

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

- *Сополимеризация* – процесс совместной полимеризации двух и более мономеров является одним из эффективных способов модификации синтетических полимеров. Это объясняется тем, что сополимеры часто обладают более ценными техническими свойствами, чем полимеры, полученные из одного мономера. Возможность широкого изменения состава сополимера позволяет управлять их свойствами.

- Основными количественными характеристиками процесса сополимеризации являются константы относительной активности мономеров (константы сополимеризации)

Основная реакция,
определяющая состав
сополимера и особенности

- Для процесса – роста цепи
процесса радикальной
сополимеризации характерны
такие же элементарные акты
реакций: инициирование, рост
цепи, обрыв цепи и различные
реакции передачи цепи, что и
для радикальной
гомополимеризации.

- При радикальной сополимеризации двух мономеров M_1 и M_2 возможны четыре элементарные реакции роста цепи.
- Реакция роста цепи: Скорость реакции роста:
-
- 1. $-M_1^* + M_1 \xrightarrow{K_{11}} -M_1M_1^* \quad V_{11} = K_{11} [M_1^*] [M_1]; \quad (1)$
-
- 2. $-M_1^* + M_2 \xrightarrow{K_{12}} -M_1M_2^* \quad V_{12} = K_{12} [M_1^*] [M_2]; \quad (2)$
-
- 3. $-M_2^* + M_1 \xrightarrow{K_{21}} -M_2M_1^* \quad V_{21} = K_{21} [M_2^*] [M_1]; \quad (3)$
-
- 4. $-M_2^* + M_2 \xrightarrow{K_{22}} -M_2M_2^* \quad V_{22} = K_{22} [M_2^*] [M_2], \quad (4)$
-
- где $M_1; M_2; M_1^*; M_2^*$ – соответствующие мономеры и радикалы; $K_{11}; K_{12}; K_{21}; K_{22}$ – константы скоростей реакций присоединения мономеров к растущим макрорадикалам; $[M] [M^*]$ – молярные концентрации мономеров и растущих макрорадикалов в реакционной смеси; $V_{11}; V_{12}; V_{21}; V_{22}$ – скорости роста цепи.

- Скорости расходования мономеров M_1 и M_2 в ходе реакции, совпадающие со скоростями их включения в цепь сополимера, определяются следующими уравнениями:

-
-
- (5)
$$-\frac{d[M_1]}{dt} = K_{11}[M_1^*][M_1] + K_{21}[M_2^*][M_1];$$
-
-
-

-
-
- (6)
$$-\frac{d[M_2]}{dt} = K_{12}[M_1^*][M_2] + K_{22}[M_2^*][M_2].$$
-

Разделив уравнение (5) на уравнение (6),
получим:

$$\frac{d [M_1]}{d [M_2]} = \frac{K_{11} [M_1^*] [M_1] + K_{21} [M_2^*] [M_1]}{K_{12} [M_1^*] [M_2] + K_{22} [M_2^*] [M_2]} \quad (7)$$

- В стационарном состоянии имеет место равенство скоростей следующих реакций:
- $k_{12} [M_1^*] [M_2] = k_{21} [M_2^*] [M_1]$.

- Отношение константы скорости реакции взаимодействия растущего макрорадикала M_1^* с мономером M_1 к константе скорости реакции взаимодействия макрорадикала M_1^* с мономером M_2 называют *константой относительной активности мономера M_1* в реакции сополимеризации с мономером M_2 , или константой сополимеризации.

-

-
- $r_1 = \frac{K_{11}}{K_{12}} \quad (9)$
-

-

- **Аналогично:**

-
- $r_2 = \frac{K_{22}}{K_{21}} \quad (10)$
-

-

уравнение, связывающее состав сополимера и мономерной смеси
(уравнение состава сополимера)

$$\frac{d [M_1]}{d [M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} * \frac{r_1 [M_1] + [M_2]}{r_2 [M_2] + [M_1]}$$

На начальных стадиях превращения, когда концентрация мономеров M_1 и M_2 можно принять постоянными, состав сополимера будет описываться уравнением:

$$\frac{[m_1]}{[m_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} * \frac{r_1 [M_1] + [M_2]}{r_2 [M_2] + [M_1]}$$

где $[m_1]$ и $[m_2]$ – концентрации мономерных звеньев в макромолекуле

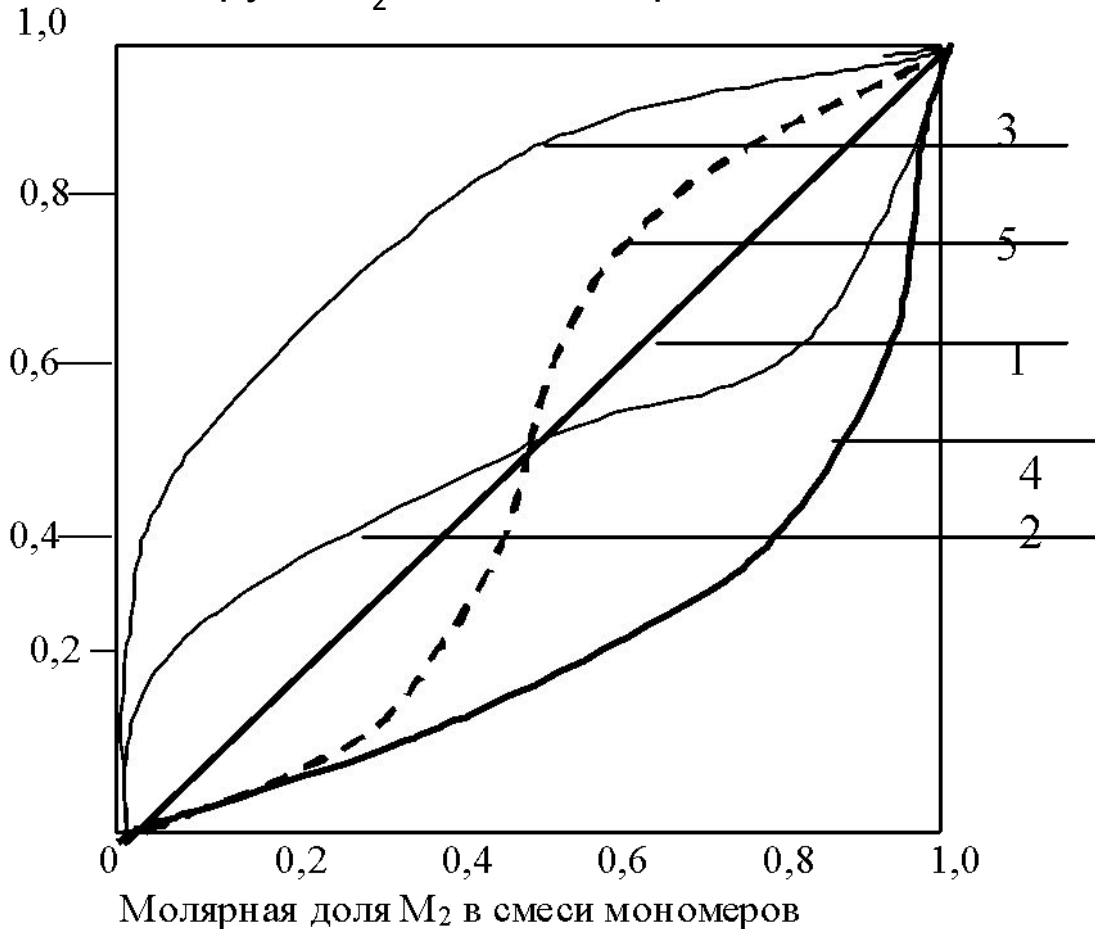
зависимость состава сополимера от состава смеси

СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ

мономеров при различных значениях констант

молярная доля групп M_2 в сополимере

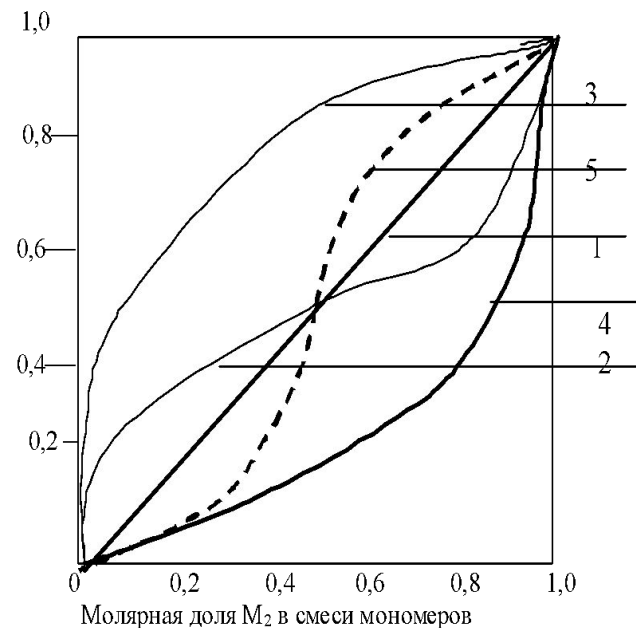
$[m_2]$



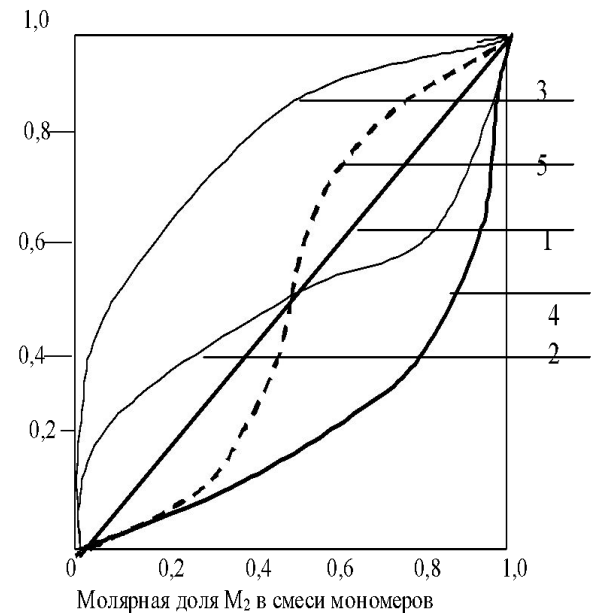
- 1-й случай:

$$r_1 = r_2 = 1; \quad K_{11} = K_{12}; \quad K_{22} = K_{21}.$$

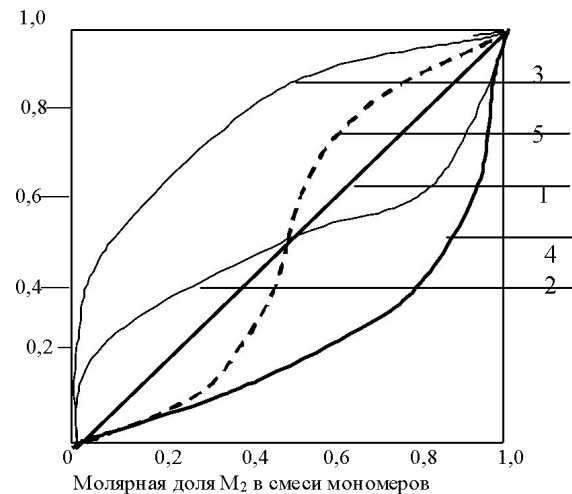
- Радикалы обоих мономеров с одинаковой скоростью присоединяются к обоим мономерам, для всех соотношений состав сополимера равен составу исходной смеси (линия азеотропа).



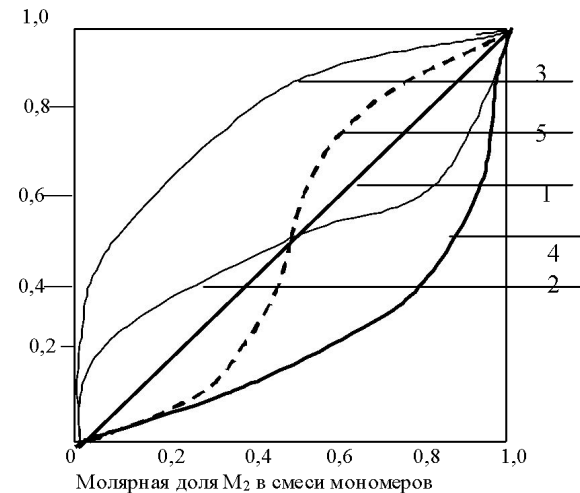
- 2-й случай:
- $r_1 < 1$; $r_2 < 1$; $K_{11} < K_{12}$;
 $K_{22} < K_{21}$.
- В этом случае реакция между разнородными радикалами и мономерами протекает легче, чем между однородными. Сополимер обогащён тем компонентом, константа которого больше.



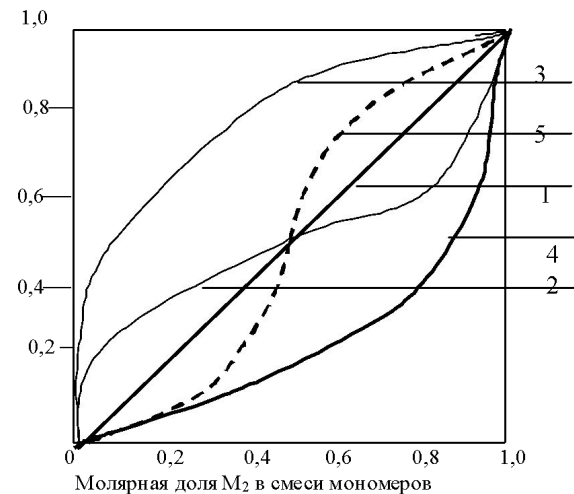
- 3-й случай:
- $r_1 < 1$; $r_2 > 1$; $K_{11} < K_{12}$;
 $K_{22} > K_{21}$.
- В этом случае реакционная способность мономера M_2 по отношению к радикалам M_1^* и M_2^* выше, чем мономера M_1 .



- 4-й случай:
- $r_1 > 1$; $r_2 < 1$; $K_{11} > K_{12}$;
 $K_{22} < K_{21}$.
- В этом случае
реакционная
способность мономера
 M_1 по отношению к
радикалам M_1^* и M_2^*
выше, чем мономера
 M_2 , и сополимер при
всех составах
мономерной смеси
обогащён мономером
 M_1 .



- 5-й случай:
- $r_1 > 1$; $r_2 > 1$; $K_{11} > K_{12}$;
 $K_{22} > K_{21}$.
- Этому случаю соответствует состояние, когда оба радикала легче присоединяются к «своим» мономерам, чем к «чужим».



Значение констант сополимеризации некоторых пар мономеров

M_1	M_2	r_1	r_2
Стирол	Акриловая кислота	0,15	0,25
Стирол	Метакриловая кислота	0,15	0,70
Стирол	Метилметакрилат	0,50	0,44
Стирол	Винилацетат	55	0,01
Стирол	Малеиновый ангидрид	0,02	0
Винилацетат	Винилхлорид	0,23	1,68
Винилацетат	Метилакрилат	0,10	9,00

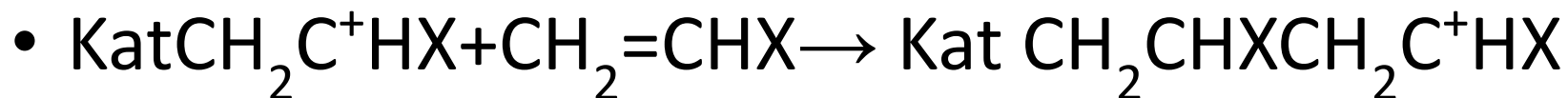
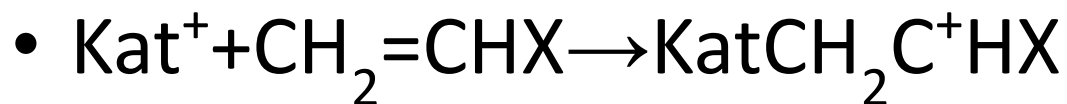
- Кинетика ПМ различных мономеров зависит от их строения. Скорость цепной ПМ олефинов или диолефинов зависит главным образом от степени поляризации или легкости смещения электронной плотности в молекуле мономера (поляризуемость двойной связи в молекуле).
- Степень поляризации молекулы характеризуется ее *дипольным моментом*. Двойная связь молекулы этилена неполяризована и ее дипольный момент равен нулю. Введение заместителей, особенно несимметричное, приводит к изменению электронной плотности двойной связи, и молекула становится полярной. Значения дипольных моментов мономеров: этилен – 0, пропилен ($\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$) – 0,35, стирол ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}_2$) – 0,37, изобутилен ($(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$) – 0,49, винилхлорид ($\text{ClCH}=\text{CH}_2$) – 1,44, акрилонитрил ($\text{CH}_2=\text{CHCN}$) – 3,88.

- Симметричное замещение атомов водорода в этилене одинаковыми атомами или группами не сообщает молекуле полярности. Если же заместители в симметрично замещенной молекуле этилена различны, то молекула такого производного этилена является полярной.
- Электронодонорные заместители (алкил-; алкокси-; фенильная группа) увеличивают электронную плотность двойной связи С-С и вызывают сдвиг плотности электронного облака в сторону CH_2 -группы, т.е. отталкивают электроны в направлении к углеродному атому незамещенной метиленовой группы.

- Особенностью ионной полимеризации является очень высокая скорость реакции при низких температурах, что обусловлено низкой энергией активации процесса образования активных центров. Ионную полимеризацию проводят в растворе,

- Полимеризация ненасыщенных соединений может происходить не только по радикальному механизму, но и по ионному – катионному или анионному. Ионная ПМ является цепным процессом.
- ИПМ протекает в присутствии катализаторов, которые не расходуются (как инициаторы) в процессе ПМ и не входят в состав цепи. В отличие от радикальной ПМ, протекающей путем передачи по цепи неспаренного электрона, ионная ПМ протекает с образованием либо иона карбония, либо карбаниона с последующей передачей цепи положительного или отрицательного заряда. В зависимости от характера катализатора (kt) и заряда, образующегося иона различают катионную или анионную ПМ.

- Катионная ПМ – протекает в присутствии соединений типа кт Фриделя-Крафта (апротонные кислоты) - $AlCl_3$, BF_3 , $TiCl_4$, $SnCl_4$, и др. реже применяют протонные кислоты – HCl , H_2SO_4 , H_3PO_4 и другие электроноакцепторные соединения. Схематически катионную ПМ можно изобразить:



- В настоящее время известны четыре типа образования иницирующих катионов:
- 1. диссоциация катализаторов;
- 2. диссоциация комплекса, образующегося из катализатора и сокатализатора;
- 3. взаимодействие катализатора и мономера;
- 4. взаимодействие комплекса катализатора и сокатализатора с мономером.

первому типу (дисс. Кт) происходит в случае применение в качестве кт протонных кислот:

- $\text{HX} \rightarrow \text{H}^+ + \text{X}^-$
- $\text{H}^+ + \text{CH}_2=\text{CHX} \rightarrow \text{CH}_3\text{C}^+\text{HX}$
- $\text{CH}_3\text{C}^+\text{HX} + \text{CH}_2=\text{CHX} \rightarrow \text{CH}_3\text{CHXCH}_2\text{C}^+\text{HX}$
и т.д.

образуются в результате диссоциации комплексов из апротонной кислоты и сокатализатора.

- Образование катионов в этом случае можно представить.
- $\text{TiCl}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{TiCl}_4\text{OH}]^- \text{H}^+ \rightleftharpoons [\text{TiCl}_4\text{OH}]^- + \text{H}^+$
- $\text{TiCl}_4 + \text{HCl} \rightarrow [\text{TiCl}_5\text{OH}]^- \text{H}^+ \rightleftharpoons [\text{TiCl}_5]^- + \text{H}^+$
- $\text{H}^+ + \text{CH}_2=\text{CHX} \rightarrow \text{CH}_3\text{C}^+\text{HX}$
- Рост цепи происходит присоединение молекул мономера к иону карбония
- $\text{CH}_3\text{C}^+\text{HX} + \text{CH}_2=\text{CHX} \rightarrow \text{CH}_3\text{CHXCH}_2\text{C}^+\text{HX}$ и т.д.