимеризации. Какие термодинамические параметры в него входят, охарактеризуйте их?
4. Что понимают под критической температурой полимеризации?
5. Какие типы мономеров могут быть использованы для получения полимеров по реакциям цепной полимеризации?
6. Из представленного списка соединений выберите десять мономеров, пригодных для процесса полимеризации:



Назовите их.

7. Расположите виниловые мономеры в ряд по увеличению их реакционной способности:
 - а) этилен, изобутилен, пропилен;
 - б) винилфторид, этилен, винилиденфторид;
 - в) стирол, винилантрацен, винилнафталин.

8. Назовите основные способы инициирования радикальной полимеризации, охарактеризуйте сущность этих способов. Выделите их достоинства и недостатки.

9. В чем заключается сущность химического инициирования, приведите примеры наиболее распространенных инициаторов, напишите реакции их распада.

10. Приведите примеры образования свободных радикалов в окислительно-восстановительных системах (ОВС). Назовите преимущества ОВС перед другими типами инициаторов.

11. Дайте определение понятия эффективности инициирования (f). Если $f = 0,7$, что это значит?

12. Какие физические явления и схемы реакций приводят к значениям $f < 1$?

13. Охарактеризуйте стадии процесса радикальной полимеризации.

14. Назовите известные способы присоединения мономерных звеньев к активному центру. Приведите примеры.

15. Что понимают под истинным обрывом цепи? Какие реакции приводят к обрыву только материальной цепи при сохранении кинетической?

16. Напишите реакции передачи цепи, протекающие при свободнорадикальной полимеризации.

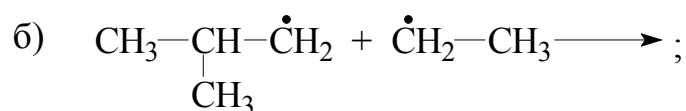
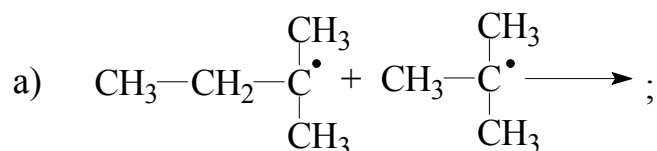
17. Как количественно оценить способность растворителя к участию в реакциях передачи цепи?

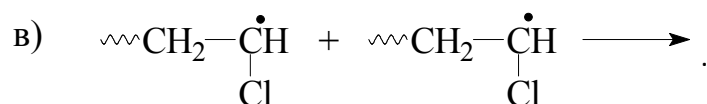
18. Какой из растворителей (табл. 2. 5) приведет к получению более высокомолекулярного полистирола?

19. Практическое применение реакции передачи цепи.

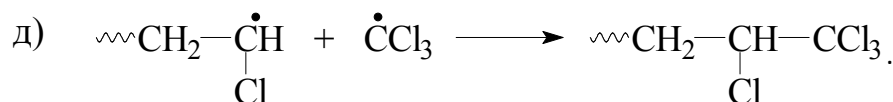
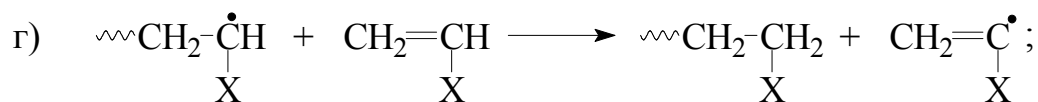
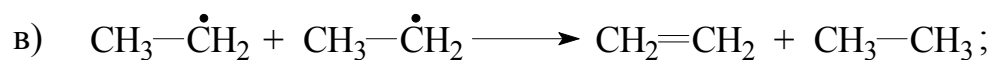
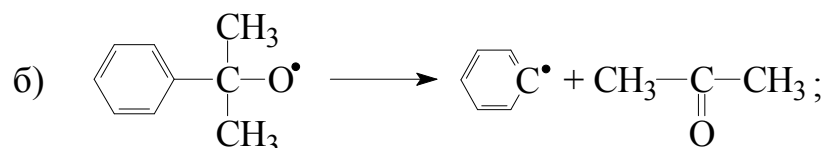
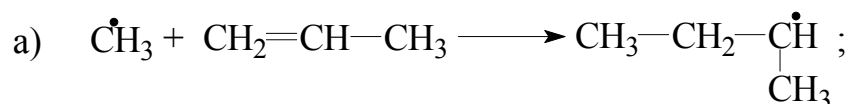
20. Напишите схемы реакций всех элементарных стадий процесса полимеризации стирола, инициируемого гидропероксидом *трет*-бутила.

21. По какому типу реакции произойдет гибель активных центров? Допишите реакцию и назовите ее.





22. К какому типу реакций свободных радикалов относятся данные примеры?



23. Назовите роль ингибиторов, замедлителей и регуляторов в радикальной полимеризации.

24. Напишите уравнения скорости инициирования, роста и обрыва цепи.

25. Сформулируйте основные допущения, сделанные при выводе кинетических уравнений, описывающих процесс радикальной полимеризации.

26. Проанализируйте «уравнения квадратного корня», сделайте выводы?

27. Напишите уравнение Аррениуса, объясните его сущность.

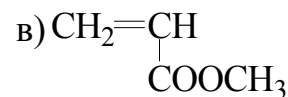
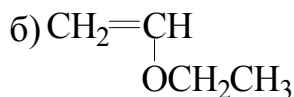
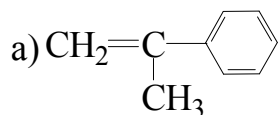
28. Объясните, влияние концентрации мономера, инициатора и температуры на скорость радикальной полимеризации и молекулярную массу получаемого полимера.

29. Объясните сущность ионной полимеризации и её отличительные особенности от радикальных процессов.

30. В чем заключаются сходства и различия реакций полимеризации, протекающих по анионному, катионному и ионно-координационному механизмам?

31. Назовите основные виды катализаторов и мономеров для катионной полимеризации. Объясните роль среды на типы образующихся активных центров, приведите примеры реакций инициирования.

32. По какому виду ионной полимеризации могут быть получены полимеры из представленных ниже мономеров?

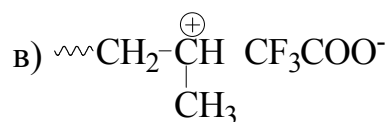
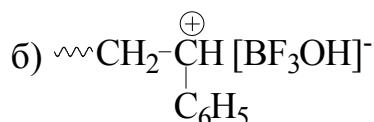
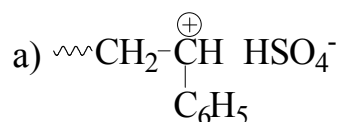


33. Напишите образование каталитического комплекса из приведенной апротонной кислоты и сокатализатора:



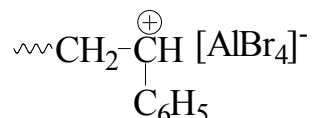
34. Каковы особенности обрыва цепи в катионной полимеризации?

35. Напишите, каким образом пройдет обрыв кинетической цепи для данных растущих ионов:



36. Напишите реакции передачи цепи, протекающие при катионной полимеризации.

37. Осуществите передачу цепи на мономер для следующей ионной пары:



38. Приведите уравнение скорости инициирования, роста и обрыва цепи в катионной полимеризации.

39. Назовите основные типы катализаторов и мономеров для анионной полимеризации. Объясните роль среды на типы образующихся активных центров, приведите примеры реакций инициирования.

40. Приведите уравнение скорости инициирования, роста и обрыва цепи в анионной полимеризации.

41. Каковы особенности обрыва цепи в анионной полимеризации?

42. Расскажите о «живых» полимерах. Приведите примеры использования эффекта «живых» цепей в сополимеризации.

43. Какие преимущества имеет ионно-координационная полимеризация перед другими методами полимеризации? Каковы особенности структуры полимеров, получаемых этим методом?

44. Напишите структурные формулы атактического, синдиотактического и изотактического полипропилена. Объясните, как влияет стереорегулярность структур на физико-химические свойства полимера.

45. Приведите схему реакции образования стереорегулярных полимеров в процессе ионно-координационной полимеризации.

46. Сополимеризация. Примеры использования сополимеризации для получения полимерных материалов с требуемыми свойствами.

47. Какие факторы влияют на состав сополимеров при сополимеризации?

48. При каких значениях констант сополимеризации можно получить статистические, чередующиеся и блок-сополимеры?

49. Каким будет распределение звеньев в сополимере, если $r_1 < 1$, $r_2 > 1$?

50. Какого состава будет сополимер при сополимеризации этилена ($r_1 = 1,08$) с винилацетатом ($r_2 = 1,07$)?

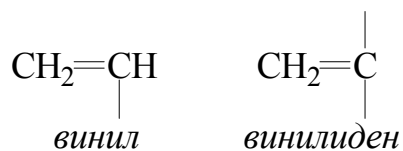
51. Смесь стирола (M_1) с метилметакрилатом (M_2) в присутствии радикальных инициаторов образует сополимер, состав которого близок к составу исходной смеси мономеров ($r_1 = 0,46$; $r_2 = 0,52$). В присутствии катионных катализаторов сополимер обогащен стиролом ($r_1 > 1$; $r_2 < 1$), а под влиянием анионных катализаторов образуется сополимер, обогащенный метилметакрилатом ($r_1 < 1$; $r_2 > 1$). Как это можно объяснить?

52. Какие способы проведения полимеризации используются на практике?

Список использованной литературы

1. Киреев, В. В. Высокомолекулярные соединения: учеб. для вузов по спец. "Хим. технол. высокомолекуляр. соединений" [Текст] / В. В. Киреев. – М.: Высш. шк., 1992.– 512 с. ISBN 5-06-000667-0.
2. Кулезнев, В. Н. Химия и физика полимеров: учеб. для хим.-технол. спец. вузов [Текст] / В.Н. Кулезнев, В.А. Шершнева. –М.: Высш. шк., 1988. –312с.
3. Тугов, И. И. Химия и физика полимеров : учеб. пособие для хим.-технол. спец. вузов [Текст] / И. И. Тугов, Г. И. Кострыкина. – М.: Химия, 1989. – 432 с. ISBN 5-7246-0243-7.
4. Химия и физика высокомолекулярных соединений: учеб. пособие для малоконтингентных специальностей вузов [Текст] / Н.И. Дувакина [и др.]. – Л.: Ленингр. технолог. ин-т, 1984. – 284 с.
5. Говарикер, В.Ф. Полимеры. [Текст] / В. Ф. Говарикер, Н.В. Висванатхан, Дж. Шридхар; под ред. В.А. Кабанова; пер. с англ –М.: Наука, 1990. –396с.
6. Семчиков, Ю. Д. Высокомолекулярные соединения: учеб. для вузов по спец. 011000 "Химия" [Текст] / Ю. Д. Семчиков. – Н. Новгород: НГУ; М.: Академия, 2003. –368с. ISBN 5-85746-482-Х, ISBN 5-7695-1324-1.
7. Шур, А.М. Высокомолекулярные соединения: учеб. для хим. факульт. ун-тов. [Текст] / А.М. Шур. – 3-е изд. перераб. и доп. –М.: Высш. шк., 1981. –656с.
8. Химия и технология пленкообразующих веществ: учеб. для вузов по спец. "Хим. технол. высокомолекуляр. соединений" [Текст] / М.Ф. Сорокин [и др.]; – 2-е изд., перераб. и доп. –М.: Химия, 1989. –480с. ISBN 5-7245-0242-9.

Приложение



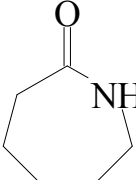
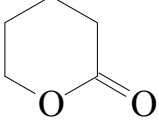
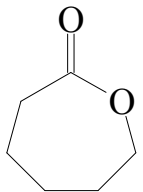
Таблица

Мономеры для полимеризации

Название мономера	Структурная формула мономера	Элементарное звено полимера
1	2	3
Этилен	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$	$-\text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2-$
Пропилен	$ \begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} $	$ \begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} $
Изобутилен	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2=\text{C} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} $	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} $
Винилхлорид	$ \begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\ \\ \text{Cl} \end{array} $	$ \begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{Cl} \end{array} $
Винилиденхлорид	$ \begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{CH}_2=\text{C} \\ \\ \text{Cl} \end{array} $	$ \begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{Cl} \end{array} $
Тetraфторэтилен	$ \begin{array}{cc} \text{F} & \text{F} \\ & \\ \text{C} & = & \text{C} \\ & \\ \text{F} & \text{F} \end{array} $	$ \begin{array}{cc} \text{F} & \text{F} \\ & \\ -\text{C} & - & \text{C}- \\ & \\ \text{F} & \text{F} \end{array} $
Стирол	$ \begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} $	$ \begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} $
α-Метилстирол	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2=\text{C} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} $	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} $

Продолжение табл.

1	2	3
Акриловая кислота	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\ \\ \text{COOH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---} \\ \\ \text{COOH} \end{array}$
Метакриловая кислота	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2=\text{C} \\ \\ \text{COOH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{---CH}_2\text{---C---} \\ \\ \text{COOH} \end{array}$
Метилакрилат	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\ \\ \text{COOCH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---} \\ \\ \text{COOCH}_3 \end{array}$
Метилметакрилат	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2=\text{C} \\ \\ \text{COOCH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{---CH}_2\text{---C---} \\ \\ \text{COOCH}_3 \end{array}$
Бутилметакрилат	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2=\text{C} \\ \\ \text{COOC}_4\text{H}_9 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{---CH}_2\text{---C---} \\ \\ \text{COOC}_4\text{H}_9 \end{array}$
Акриламид	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\ \\ \text{CONH}_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---} \\ \\ \text{CONH}_2 \end{array}$
Акрилонитрил	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\ \\ \text{CN} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---} \\ \\ \text{CN} \end{array}$
Винилацетат	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\ \\ \text{O}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{O} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---} \\ \\ \text{O}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{O} \end{array}$
Бутадиен-1,3	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	$\text{---CH}_2\text{---CH}=\text{CH---CH}_2\text{---}$
Хлоропрен	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---C}=\text{CH---CH}_2\text{---} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$
Изопрен	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---C}=\text{CH---CH}_2\text{---} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
Формальдегид	$\begin{array}{c} \text{H}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{O} \end{array}$	$\text{---O---CH}_2\text{---}$

1	2	3
Этиленоксид	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2 \\ \\ \text{O} \end{array}$	$-\text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}-$
Пропиленоксид	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{O} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{H}_2\text{C}-\text{CH}-\text{O}- \end{array}$
Этиленсульфид	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2 \\ \\ \text{S} \end{array}$	$-\text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2-\text{S}-$
Тetraгидрофуран	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2 \\ \\ \text{O} \end{array}$	$-(\text{CH}_2)_4\text{O}-$
ξ-Капролакта́м	 или $(\text{CH}_2)_5-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}$	$-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-(\text{CH}_2)_5-\text{NH}-$
δ-Валеролакто́н		$-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-(\text{CH}_2)_4-\text{O}-$
ξ-Капролакто́н		$-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-(\text{CH}_2)_5-\text{O}-$

Учебное издание

Осипова Галина Вячеславовна

Беспалова Галина Николаевна

ХИМИЯ И ФИЗИКА ПОЛИМЕРОВ

Часть 1

Учебное пособие

Редактор О.А. Соловьева

Подписано в печать 1.12.2010. Формат 60×84 1/16. Бумага писчая.

Усл. печ. л. 7,67. Уч.-изд. л. 8,51. Тираж 100 экз. Заказ

ГОУ ВПО Ивановский государственный химико-технологический университет

Отпечатано на полиграфическом оборудовании кафедры экономики и финансов
ГОУ ВПО "ИГХТУ"

153000, г. Иваново, пр. Ф. Энгельса, 7