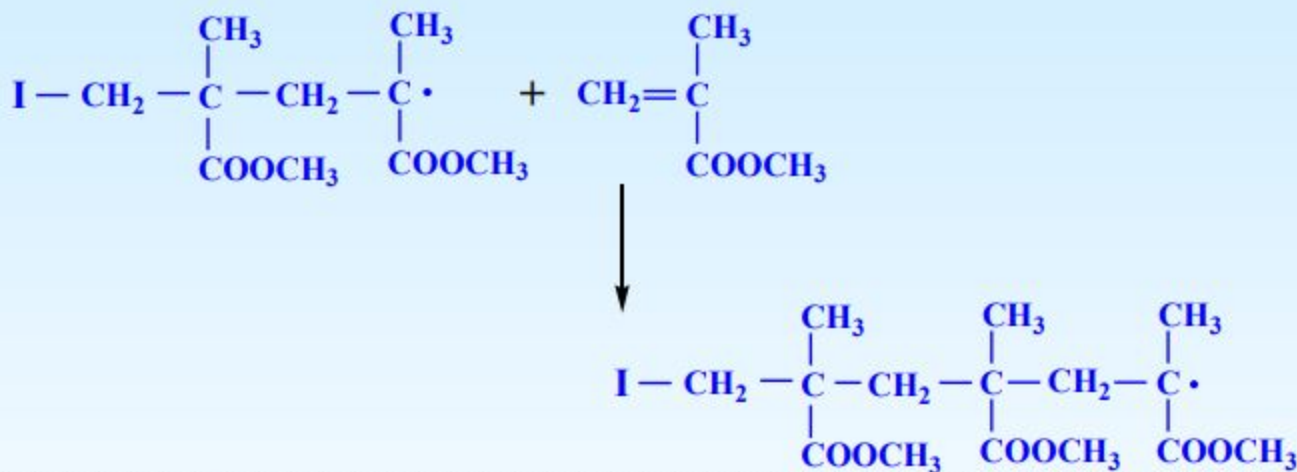
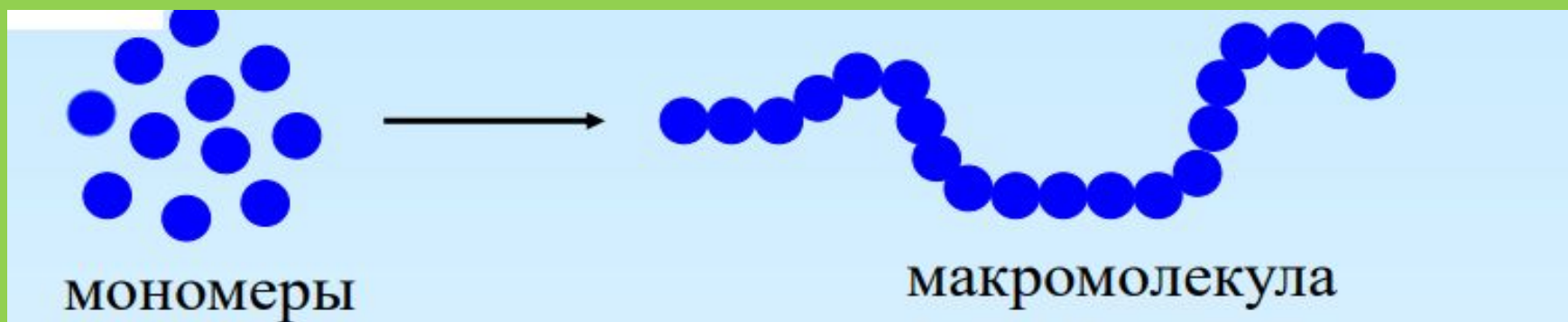


Лекция № 2

СИНТЕЗ ПОЛИМЕРОВ. ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ



Полимеризация - это процесс образования макромолекул путем последовательного присоединения молекул мономера к растущему активному центру

Способность к полимеризации ненасыщенных мономеров

Мономер	Тип иницирования		
	радикальный	катионный	анионный
Этилен	+	+	+
1-алкилолефин	-	-	-
1,1-диалкилолефин	-	+	-
Диены-1,3	+	+	+
Стиролы	+	+	+
Галогенированные олефины	+	-	-
Сложные виниловые эфиры	+	-	-
Акрилаты, метакрилаты	+	-	+
Акрилонитрил	+	-	+
Акриламид	+	-	+
Простые виниловые эфиры	-	+	-
Альдегиды, кетоны	-	+	+

РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

Основные стадии полимеризации:

1. Инициирование
2. Рост цепи
3. Обрыв цепи
4. Передача цепи

Способы инициирования

радикальной полимеризации

I. Инициирование – это реакция, в результате которой возникает радикал

Термическое инициирование

(образование свободных радикалов под действием тепла)

Фотохимическое инициирование –

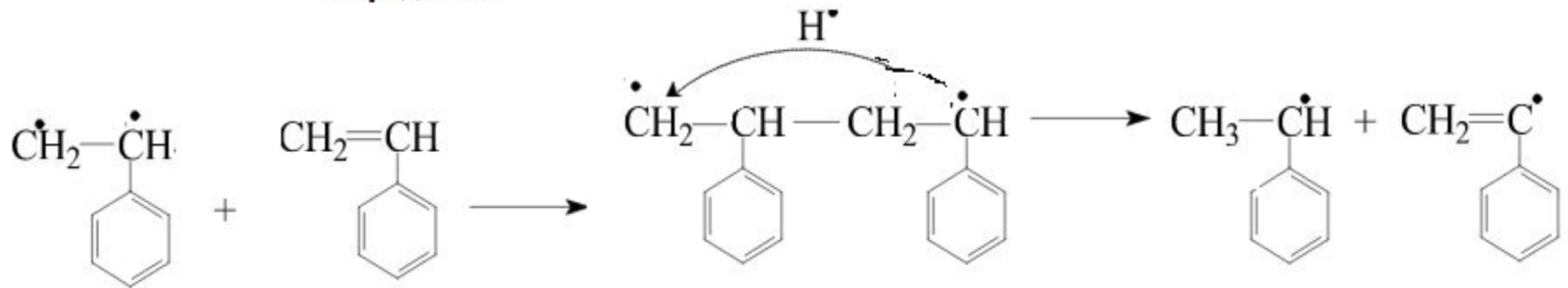
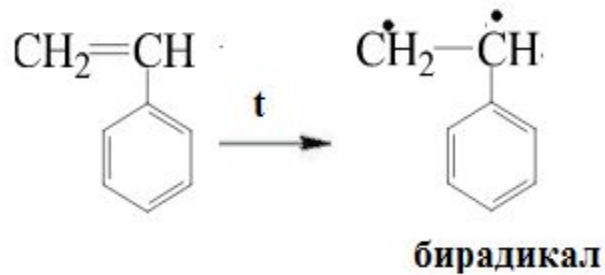
процесс образования свободных радикалов из мономерных молекул при действии света определенной длины

Радиационное инициирование –

процесс образования радикалов при действии ионизирующего излучения (γ -кванты, рентгеновские лучи)

Химическое инициирование

Термическое иницирование

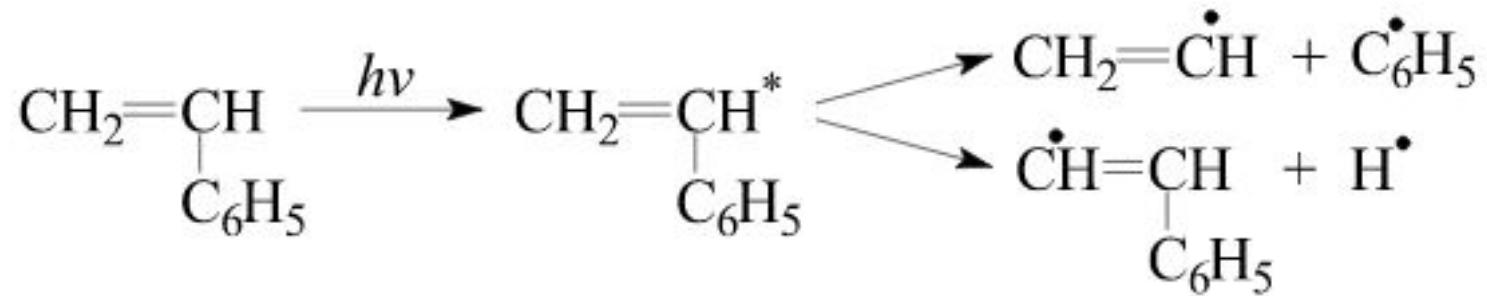


Недостатки термического иницирования:

- 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.

Фотохимическое инициирование

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



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.

Радиационное инициирование

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:

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

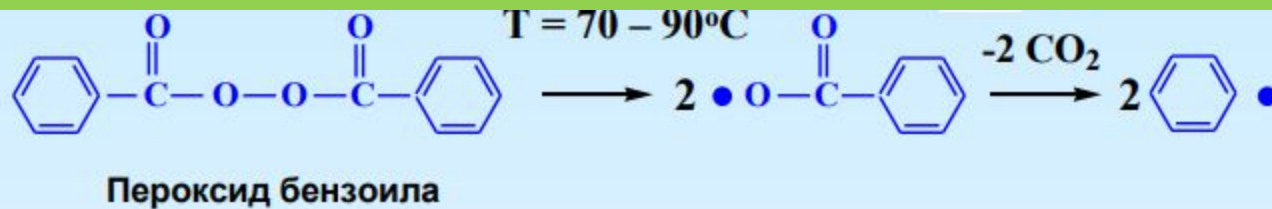
- 1) высокую чистоту образующихся полимеров;
- 2) возможность проведения реакции при обычных и низких температурах;
- 3) не требует введения дополнительных веществ.

Наряду с достоинствами этого метода необходимо выделить его недостатки:

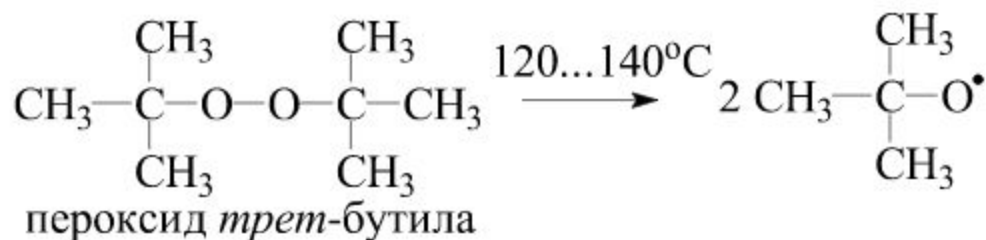
- 1) требуется сложное оборудование и защита от излучения;
- 2) возможно протекание побочных процессов (деструкция, прививка и структурирование);

Химическое инициирование

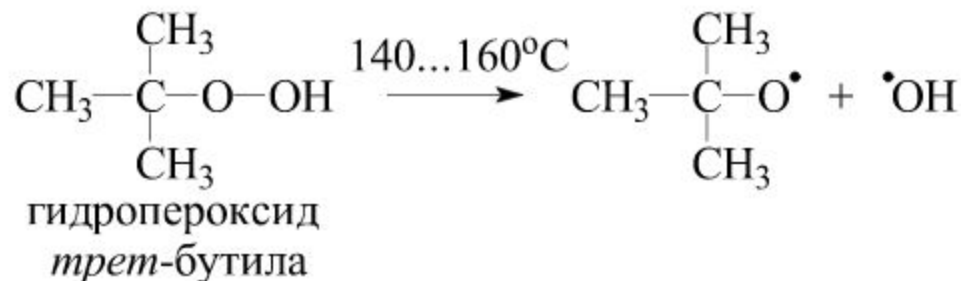
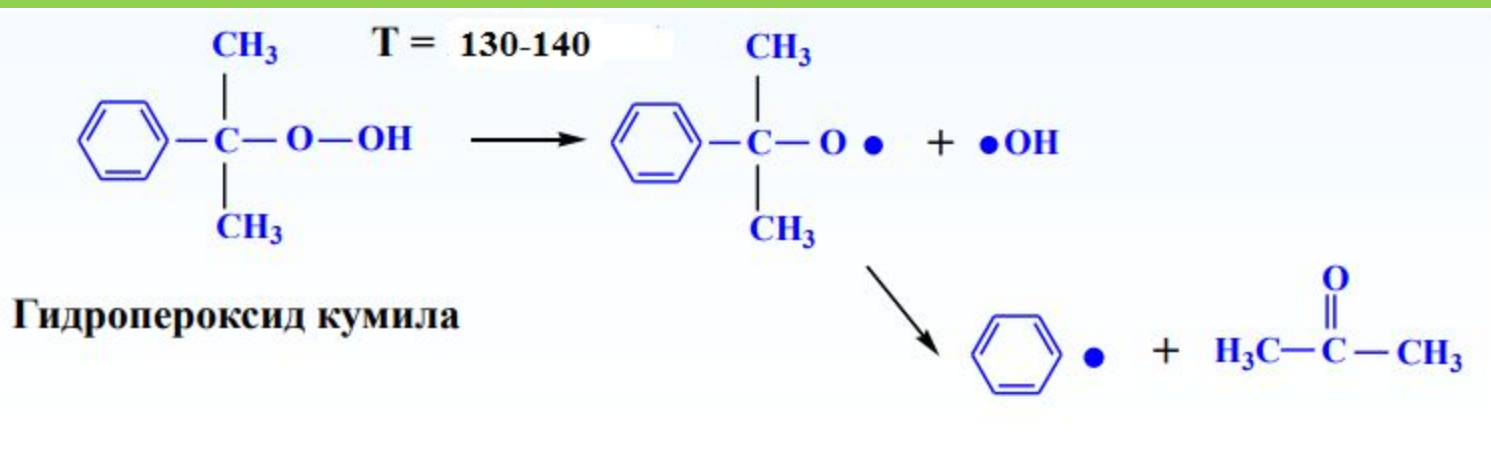
I.
Ацилпероксиды



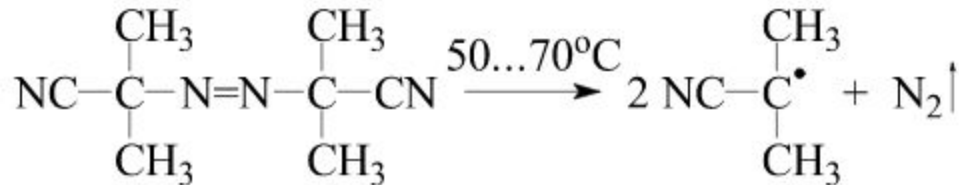
II.
Алкилпероксиды



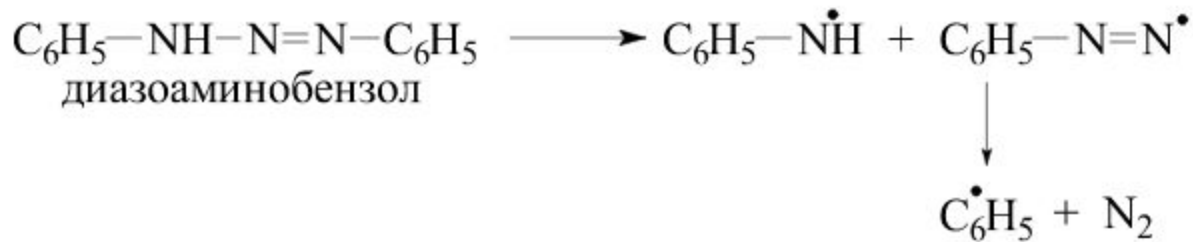
III.
Гидропер



IV. Азо- и диаз

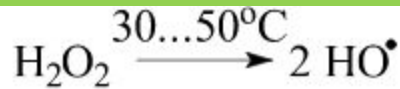


динитрил азодиизомаэляной кислоты
ДАК, "порофор-N"

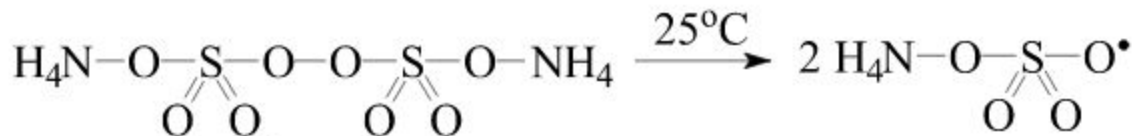


V. Неорганические

ини



пероксид водорода

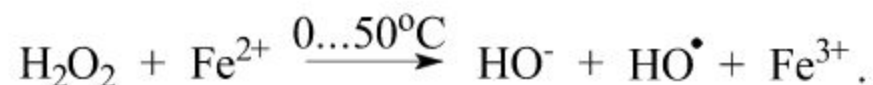


персульфат аммония

VI. Окислительно-восстановительные системы (ОВС)

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.

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

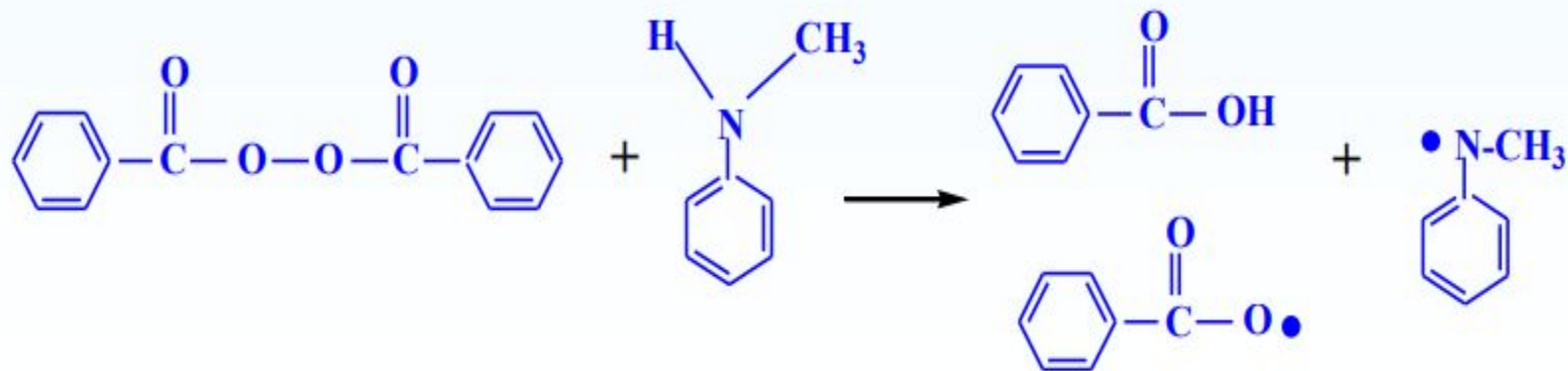


При замене пероксида водорода органическими гидропероксидом или пероксидом протекает аналогичная реакция



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

**Окислительно-восстановительные системы (органические среды) –
перекись бензоила – метиланилин**



Механизм радикальной полимеризации

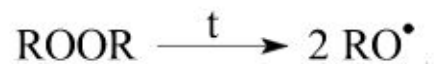
I. СТАДИЯ. *Инициирование и начало роста цепи*

Эта стадия характеризуется двумя последовательными подстадиями:

- разложение инициатора с образованием первичных радикалов



на примере, пероксида

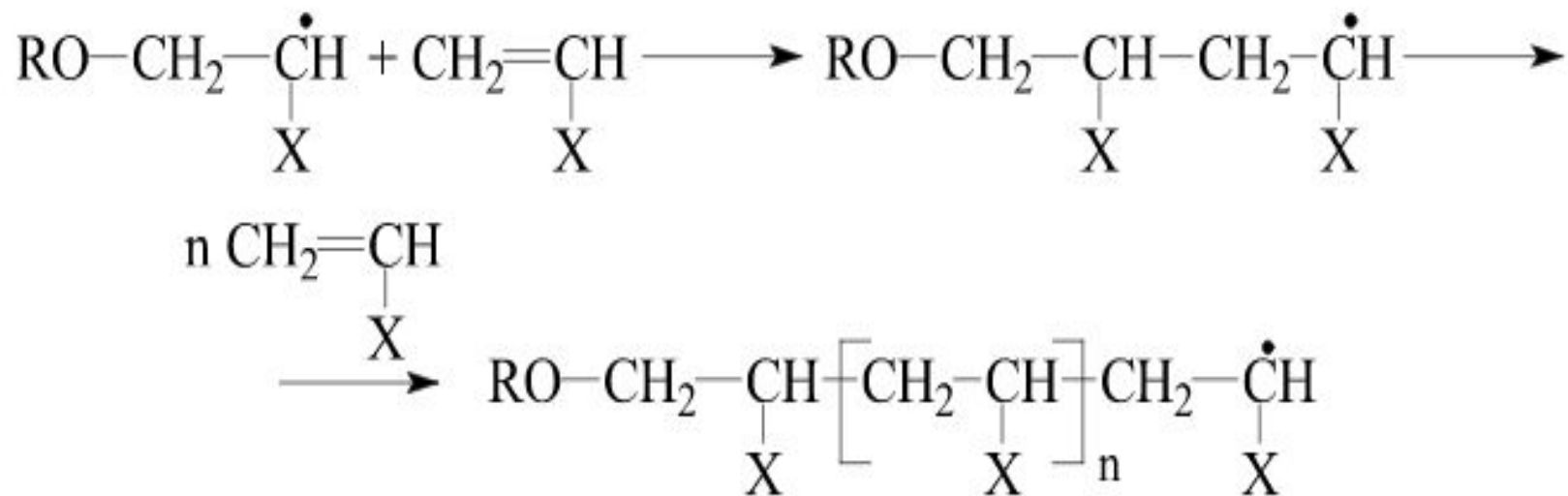


- взаимодействие образовавшегося радикала R^{\bullet} с молекулой мономера M .



II. СТАДИЯ. Рост цепи

Это основная стадия радикальной полимеризации, ответственная за образование макромолекул.



В большинстве случаев рост цепи осуществляется по типу присоединения «голова к хвосту»

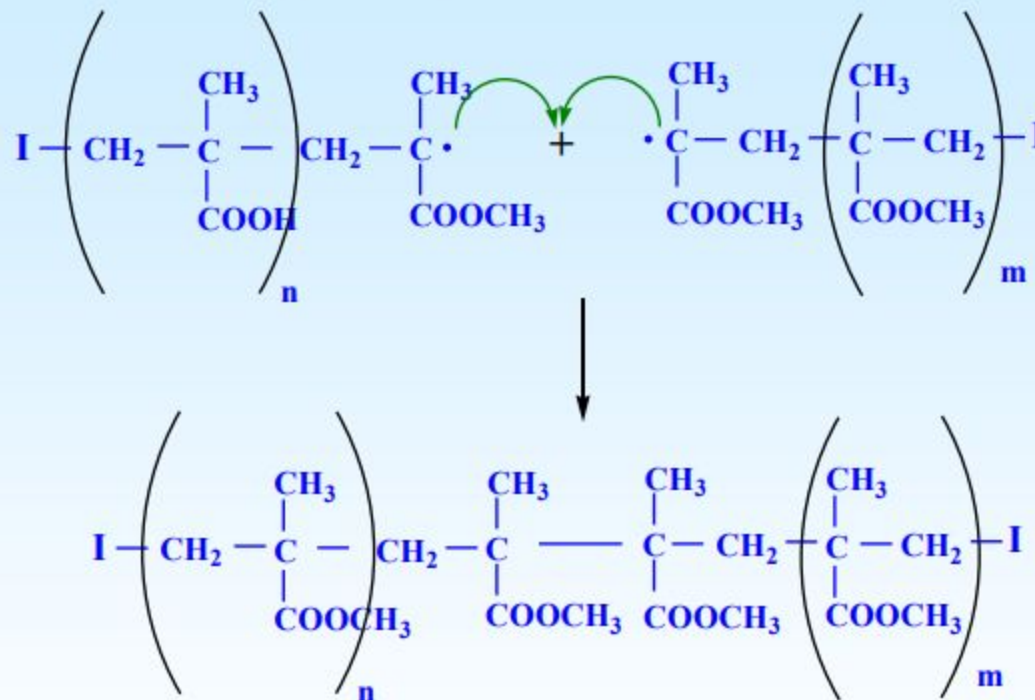
III. СТАДИЯ. *Обрыв цепи*

Прекращение роста макромолекулы может происходить двумя путями:

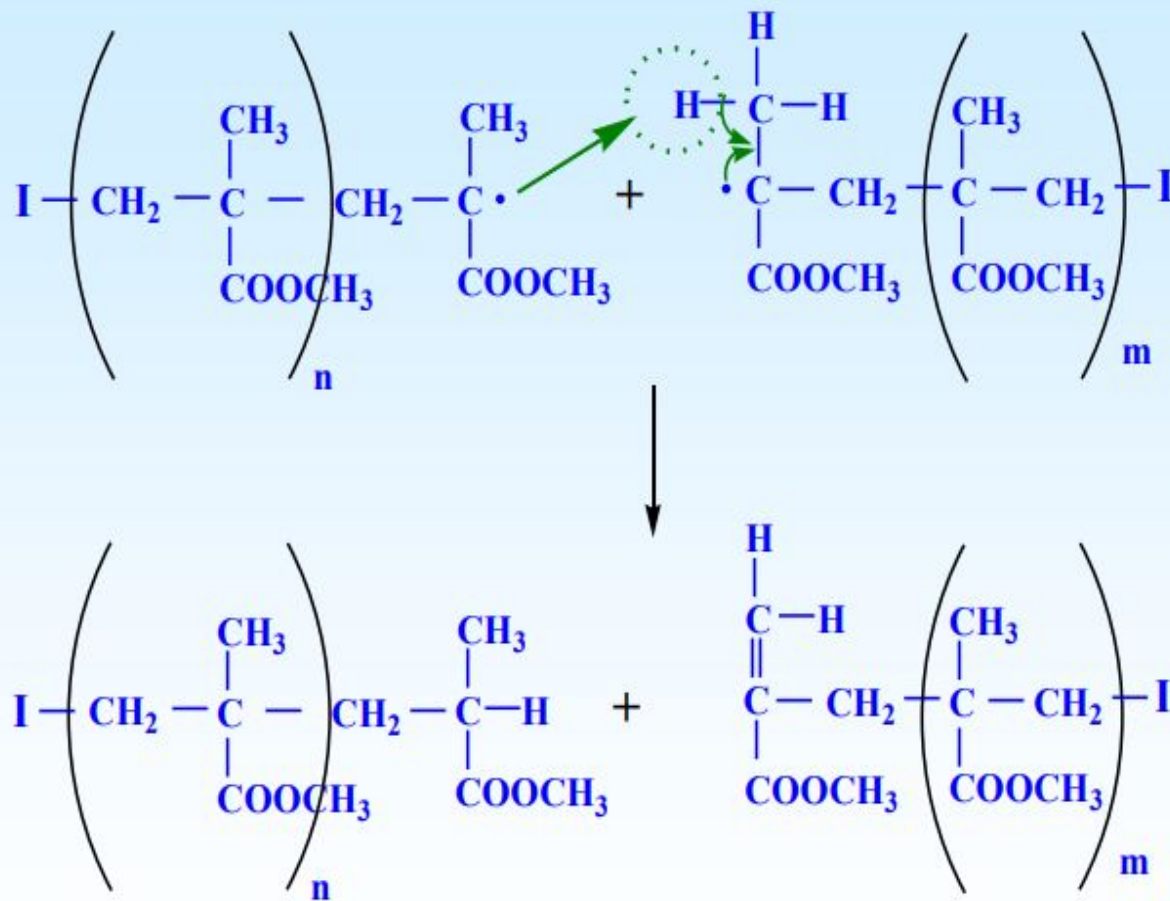
- ✓ обрыв цепи;
- ✓ передача цепи.

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

Вариант 1: Рекомбинация



Вариант 2: Диспропорционирование

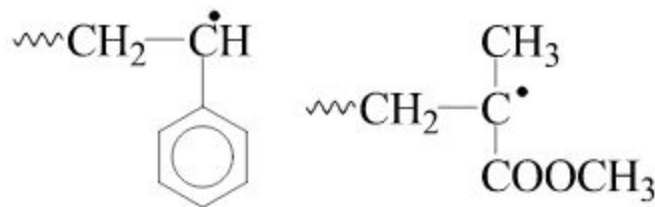


Установлено, что при синтезе большинства полимеров происходит в основном рекомбинация. Диспропорционирование осуществляется в двух случаях:

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

2) в случае разветвленных радикалов.

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



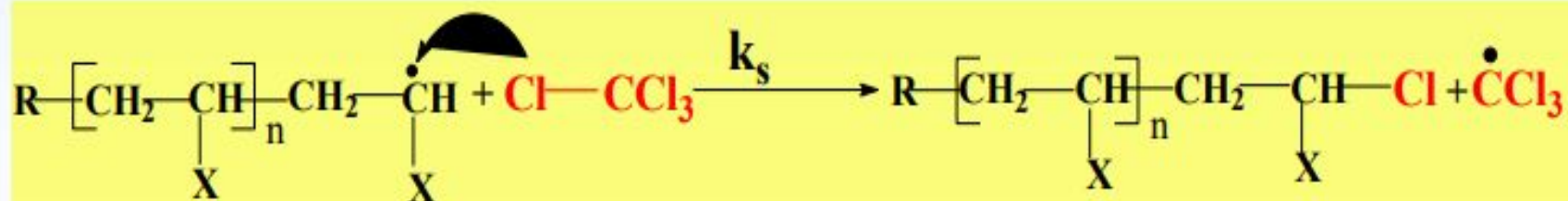
За счет рекомбинации и диспропорционирования прекращается рост материальной цепи (молекулярная масса перестает возрастать) и кинетической цепи (исчезают активные центры). Однако в процессе свободнорадикальной полимеризации возможен еще один элементарный акт, связанный с прекращением роста материальной цепи, но с сохранением кинетической, т. е. с возникновением нового свободнорадикального активного центра. Такие реакции называются реакциями передачи цепи.

Что из себя представляют реакции передачи цепи?


Реакция передачи цепи – это реакция взаимодействия макрорадикала с любой неактивной частицей, в результате которой:

- 1 – макрорадикал дезактивируется (превращается в полимер);
- 2 – неактивная частица превращается в новый активный радикал, который

Пример 1: Передача цепи на растворитель:



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

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.

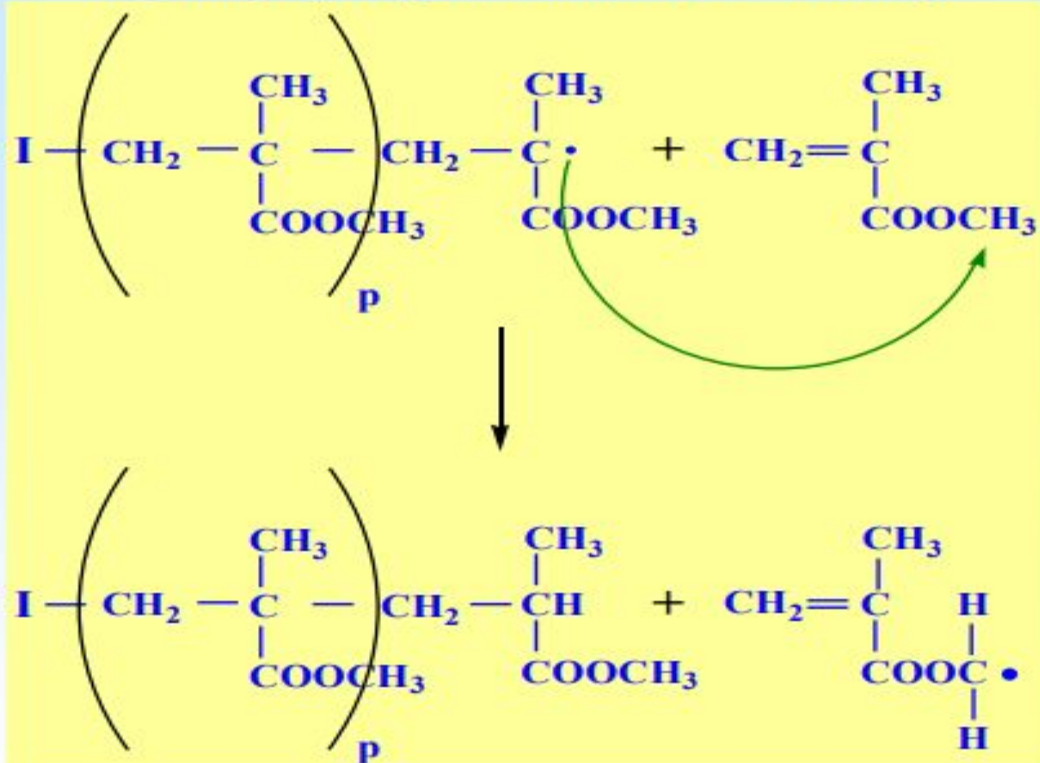
$$C_s = \frac{k_s}{k_{рост}}$$

C_s – относительная константа передачи на растворитель. Вещества с $C_s > 1$ (CCl_4 , CBr_4 , C_4H_9SH) называют передатчиками цепи. Их специально вводят в реакционную смесь для уменьшения степени полимеризации образующегося полимера.

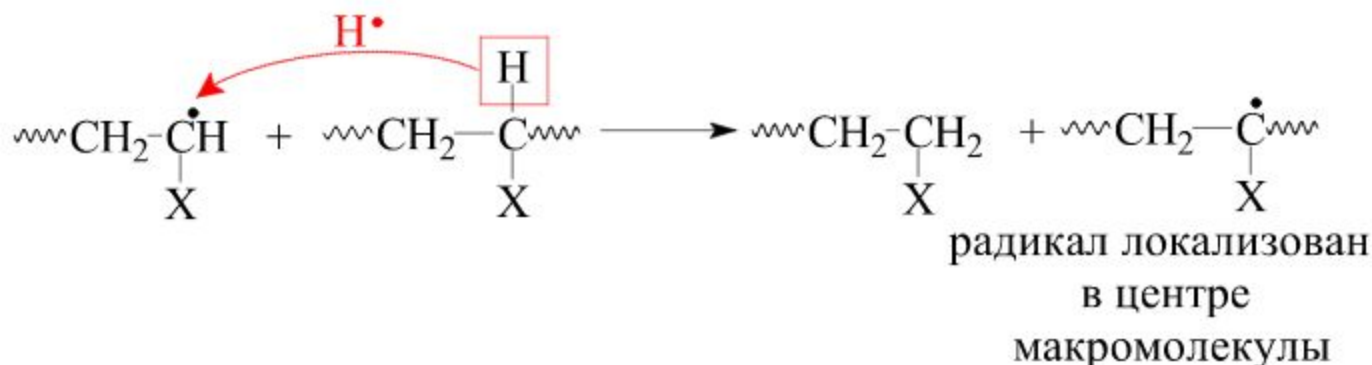


Реакции передачи цепи практически не влияют на скорость полимеризации, но уменьшают степень полимеризации

Пример 2: Передача цепи на мономер:

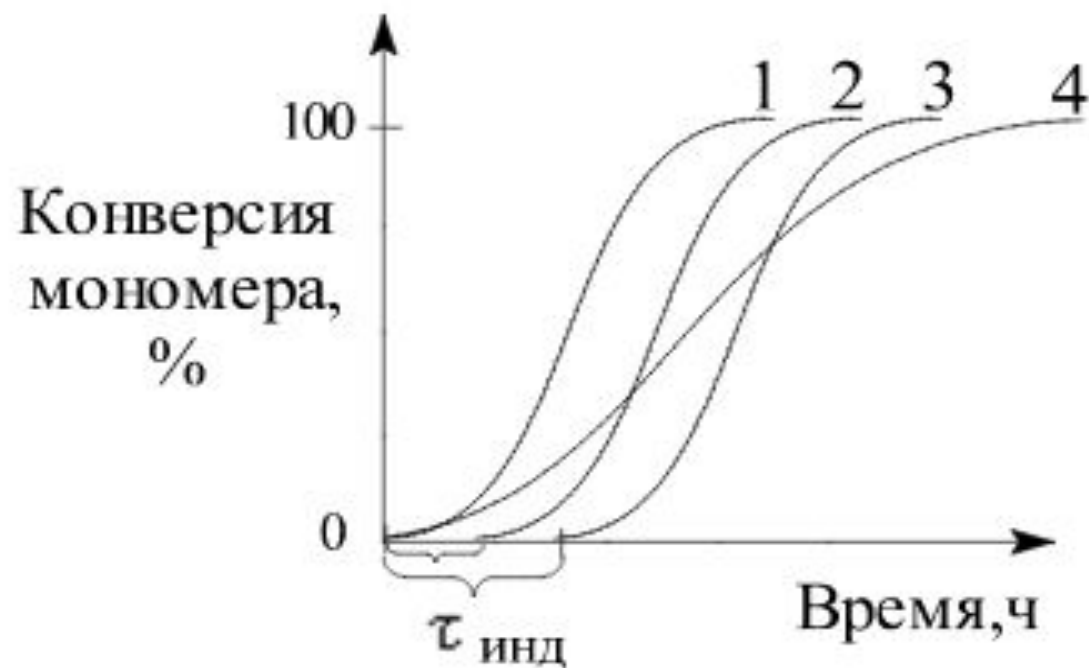


Передача цепи на полимер – процесс взаимодействия макрорадикалов с полимером, который приводит к возникновению свободнорадикальных центров на полимерных молекулах.

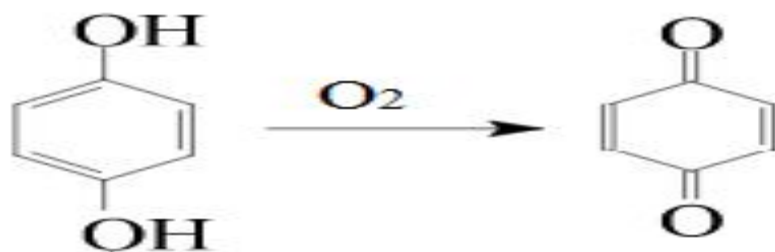
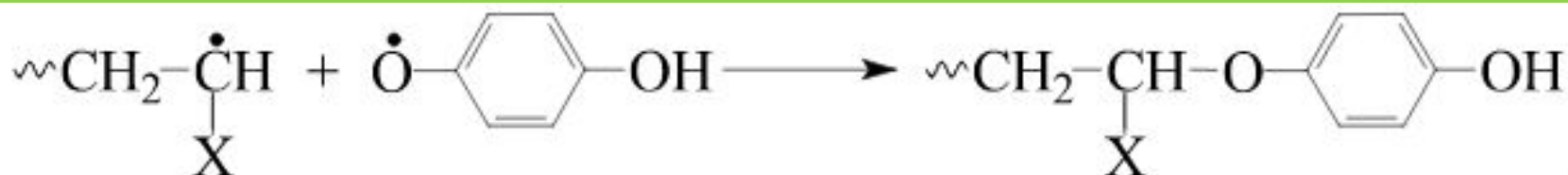
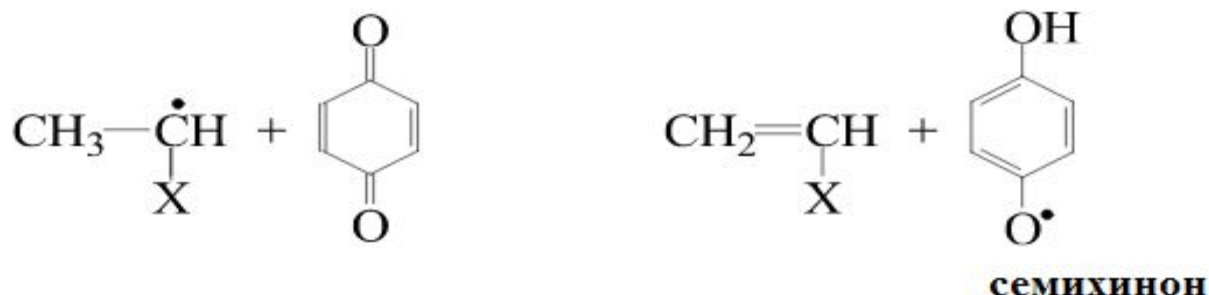




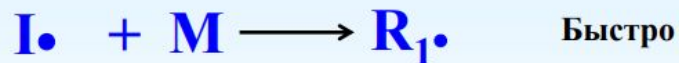
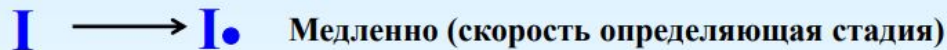
Ингибиторы (от лат. – останавливаю, сдерживаю) – вещества, уничтожающие все имеющиеся в системе радикалы, в их присутствии полимеризация не идет до полного исчерпания ингибитора



Наибольшее распространение из них получил *n*-бензохинон.



Замедлители – вещества, нейтрализующие только часть имеющихся в системе радикалов, они уменьшают скорость полимеризации, не подавляя ее полностью



$$V_{ин} = -\frac{d[I]}{dt} = +\frac{d[R\bullet]}{dt} = k_{ин}[I]$$

$V_{ин}$ – скорость реакции иницирования

II. Рост цепи:

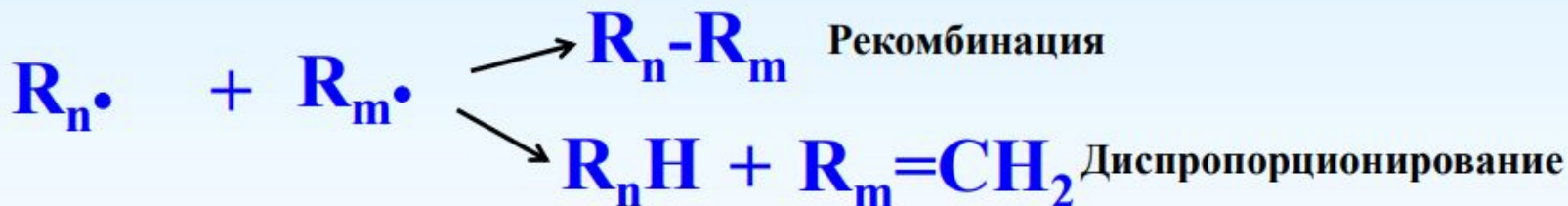


$$V_p = \sum_{i=1}^n k_{ip}[R_i\bullet][M]$$

$$V_{пол} = V_{рост} = -\frac{d[M]}{dt} = k_{рост}[R\bullet][M]$$

$V_{пол}$ – общая скорость полимеризации; $V_{рост}$ – реакция роста цепи; $k_{рост}$ – константа реакции роста цепи.

III. Обрыв цепи:



$$V_{обрыв} = -\frac{d[R\bullet]}{dt} = k_{обрыв}[R\bullet]^2$$

$V_{обрыв}$ – скорость реакции обрыва цепи; $k_{обрыв}$ – константа скорости реакции обрыва цепи.

Принцип квазистационарности (скорость обрыва равна скорости инициирования) позволяет выразить *неизвестную* концентрацию радикалов через известную концентрацию инициатора.

$$V_{\text{обрыв}} = V_{\text{ин}} \rightarrow k_{\text{ин}} [I] = k_{\text{обрыв}} [R\bullet]^2 \rightarrow [R\bullet] = \sqrt{\frac{k_{\text{ин}} [I]}{k_{\text{обрыв}}}}$$

$$[R\bullet] = \text{const}$$

$$V_{\text{пол}} = -\frac{d[M]}{dt} = k_{\text{рост}} [R\bullet][M] = k_{\text{рост}} \sqrt{\frac{k_{\text{ин}}}{k_{\text{обрыв}}}} [M] \sqrt{[I]} = k [M]^1 [I]^{0,5}$$

Скорость реакции имеет первый порядок по мономеру и порядок 1/2 по инициатору.

Скорость радикальной зависит от природы мономера и инициатора, растёт с увеличением концентрации мономера, растёт с увеличением концентрации инициатора и растёт с увеличением температуры

$$\bar{P}_n = \frac{-d[M]}{-d[R\bullet]} = \frac{-d[M]/dt}{-d[R\bullet]/dt} = \frac{V_{\text{рост}}}{V_{\text{обрыв}}}$$

$$\bar{P}_n \sim \frac{V_{\text{рост}}}{V_{\text{обрыв}}} = \frac{k_{\text{рост}}[M][R\bullet]}{k_{\text{обрыв}}[R\bullet]^2} = \frac{k_{\text{рост}}[M]}{k_{\text{обрыв}}[R\bullet]} = \frac{k_{\text{рост}}[M]}{k_{\text{обрыв}} \sqrt{\frac{k_{\text{ин}}}{k_{\text{обрыв}}}[I]}}$$

$$\bar{P}_n \sim \frac{k_{\text{рост}}}{\sqrt{k_{\text{ин}} k_{\text{обрыв}}}} \frac{[M]}{\sqrt{[I]}}$$

$$\bar{P}_n \sim [M]$$

$$\bar{P}_n \sim \frac{1}{\sqrt{[I]}}$$

Среднечисловая молекулярная масса (степень полимеризации) при радикальной полимеризации на начальных конверсиях в отсутствие побочных реакций растет с ростом концентрации мономера, уменьшается с ростом концентрации инициатора, уменьшается с ростом температуры.

Радикальная полимеризация

Гомогенная

Полимеризация в массе (в блоке)

Мономер + инициатор

(+) – можно сразу получать готовое изделие, отсутствуют загрязнения, высокие молекулярные массы;
(-) – затруднен отвод теплоты ⇒ сильные локальные перегревы ⇒ побочные реакции и деструкция ⇒ дефекты, уширение ММР (этилен, стирол, метилметакрилат).

Полимеризация в растворе

Мономер + инициатор + растворитель

(+) – нет проблем теплоотвода;
(-) – более низкие скорость и молекулярная масса, необходимость выделения полимера и очистки его от растворителя, проблема регенерации растворителя (винилацетат, акрилонитрил, лабораторный синтез полимеров).

Гетерогенная

Гетерогенный способ проведения радикальной полимеризации



Суспензионная полимеризация (гранульная, бисерная, микроблочная)



Мономер (водонерастворимый) + инициатор (водонерастворимый) + вода + поверхностно-активный стабилизатор (поливиниловый спирт, желатина, метилцеллюлоза, каолин, силикат магния, гидрооксид алюминия и т.д.)



(+) – сочетает преимущества полимеризации в массе и в растворе (высокая скорость, высокая ММ, хороший теплоотвод);
(-) – загрязнение гранул полимера остатками стабилизатора ⇒ необходимость промывки и сушки готового полимера



Эмульсионная полимеризация



Мономер (водонерастворимый) + инициатор (водорастворимый) + вода + поверхностно-активное мицеллообразующее вещество (ПАВ) – продукты эмульсионной полимеризации называются латексами



(+) – высокая скорость, высокая ММ, более узкое ММР, хороший теплоотвод, узкое распределение латексных частиц по размерам;
(-) – загрязнение гранул полимера остатками стабилизатора и растворителя ⇒ необходимость промывки и сушки готового полимера (бутадиеновые и др. каучуки, винилхлорид, винилацетат, акрилаты)