

VIII ЛЕКЦИЯ

КИНЕТИКА РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ.

На кинетике реакции полимеризации и свойствах образующегося полимера отражается множество факторов: вязкость среды (иммобилизация растущих цепей из-за гелевого эффекта или образовании нерастворимого полимера), температура, давление, активность мономера, способ инициирования, способ проведения полимеризации, наличие примесей и т.д.

Общее кинетическое уравнение полимеризации может быть выведено без учета реакций передачи цепи. Если допустить, что активность макрорадикала не зависит от его длины и мономер расходуется только на стадиях инициирования и роста цепи, то скорость полимеризации (или скорость расходования мономера) можно описать уравнением:

$$-\frac{dM}{d\tau} = v_i + v_p,$$

где v_i, v_p - скорости инициирования и роста. Расход мономера на стадии инициирования гораздо меньше, чем при росте цепи, поэтому можно пренебречь первым членом уравнения и скорость полимеризации представить как сумму многих отдельных последовательных реакций роста. А так как $k_p = \text{const}$ для этого множества реакций, то можно записать:

$$-\frac{dM}{d\tau} = v = v_p = k_p [\dot{R}] \cdot [M]$$

Концентрацию радикалов, которую трудно измерить, можно исключить из рассмотрения, используя *принцип стационарности*. Согласно этому принципу, концентрация радикалов при полимеризации достигает небольшой постоянной величины, когда

$$v_i = v_o = k_i [I] = k_o [\dot{R}]^2 \quad \text{и} \quad \frac{d[\dot{R}]}{d\tau} = 0$$

Тогда можно записать для стационарного участка процесса полимеризации:

$$v = k_p \left(\frac{k_i}{k_o} \right)^{0.5} [I]^{0.5} [M]$$

Из уравнения (применяемого на начальных стадиях) следует, что скорость полимеризации увеличится в $\sqrt{2}$ раз при удвоении скорости инициирования, это объясняется бимолекулярностью реакций обрыва. Пропорциональность скорости полимеризации от концентрации мономера выполняется не всегда и, как правило, степень больше 1, что связано с участием мономера на стадии инициирования и в реакциях передачи цепи.

Степень полимеризации также может являться характеристикой процесса полимеризации. Длина кинетической цепи ν (т.е. количество присоединившихся молекул мономера, приходящееся на один образовавшийся активный центр) можно найти из соотношения скорости полимеризации к скорости инициирования (или обрыва на стационарном участке):

$$\nu = \frac{k_p [M]}{k_i^{0.5} k_o^{0.5} [I]^{0.5}}$$

Средняя степень полимеризации при рекомбинационном обрыве цепи равна:

$$\bar{P} = 2 \cdot v,$$

а при диспропорционировании:

$$\bar{P} = v.$$

Во многих случаях встречаются оба эти два варианта обрыва цепи:

$$\bar{P} = \frac{k_p[M]}{\frac{1}{2}(1-\lambda)k_o^{0.5}k_u^{0.5}[I]^{0.5}},$$

где λ - доля макрорадикалов, обрывающих цепь по механизму диспропорционирования, а $(1-\lambda)$ - доля макрорадикалов, гибнущих при рекомбинации.

Т.е. увеличение концентрации радикалов и, следовательно, скорости радикальной полимеризации приводит к образованию макромолекул меньшей молекулярной массы.

Длина кинетической цепи при $T=\text{const}$ определяется природой мономера и не зависит от способа инициирования, а также от природы инициатора.

С учетом реакций передачи цепи:

$$\bar{P} = \frac{v_p}{v_o + \sum v_{\text{пер}}}$$

$$\text{где } \sum v_{\text{пер}} = (k_M[M] + k_S[S]) \cdot [\dot{R}],$$

выражая концентрацию радикала через скорость полимеризации v_p и используя константы передачи на мономер и растворитель, получаем:

$$\frac{1}{\bar{P}} = \frac{1}{2} \frac{(1+\lambda)k_o}{k_p^2} \frac{v_p}{[M]^2} + C_M + C_S \frac{[S]}{[M]}.$$

Если проводить полимеризацию в присутствии разных количеств инициатора и определить значения $\bar{P}$ и v_p , то, используя (как правило линейную) зависимость

$\frac{1}{\bar{P}} - \frac{v_p}{[M]^2}$, можно определить значения константы C_M , а также отношение констант об-

рыва и роста. Например, отношение $\frac{k_p}{k_o^{0.5}}$, определяющее скорость полимеризации различных мономеров при $[M]=\text{const}$, $[I]=\text{const}$ при 60°C для полимеризующегося с высокой скоростью винилацетата равна 0.33, а для стирола 0.022.

Молекулярно-массовое распределение при радикальной полимеризации обычно получается широким, а детальный характер в условиях гомогенного процесса определяется механизмом ограничения растущих цепей: в случае диспропорционирования и (или) передаче $M_w/M_n \approx 2$, а при обрыве рекомбинацией $M_w/M_n \approx 1.5$. При параллельном осуществлении обеих реакций бимолекулярного обрыва - это отношение имеет промежуточное значение. При полимеризации до глубоких степеней превращение мономеров или при образовании нерастворимого полимера наблюдается значительное уширение ММР, вплоть до появления полимодального ММР.

Влияние температуры на процесс радикальной полимеризации можно оценить по уравнению Аррениуса:

$$k = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad \text{или} \quad \ln k = \ln A - E / RT.$$

При термическом инициировании скорость полимеризации зависит от соотношения трех констант скоростей реакции: $k_p (k_u/k_o)^{0.5}$. Совместным решением уравнений Аррениуса для отдельных стадий полимеризации с учетом того, что суммарная энергия активации полимеризации равна:

$$E_{\text{сум}} = E_p + (E_u/2) - (E_o/2)$$

получаем уравнение общей скорости полимеризации:

$$\ln v = \ln \left[A_p \left(\frac{A_u}{A_o} \right)^{0.5} \right] + \ln [I]^{0.5} [M] - E_{\text{сум}} / (RT)$$

Величины $E_{\text{сум}}$ и A можно найти, построив зависимости $\ln v$ от $1/T$. Для большинства инициаторов энергия активации при их распаде равна 120-150 кДж/моль. Для большинства известных мономеров E_p и E_o находятся в интервале 20-45 кДж/моль и 8-20 кДж/моль соответственно, поэтому $E_{\text{сум}}$ обычно составляет около 80 кДж/моль и зависит в основном от величины энергии активации процесса инициирования. Величина $E_{\text{сум}}=80$ кДж/моль отвечает двух- или трехкратному увеличению скорости процесса при повышении температуры на 10°C.

При окислительно-восстановительном инициировании $E_{\text{сум}}$ не превышает 40 кДж/моль, а при фотохимическом инициировании $E_{\text{сум}}$ не больше 20 кДж/моль. Так как энергии активации соответствующих процессов инициирования не превышают 60 кДж/моль в первом случае и равна нулю во втором. Т.е. в этих случаях зависимость от температуры еще меньше.

Влияние давления на процесс радикальной полимеризации обусловлен уменьшением объема системы. Например, плотности стирола и полистирола равны 0.91 и 1.06 г/см³, соответственно. Согласно принципу Ле Шателье давление должно увеличивать скорость процесса. Действительно, при повышении давления в 1000 раз скорость полимеризации стирола увеличивается в 10 раз, а $\bar{P}$ в 2 раза (макрорадикалы свернуты в клубки, а неспаренная валентность внутри клубка, куда проникает только мономер). В таких условиях удается запolyмеризовать некоторые мономеры.

СПОСОБЫ ПРОВЕДЕНИЯ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Радикальную полимеризацию проводят в основном в блоке (массе), растворе, эмульсии, суспензии и газовой фазе. При этом процесс может протекать в гомогенных или гетерогенных условиях. Кроме того, фазовое состояние исходной реакционной смеси может также меняться в ходе полимеризации.

Полимеризация в блоке (в массе) проводится в отсутствие растворителя, благодаря чему не происходит загрязнения полимера. Однако процесс трудно поддается регулированию вследствие высокой *экзотермичности* полимеризации. По мере полимеризации увеличивается вязкость среды и затрудняется отвод тепла, вследствие чего возникают местные перегревы, приводящие к деструкции полимера, неоднородности его по молекулярной массе. Достоинствами полимеризации в массе является возможность получения полимера в форме сосуда, в котором проводится процесс без какой-либо дополнительной обработки.

Полимеризация в растворе лишена многих недостатков блочной полимеризации.

ции. При ее проведении устраняется возможность местных перегревов, поскольку теплота реакции легко снимается растворителем, выполняющим также роль разбавителя, уменьшается вязкость реакционной системы, что облегчает ее перемешивание. Однако данный способ полимеризации имеет и недостатки. При проведении полимеризации в ряде растворителей возрастает доля реакций передачи цепи, что приводит к уменьшению молекулярной массы полимера. Кроме того, полимер может быть загрязнен остатками растворителя, который не всегда легко удаляется из полимера.

Полимеризацию в растворе проводят двумя способами. По первому способу для полимеризации применяют растворитель, в котором растворяется и мономер, и полимер. Получаемый раствор используют как таковой или выделяют полимер осаждением либо испарением растворителя. По второму способу полимеризацию в растворе проводят в жидкости, в которой растворяется мономер, но не растворяется полимер. Полимер по мере образования выпадает в твердом виде и может быть отделен фильтрованием.

Полимеризация в суспензии (бисерная или гранульная) широко используется для синтеза различных полимеров. При этом мономер диспергируют в воде в виде мелких капелек. Устойчивость дисперсии достигается механическим перемешиванием и введением в реакционную систему специальных добавок - стабилизаторов. При полимеризации в суспензии применяют растворимые в мономере инициаторы. Процесс полимеризации осуществляется в каплях мономера, которые можно рассматривать как *микрореакторы* блочной полимеризации. Достоинством этого способа является хороший отвод тепла, а недостатком - возможность загрязнения полимера остатками стабилизатора.

Полимеризация в эмульсии (латексная полимеризация, латекс - это водная коллоидная дисперсия полимерных частиц размером 10^{-4} - 10^{-5} см) также является широко распространенным способом получения полимеров. При эмульсионной полимеризации в качестве дисперсионной среды обычно используют воду, в качестве эмульгатора - различные мыла. Для иницирования процесса чаще всего применяют водорастворимые инициаторы, окислительно-восстановительные системы. Полимеризация может протекать в молекулярном растворе мономера в воде, на поверхности раздела капля мономера-вода, на поверхности или внутри мицелл мыла, на поверхности или внутри образующихся полимерных частиц, набухших в мономере.

Достоинством эмульсионной полимеризации является возможность осуществления процесса с большими скоростями с образованием полимера высокой молекулярной массы, а также легкость теплоотвода; недостатками эмульсионной полимеризации являются необходимость удаления остатков эмульгаторов и большое количество сточных вод, требующих специальной очистки.

При **газофазной полимеризации** мономер (например, этилен) находится в газообразном состоянии. В качестве инициаторов могут использоваться кислород и пероксиды. Процесс протекает при высоком давлении.

Твердофазная полимеризация - это полимеризация мономеров, находящихся в кристаллическом или стеклообразном состоянии. При этом молекулы мономера жестко фиксированы в пространстве и подвижность их крайне ограничена, что определяет особенности кинетики процесса и структуру образующихся макромолекул. Для иницирования полимеризации используют ускоренные электроны или γ -излучение.

Существует два крайних случая перехода мономерного кристалла в полимер (возможно множество промежуточных случаев):

- структура мономерного кристалла существенно определяет структуру полимера, т.н. *топотактический процесс* (например, полимеризация сопряженных *диациетиленов* или *триоксана*)

(Другой пример топотактической полимеризации - радиационно-химическая полимеризация 2,3-диметилбутадиена-1,3 в гексагональных кристаллах мочевины, в которых образуются каналы, заполненные линейными последовательностями мономеров, причем полимер получается стереорегулярным.);

- полимер возникает как самостоятельная фаза в протяженных дефектах кристаллической решетки мономера, что приводит к дальнейшей ломке мономерного кристалла; образующаяся полимерная фаза *аморфна* (например, полимеризация *акриламида*).

ИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

Ионная полимеризация - это цепной процесс, в котором присоединение мономера к растущим цепям происходит гетеролитически. Активными центрами на концах цепей являются ионы, образующие с противоионами пару, которые генерируются под действием катализаторов или ионизирующих излучений. Степень разделения компонентов ионной пары может быть различна. Обычно выделяют три характерных случая:

	Катионный активный центр	Анионный активный центр
поляризованная связь	$\sim m^{\delta+} - A^{\delta-}$	$\sim m^{\delta-} - K^{\delta+}$
тесная ионная пара	$\sim m^+ A^-$	$\sim m^{\delta-} K^+$
свободные ионы	$\sim m^+$	$\sim m^-$

Каждая из этих форм активного центра существенно отличается по активности. Поэтому для ионной полимеризации **характерно большее влияние природы реакционной среды на скорость процесса и структуру образующегося полимера**, так как в системе могут сосуществовать ионные центры различного типа, причем их соотношение изменяется при изменении температуры. При изменении диссоциирующей и сольватирующей способности среды процессы ионной полимеризации осложняются различными сопутствующими эффектами (изомеризацией, димеризацией, образованием нестереорегулярного полимера и др.).

Влияние механизма полимеризации стирола на скорость роста цепи
(при 298K)

Механизм	k_p , л/моль·с
Радикальный	35
Катионный	
свободные ионы	$3.5 \cdot 10^6$
ионные пары	7.7
Анионный	
свободные пары	$6.5 \cdot 10^4$
ионные пары	80

Внедрение мономера в растущую полимерную цепь осуществляется между заряженным концом растущей макроцепи и противоионом, при этом могут создаваться условия способствующие упорядочению структуры полимера.

Ионная полимеризация протекает через последовательные элементарные стадии инициирования, роста цепи, передачи и обрыва цепи.

Особенностью ионных полимеризационных процессов является малая вероятность кинетического обрыва цепи, поэтому растущие цепи сохраняют активность и после исчерпания мономера. Такие цепи называют “живыми”. Этот эффект используют для получения блок-сополимеров.

Значения энергий активации ионной полимеризации значительно ниже по сравнению с радикальной полимеризацией, поэтому они проводятся при низких температурах, часто отрицательных, так как при понижении температуры увеличивается устойчивость ионных пар.

Существенный характер имеет выбор растворителя. Нужен растворитель, который обладает хорошей сольватирующей способностью, не замерзает при понижении температуры, а также не реагирует с катализаторами ионной полимеризации. Наиболее подходящими растворителями, отвечающими этим требованиям, являются: CH_3Cl хлористый метил, C_5H_{12} пентан, Ph-NO_2 нитробензол и некоторые другие. В таких растворителях при увеличении сольватирующей способности увеличивается расстояние между ионами в ионной паре, а следовательно изменяется активность центра полимеризации.

Изменяя природу иона или противоиона в гетерополярном инициаторе, можно направить его действие на раскрытие определенных связей в мономере $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{N}$, эпоксидных циклов и т.д. В том числе ионоактивные инициаторы способны иницировать полимеризацию мономеров, не полимеризующихся по радикальному механизму (гомологи этилена, диены, гетероциклические соединения).

Решающее значение имеет химическое строение мономера. Винильные мономеры с электронодонорными заместителями (изобутилен, виниловые эфиры) полимеризуются по катионному механизму, а с электроноакцепторными (акрилонитрил, акрилаты) по анионному. Стирол полимеризуется по различным механизмам, так как за счет сопряжения с кольцом могут стабилизироваться и положительные, и отрицательные, и радикальные центры.

Ионная полимеризация хуже изучена, чем радикальная. Нет единой кинетической схемы и каждый случай описывается своими особенностями кинетики.