

## СИНТЕЗ ПОЛИМЕРОВ

Химия как справедливо отмечал В. Прелог: “... *занимает уникальное место среди естественных наук, так как она имеет дело не только с веществами естественного происхождения, а создает самостоятельно большую часть своих объектов путем синтеза*”. Особенно это утверждение относится к органической химии, поскольку именно она создает новые вещества, которые являются в свою очередь объектами исследования.

Химия ВМС также имеет дело с созданием новых веществ, причем такого их многообразия и различия по свойствам, а следовательно по областям применения, что всякие сравнения теряют смысл. Решающее значение при синтезе (или модифицировании полимера) имеют не только соображения “молекулярного дизайна”, т.е. желание химика, но и прогноз термодинамики, кинетики и стереохимии о возможностях такого синтеза, а также предположение появления каких-либо полезных свойств материала на основе данного полимера.

По своему механизму процессы синтеза полимеров могут быть разделены на два основных типа: **полимеризация** (цепная и ступенчатая) - макромолекулы образуются за счет раскрытия ненасыщенных связей или циклов; и **поликонденсация** (иногда называемая ступенчатой полимеризацией) - макромолекулы соединяются путем реакций функциональных групп. Получаемые этими способами полимеры можно затем модифицировать с помощью различных химических реакций, что позволяет получать материалы с самыми различными свойствами.

Наиболее изучена и распространена полимеризация мономеров, содержащих C=C связи.

**Полимеризацией называется цепная реакция, в ходе которой молекулы мономера последовательно присоединяются к активному центру, находящемуся на конце растущей цепи. В зависимости от природы активного центра различают радикальную и ионную полимеризацию.**

Для цепных реакций существует понятие **длины кинетической цепи**, равной числу химических актов, возбужденных одной исходной активной частицей, например радикалом. При полимеризации развитие кинетической цепи, т.е. последовательности актов присоединения мономера к активному центру, сопровождается ростом **материальной цепи** - макромолекулы. В зависимости от механизма полимеризации длина кинетической цепи может быть равна длине материальной цепи, может быть больше или меньше ее.

Полимеризация вызывается **первичными активными центрами**, образующимися из специально вводимых соединений - **инициаторов** при радикальной полимеризации и **катализаторов** при ионной, или в результате физического воздействия на систему (например, путем облучения мономера). Полимеризация мономера может проводиться в растворителе и в отсутствие растворителя. В последнем случае процесс называется полимеризацией **в массе** (мономера) или полимеризацией **в блоке**. Если образующийся полимер растворим в мономере и растворителе, то полимеризация протекает без разделения фаз и называется **гомогенной**. Если они несовместимы, то образующий-

ся полимер выделяется в отдельную фазу, и такая полимеризация называется **гетерофазной**. Внешним признаком гетерофазной полимеризации является помутнение полимеризующейся системы.

Процесс полимеризации может быть обратимым. Реакция, обратная полимеризации, называется **деполимеризацией**. Она также протекает по цепному механизму и заключается в последовательном отщеплении молекул мономера от макромолекулы, имеющей на конце активный центр (макрорадикал или ион).

Полимеризация мономера возможна при условии (для гетерофазной полимеризации в блоке, когда концентрация мономера и полимера не изменяется, а изменяется лишь количество мономерной и полимерной фаз):

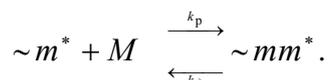
$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$$

где  $\Delta G, \Delta H, \Delta S$  - изменение свободной энергии Гиббса, энтальпии и энтропии системы при превращении мономера в полимер (свободная энергия, энтальпия и энтропия полимеризации).

При полимеризации мономеров с кратными связями обычно  $\Delta H < 0, \Delta S < 0$ , т.е. существует некая температура  $T_n$ , ниже которой возможен процесс полимеризации:  $\Delta G < 0$  при  $\Delta H > T\Delta S$ , или  $T < T_n = \frac{\Delta H}{\Delta S}$ .

При  $T > T_n$  и  $\Delta G > 0$  полимеризация термодинамически запрещена и возможна лишь деполимеризация макромолекул.

При  $T = T_n$  и  $\Delta G = 0$  в системе устанавливается **полимеризационно-деполимеризационное равновесие**:



Более распространена гомогенная полимеризация в растворителе или в массе, при которой меняется концентрация мономера и полимера. В таких системах  $T_n$  связана с равновесными концентрациями. Из рассмотрения вышеприведенного полимеризационно-деполимеризационного равновесия следует:

$k_p [m^*][M] = k_o [m^*]$ , а  $K_{равн.} = \frac{k_p}{k_o} = \frac{1}{[M]}$ , где  $[M]$  - равновесная концентрация мономера.

Применяя к данному равновесию уравнение изотермы реакции:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln K_{равн.}$$

и учитывая, что при равновесии  $\Delta G = 0$ , получаем

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = -RT \ln K_{равн.}$$

Тогда, подставив значение  $K_{равн.} = \frac{k_p}{k_o} = \frac{1}{[M]}$ , получим уравнение, связывающее предельную равновесную температуру полимеризации и равновесную концентрацию мономера:

$$T_n = \frac{\Delta H^\circ}{\Delta S^\circ + R \ln[M]}$$

Величины  $\Delta G^\circ, \Delta H^\circ, \Delta S^\circ$  - называются стандартными и относятся к превращению чистого мономера (или одного моля мономера в растворе) в аморфный полимер. При  $[M]=1$  формулы для  $T_n$  совпадают для обоих рассмотренных случаев.

Предельные температуры указываются в справочниках и обычно относятся к равновесной концентрации мономера  $[M]=1$ :

Мономер	$-\Delta H$ , кДж/моль	$T_n$ , С
Этилен	94.3	351
Стирол	75.8	397
Метилметакрилат	55.3	197
Формальдегид	21.0	120
Ацетальдегид	~0	-31
Ацетон	~0	-173

Теплота полимеризации может быть рассчитана через энергии связей:

$$-\Delta H = 2E_{c-c} - E_{c=c},$$

для производных этилена  $2E_{c-c} > E_{c=c}$ , поэтому полимеризация таких мономеров - процесс **экзотермический**. Причем введение заместителя снижает теплоту полимеризации за счет сопряжения заместителя с двойной связью.

Для мономеров, полимеризующихся по связи С=О, теплоты полимеризации значительно меньше и близки к нулю. Именно поэтому нельзя получить устойчивый полимер на основе альдегидов и кетонов (исключая полиформальдегид), поскольку они термодинамически устойчивы при отрицательных температурах.

## РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

Радикальная полимеризация инициируется свободными радикалами - активными частицами, имеющими неспаренный электрон. Свободные радикалы могут возникнуть в результате действия на систему физических факторов, а также чисто химическим путем - при гомолитическом распаде соединений с относительно невысокими энергиями связи или в результате протекания окислительно-восстановительных процессов.

Основные стадии радикальной полимеризации: **инициирование, рост цепи, обрыв цепи и передача цепи**.

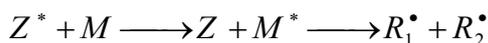
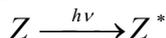
При действии физических факторов возможно **термическое, фотохимическое и радиационно-химическое** инициирование.

Термическое иницирование. Заметно при температуре выше 100°C. Часто обусловлено распадом случайных примесей. Чистые мономеры (стирол и метилметакрилат) самоиницируются в ходе бимолекулярной реакции.

Фотохимическое иницирование. При действии УФ-света из мономера могут образоваться свободные радикалы:

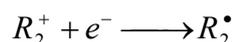
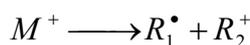
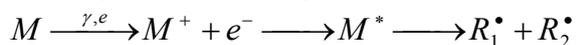


Если мономер не поглощает свет в используемой области, то необходимо использование фотосенсибилизатор (соединение с развитой системой сопряжения, например, бензофенон  $C_6H_5COC_6H_5$ ). В некоторых случаях добавка может действовать как фотоинициатор (само распадается на радикалы, например, перекиси).



Скорость фотоиницируемой полимеризации пропорциональна корню квадратному из интенсивности облучения и концентрации фотосенсибилизатора.

Радиационно-химическое иницирование. Молекулы мономера при действии ускоренных электронов или  $\gamma$ -излучения ионизируются, а затем дают радикалы:



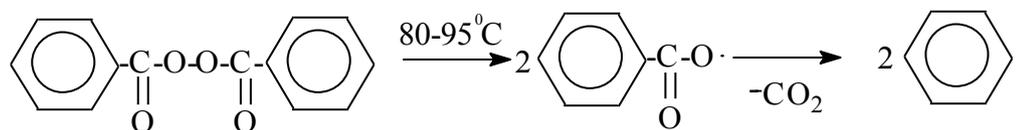
Энергия возбуждения может превысить энергию разрыва химической связи, в результате молекула распадается на радикалы. Таким образом можно иницировать *привитую полимеризацию*.

Часто для иницирования в мономер вводят **инициаторы**, т.н. *вещественное* или *химическое* иницирование. Инициаторами являются вещества, легко распадающиеся с образованием свободных радикалов.

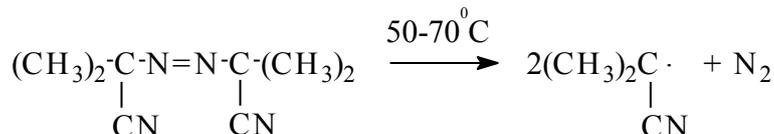
Химическое иницирование. Термический, фото- и радиационно-химический способы иницирования хотя и обладают рядом преимуществ, сопровождаются различными побочными реакциями (разветвления, деструкции и т.д.), поэтому чаще используют химическое иницирование.

В качестве вещественных инициаторов используют вещества, легко распадающиеся на радикалы (перекиси, азосоединения), или окислительно-восстановительные системы.

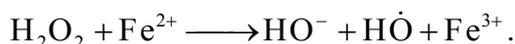
Перекись бензоила:



Азобисизобутиронитрил (динитрил азобисизомаасляной кислоты - ДАК):



Реактив Фентона (при полимеризации при низких температурах до 0°C в водных или эмульсионных средах):



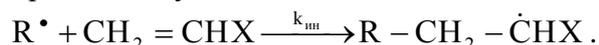
В органических средах окислительно-восстановительное инициирование проводят ацилперекисями, используя в качестве восстановителей амины.

Инициатор	T <sub>применения</sub> , °C	E <sub>инн</sub> , кДж/моль	Эфф.ин., f
перекись третбутила	120-140	166.7	1.00 (стирол)
перекись бензоила	60-90	130.2	0.83 (стирол)
ДАК	40-70	123.9	0.5-0.7

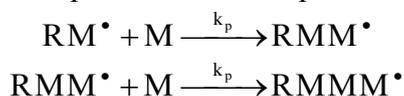
Образующиеся радикалы могут вновь соединиться в “клетке”, образованной молекулами мономера и растворителя (эффект клетки или первичной рекомбинации), поэтому отношение радикалов, инициирующих полимеризацию к общему числу радикалов, образовавшихся при распаде инициатора, называется *эффективностью инициирования* - *f*.

Выбор инициатора чаще всего обусловлен его растворимостью в мономере или растворителе и температурой процесса. Энергия активации химического инициирования колеблется от 110 до 170 кДж/моль. При окислительно-восстановительном инициировании энергия активации снижается до 42 кДж/моль.

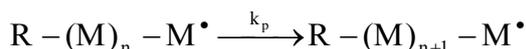
Радикал, образующийся при распаде инициатора, присоединяется к двойной связи мономера и начинает реакцию цепь:



**Рост цепи** заключается в последовательном присоединении молекул мономера к образующемуся активному центру. При этом развитие кинетической цепи (передача активного центра) сопровождается образованием материальной цепи (макромолекулы):

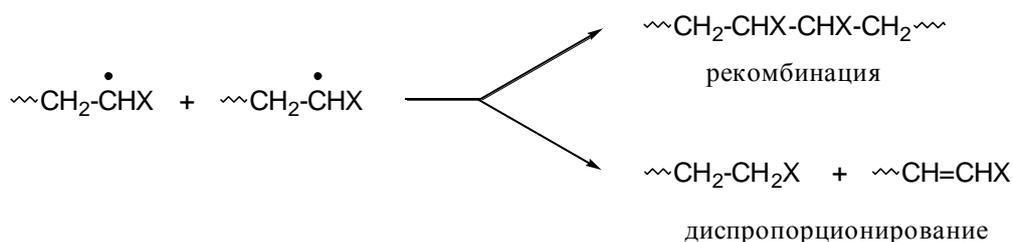


.....



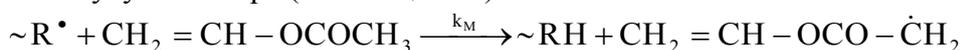
Стадия роста цепи характеризуется малой энергией активации (12-40 кДж/моль) и большой скоростью реакции (для большинства мономеров  $k_p = 10^2 - 10^4$  л/моль·с. Константы скорости и энергия активации роста цепи зависят от природы мономера и параметров реакционной среды.

**Обрыв цепи** происходит в результате гибели активных центров. Обычно это приводит к обрыву материальной и кинетической цепи. Энергия активации обрыва составляет 8-17 кДж/моль и в основном определяется энергией активации диффузии радикалов. Обрыв может наступить при любой длине макромолекулы в результате взаимодействия двух макрорадикалов:

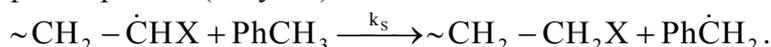


а также при взаимодействии растущих макрорадикалов с низкомолекулярными веществами (инициаторами, ингибиторами и др.). Время жизни растущих макрорадикалов мало ( $10^{-6}$ - $10^{-9}$  с), однако при снижении температуры и увеличении вязкости системы оно возрастает вследствие уменьшения подвижности макрорадикалов и снижения скорости обрыва цепи. Кинетический режим полимеризации сменяется диффузионным, а стационарность процесса нарушается. Увеличение времени жизни макрорадикалов при повышении вязкости системы приводит к ускорению полимеризации по достижении определенной скорости конверсии (**гель-эффект**). Например, при полимеризации в массе при 15-25% превращения мономера в полимер вязкость увеличивается в 10 000 - 100 000 раз, а после стеклования полимеризация останавливается, причем степень превращения останавливается на 80-95%. Гель-эффект уширяет ММР до коэффициента полидисперсности 5-10. Часто справедливо равенство  $k_o \cdot \eta = const$ , т.е. чем выше вязкость, тем меньше вероятность обрыва цепи.

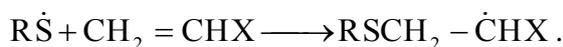
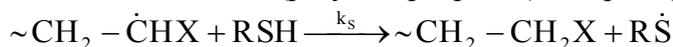
**Передача цепи** происходит при отрыве радикалом атома или группы атомов от какой-либо молекулы (передатчика цепи). Например, передача цепи может осуществляться через молекулу мономера (винилацетата):



или через молекулу растворителя (толуола):



Или через специально вводимые вещества (регуляторы роста), например, меркаптаны:



При этом сохраняется кинетическая цепь, но материальная цепь прекращает расти и молекулярная масса образующегося полимера снижается. Способность к участию в передаче цепи при радикальной полимеризации характеризуют константами передачи цепи на мономер, на растворитель, на ингибитор и т.д.:

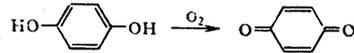
$$C_S = \frac{k_S}{k_p}, C_M = \frac{k_M}{k_p}, C_I = \frac{k_u}{k_p}$$

Для большинства мономеров значение  $C_M$  невелико ( $0.1-5$ )· $10^{-4}$ . Однако при полимеризации мономеров, содержащих подвижные атомы водорода, значение  $C_M$  существенно увеличивается, например для винилацетата  $C_M = 2 \cdot 10^{-3}$ , а для аллиловых мономеров аномально велика (один акт передачи цепи на 4-10 актов присоединения мономера, поэтому их скорость полимеризации низка и получаются низкомолекулярные продукты).

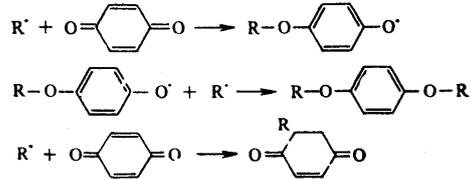
Из растворителей высокие значения  $C_S = 9 \cdot 10^{-3}$  (при полимеризации стирола в четыреххлористом углероде) имеет  $CCl_4$ . Для некоторых соединений  $C_S \geq 1$  - это регуляторы полимеризации, например, меркаптаны *n*-*BuSH* ( $C_S=2.2$ ),  $CBr_4$  ( $C_S=1.4$ ). Это высокоактивные передатчики цепи, называемые регуляторами молекулярной массы полимеров. Наиболее инертным растворителем является бензол  $C_S=10^{-5}$ .

Для ингибиторов полимеризации  $C_I \gg 1$  (предотвращают самопроизвольную полимеризацию мономера при хранении). Ингибиторы могут присоединяться к радикалу с образованием стабильного радикала, неспособного продолжать кинетическую цепь, или насыщенного соединения (если ингибитор - стабильный радикал).

Например, часто используют гидрохинон, который активен при наличии примесей кислорода:

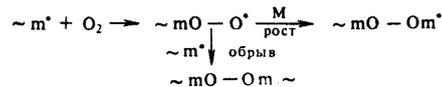


Далее хинон участвует в реакциях с радикалами роста:



Константа  $C_u = 518$  для бензохинона при полимеризации стирола при  $50^\circ\text{C}$ .

Ингибирующее влияние кислорода на процесс радикальной полимеризации можно объяснить схемой:



Полимеризация не начинается пока не израсходуется кислород. При полимеризации стирола для кислорода  $C_u = 14600$  при  $50^\circ\text{C}$ . Перекисные радикалы малоактивны и участвуют в обрыве цепи, но могут с малой скоростью участвовать и в реакциях роста.

Кроме всего прочего возможна передача цепи на полимер, особенно при полимеризации до глубоких степеней превращения (так получают промышленные полимеры) в блоке. При этом увеличивается разветвленность макромолекул:

$$\rho = -C_p \left[ 1 + \frac{1}{x} \ln(1-x) \right],$$

где  $\rho$  - плотность ветвления (число ветвлений на одно элементарное звено),  $C_p$  - константа передачи на полимер,  $x$  - степень конверсии. Для уменьшения влияния ветвления (возможны сшивки!) вводят регуляторы или проводят процесс полимеризации гетерофазно.