

Ю.П.Гетьманчук

Г 44 Полімерна хімія. (Ч.1. Радикальна полімеризація) : Підручник.
К. : ВЦ "Київський університет", 1999. – 143с.

ISBN 966-594-109 – загальний

ISBN 966-594-103-8 – Ч.1.

Запропоновано поглиблений курс полімерної хімії, що включає розділи з радикальної іонної, координаційно-іонної полімеризації та поліконденсації. У першу частину підручника, присвячену радикальній полімеризації, вміщено розділи, що раніше не включалися в цей курс.

Для студентів, аспірантів хімічних факультетів та науковців і працівників.

Рецензенти: **В.Г.Сиромятников**, д-р хім. наук, проф., завідувач кафедри високомолекулярних сполук Київського університету імені Тараса Шевченка,
В.В.Шевченко, д-р хім. наук, проф., завідувач відділом сітчастих полімерів Інституту хімії високомолекулярних сполук НАН України

Затверджено радою
хімічного факультету
23 грудня 1998 року

Г

1706000000

ВЦ "Київський університет" 1999

ББК 24.7

ISBN 966-594-109 – загальний

ISBN 966-594-103-8 – Ч.1.

© Ю.П.Гетьманчук, 1999

ПЕРЕДМОВА

Пропонована книга є першою частиною підручника з полімерної хімії (хімії високомолекулярних сполук), присвяченого радикальній полімеризації. У другій частині буде розглянута йонна полімеризація, третій – поліконденсація. При написанні підручника автором використано 15-річний досвід викладання відповідного курсу на хімічному факультеті Київського університету ім. Тараса Шевченка.

"Полімерна хімія" є першим в Україні підручником, рекомендованим для університетів. (У 1971 р. у видавництві "Вища школа" вийшов підручник В.В.Анохіна "Хімія і фізикохімія полімерів" для технічних вузів). У колишньому СРСР єдиний підручник для університетів: А.М.Шур "Высокомолекулярные соединения" був виданий "Высшей школой" ще в 1981 р.

При написанні підручника використано літературу до 1997 р. включно. "Полімерна хімія" розрахована для студентів університетів технічних вузів і буде також корисна аспірантам та науковцям, які працюють у відповідній галузі.

УМОВНІ ПОЗНАЧЕННЯ

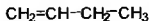
A – предекспонент у рівнянні Ареніуса
 C_i, C_m, C_p, C_s, C_z – відносні константи швидкості передачі ланцюга на ініціатор, мономер, полімер, розчинник та інгібітор відповідно.
 d – густина
 E – енергія
 f, f' – ефективність ініціювання та квантовий вихід фотоініціювання
 f_1, F_1 – мольні частки мономера M_1 у мономерній суміші та елементарних ланок M_1 у полімері відповідно
 $G, \Delta G$ – вільна енергія Гіббса та зміна вільної енергії Гіббса відповідно
 ΔH – ентальпія (тепловий ефект) реакції
 I – ініціатор
 I_0, I_a – інтенсивність світла, що падає й поглинається при фотоініціюванні
 $k_{11}, k_{12}, k_{22}, k_{21}$ – константи швидкості росту ланцюга при кополімеризації мономерів M_1 та M_2
 k_1, k_2, k_3, k_4 – константи швидкості ініціювання, росту, обриву та передачі ланцюга відповідно
 $\bar{M}_n, \bar{M}_w, \bar{M}_z$ – середньочислова, середньов'язкісна, середньомасова та Z-середня молекулярні маси відповідно
 \bar{P}_n, \bar{P}_w – середньочисловий та середньомасовий ступені полімеризації
 r_1, r_2 – відносні константи кополімеризації мономера M_1 та M_2
 ΔS – ентропія реакції
 v – середня довжина кінетичного ланцюга
 τ, τ' – час існування кінетичного ланцюга та час існування одиничного радикала
 V_1, V_2, V_3, V_4 – швидкості ініціювання, росту, обриву та передачі ланцюга відповідно.
 x – ступінь завершеності реакції

1. ВСТУП

1.1. Від "полімеру" Берцеліуса до макромолекули Штайдінгера

Полімерні речовини – багатоатомні ковалентно зв'язані структури – старі як наш світ. Спочатку на землі з'явилися неорганічні полімери – мінерали, що становлять головну частину земної тверді – літосфери. Значно пізніше, шляхом складної хімічної еволюції з'являються органічні полімери, і тільки після їх появи стала можлива еволюція біологічна, оскільки всі відомі види життєдіяльності реалізуються на основі органічних полімерів – білків, нуклеїнових кислот, полісахаридів. Людина ніколи не могла існувати без використання полімерів: це – їжа, одяг, тепло багаття, первісна зброя.

Становлення сучасних уявлень про будову полімерних речовин – процес драматичний та повчальний. У 1831 р. славетний Якоб Берцеліус (1779–1848) відкриває явище ізомерії (від гр. "ізо" – рівний, однаковий та "мерос" – частина, тобто "складений" з однакових частин). Ізомерами почали називати сполуки, які мають однакове кількісне співвідношення атомів, що їх складають. Таких випадків серед органічних речовин виявилось безліч. Обмірковуючи результати аналізу світільного газу, який містив "маслородний газ" – етилен (C_2H_4) та "вінне масло" – бутилен (C_4H_8), Берцеліус писав, що з ізомерними сполуками "не можна змішувати того, коли у двох тілах містяться однакові кількості елементарних тіл при різному абсолютному вмісті цих останніх ... Для того, щоб відрізнити подібні випадки однаковості складу при відміні в інших властивостях, я запропонував би називати їх полімерними (від гр. "поліс" – численний та "мерос" – частина)". На практиці, однак, в органічній хімії полімери вважалися підкласом ізомерії:



полімери

Цікаво, що сучасне розуміння слова "ізомер" змінилося: етилен є ізомером бутілену, а етилен (C_2H_4) не є ізомером бензолу (C_6H_6) тощо, але слово "полімер" повністю зберегло свій сенс, вкладений його Берцеліусом, хоч про існування справжніх полімерів він не мав жодної уяви. 1866 р., уже майже через 20 років після смері Берцеліуса, французький хімік Марселен Бертло (1827–1907) в своєму дослідженні "ізомерів ацетилену", тобто речовин, що мають співвідношення $\text{C}:\text{H}=1:1$, описує перетворення "ізомеру ацетилену" стиrolу (C_8H_8)₄ – у "смолоподібний полімер", який він назвав метастиrolом. Це перетворення проходило при довгому нагріванні, той факт, що рідкий стиrol при цьому не випаровується, а твердіє навів Бертло на думку, що декілька молекул стиrolу з'єднуються більшу, яка теж є "ізомером ацетилену", тому що зміни складу при цьому не відбувається. Цей процес він назвав полімеризацією.

У той же час процеси осмолювання органічних речовин були відомі хімікам і до Бертло. Утворення смоли було завжди неприємним небажаним для синтетика, тому що остання була дуже незручним об'єктом для дослідження: її неможливо було перекристалізувати перегнати, вона не мала чіткої температури плавлення. У хіміків органіків склалися традиційне негативне ставлення до смоли та смолоутворення. Останній процес вважався побічним, і дослідники намагалися звести його до мінімуму. Ця тенденція збереглася і в наш час: якщо при синтезі низькомолекулярних органічних сполук паралельно утворюється смола, її майже ніколи не досліджують, а навпаки, підбирають умови, за яких смолоутворення мінімальне.

З іншого боку, практичний інтерес до смол існував з давніх часів і з незапам'ятних часів використовувалися шелак, камеді, асфальт, каніфоль, бурштін, дьоготь. Каучук був відомий аборигенам Америки за сотні років до подорожі Колумба. У 1826 р. англієць Макінтош став випускати водотривкі тканини, покриті каучуком,

після відкриття американцем Гудіром у 1844 р. процесу вулканізації каучук стає вже стратегічним товаром. 1869 р. американцем Хіатом було одержано патент на першу пластмасу – целулоїд, що одержувалась зі штучної смоли – нітроцелюлози. У 1884 р. французький вчений і підприємець граф Луї Шардонне (1839–1924) знайшов спосіб заміни натурального шовку переробкою природної целюлози. Штучні смоли та вироби з них починають випускатися в промисловому масштабі вже наприкінці минулого сторіччя, але хімічна будова їх залишається незрозумілою.

У 1861 р. фундатор і перший голова Лондонського хімічного товариства Томас Грем (1805–1869), досліджуючи швидкість проходження розчинних речовин через мембрани, зауважив, що молекули кристалічних речовин проходять через них значно швидше, ніж молекули смол. Останні, серед яких був кістковий клей, він назвав колоїдами від гр. "кола" – клей. Пізніше дослідження показали, що колоїдні розчини здатні утворювати і низькомолекулярні кристалічні речовини. Після цього надовго закріпилася уявлення, що смоли складаються з невеликих органічних молекул, зв'язаних у великі агрегати – міцели за рахунок фізичних зв'язків (від лат. "міка" – крихта). Виміряні за допомогою осмометрії молекулярні маси природного каучуку (100000) та яєчного альбуміну (34000) на початку XX ст. викликали тільки недовіру до цього методу. Багато хіміків вважали, що смоли – це просто збруднені низькомолекулярні речовини, які не кристалізуються, оскільки не знайдено методи їх очистки.

Славнозвісний німецький хімік-органік, лауреат Нобелівської премії Еміль Фішер (1852–1919) з гордістю вважав, що молекулярна маса 4021, яку мав синтезований ним пептид, є рекордною серед відомих органічних сполук.

Творцем сучасної полімерної хімії справедливо вважається Ентер Герман Штаудінгер (1881–1965). Цей класичний німецький хімік-органік спочатку зовсім не збирався займатися дослідженням будови професійно неприємних йому смол. Досліджуючи властивості кетенів, які він уперше синтезував 1905 р. для їх димерів – дикетенів Штаудінгер запропонував добре відому зараз циклобутанову структуру. Для багатьох хіміків того часу здавалося сумнівним існування такого напруженого циклу, тому вони вважали, що молекули кетенів пов'язані між собою не ковалентними, а фізичними зв'язками як і у випадку колоїдів, тобто всіх

Підручник для вищої школи

відомих тоді природних і штучних смол. Так, борячись за існування низькомолекулярних дискстенів, Штаудінгер мимоволі почав досліджувати смоли, доводячи в них існування великих, ковалентно зв'язаних молекул. Відомо, що хімічні реакції в колоїдних розчинах низькомолекулярних сполук, які змінюють хімічний склад останніх, найчастіше ведуть до руйнування міцел. Штаудінгер провів досить багато реакцій органічними колоїдами, і кожного разу загальні властивості розчин зберігалися. Вивчаючи в'язкість таких розчинів, він довів, що вона пропорційна молекулярній масі, причому виміряна таким чином молекулярна маса чудово збігалася з результатами, одержаними при вимірності осмотичного тиску. Ці дослідження дозволили Штаудінгеру 1922 року довести полімерну будову органічних смол, хоч слово "полімер" він майже не вживав, а запропонував термін "макромолекула", і сполуки, складаються з макромолекул, назвав високомолекулярними. Так виникла хімічна наука, яка в Європі дістала назву "хімія високомолекулярних сполук", або "макромолекулярна хімія", а в США та в інших неєвропейських країнах – "полімерна хімія". Остання назва, на думку автора цього підручника, більш вдала як з історичного, так і з наукового погляду.

Утім постулювання існування лінійних ланцюгових макромолекул довгий час зазнавало жорсткої критики з боку більшості хіміків. Незрозумілим було, що саме знаходиться на кінцях макромолекул, чому вони закінчують рости при реакції полімеризації. Усі спроби ідентифікувати кінцеві групи в полімерах виявилися в той час невдалими. Це навело на думку деяких прихильників існування макромолекул, що вони взагалі не мають кінцевих груп й існують у вигляді величезних макроциклів. Штаудінгер і його школа відстоювала лінійну будову макромолекул, оскільки саме вона пояснювала виведенними залежність молекулярної маси від в'язкості розчину. Вони вважали, що з ростом довжини ланцюга лінійної макромолекули хімічна активність кінцевих груп настільки зникає, що їх уже неможливо ідентифікувати хімічними методами. Тільки в середині 30-х років американський фізик-хімік Пол Флорі (1910–1985) довів, що активність кінцевих груп не залежить від довжини ланцюга (принцип Флорі), і що вони існують і мають звичайну хімічну природу. Флорі остаточно поставив крапку в дискусіях про існування полімерів, але до повесвітнього визнання було ще далеко. Лише в 1953 р. – через 30 років після, як зараз здається, переконливого доказу Штаудінгером існування

макромолекул він одержав за це Нобелівську премію. Через 30 років після доведення лінійної будови макромолекул одержав Нобелівську премію і Пол Флорі (1974).

Сучасна полімерна хімія – це самостійний і вагомий розділ хімії. Її вивчення входить до програми хімічних факультетів усіх університетів поруч із неорганічною, органічною, фізичною та колоїдною хіміями незалежно від спеціалізації слухачів.

1.2 Будова полімерів

Полімер – це хімічна сполука, що складається з ланцюгів ковалентно зв'язаних атомів. Якщо ці атоми однакові, то такі полімери називають **гомоланцюговими**. Полімерна сірка (I) та карбін (II) приклади **неорганічних** полімерів такого типу:

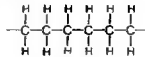


I

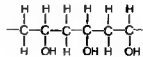


II

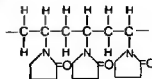
Значно поширеніші **органічні** гомоланцюгові полімери, ланцюг яких складають атоми вуглецю, обрاملені атомами – органігенами. Це – поліетилен (III), полівініловий спирт (IV), полівінілпіролідон (V) та багато ін.:



III



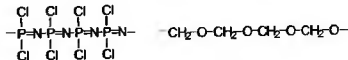
IV



V

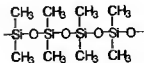
Якщо полімерний ланцюг складається з різних атомів, то відповідні полімери зуться **гетероланцюговими**. І знов серед них значно менше сполук неорганічної природи, наприклад добре вивчений синтетичний "неорганічний каучук" – полідихлорфосфазен (VI) та величезна кількість органічних полімерів, наприклад поліформальдегід (VII). Особливу групу складають **елементорганічні** полімери, в яких до ланцюга атомів

неорганічної природи приєднано органічні радикали, наприклад полідиметилсилоксан (VIII):



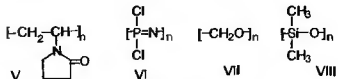
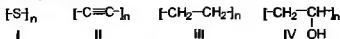
VI

VII



VIII

У фрагментах ланцюгів полімерів I-VIII можна легко виділити ланки, що повторюються, і записати їх компактніше:



Фрагмент ланцюга, що стоїть у квадратних дужках, зветься **елементарною ланкою** полімеру, літера n відповідає кількості елементарних ланок, що утворили ланцюг, і зветься **ступенем полімеризації**. Молекулярна маса полімеру (M) дорівнює ступеню (n) полімеризації, помноженому на молекулярну масу елементарної ланки (m), тобто $M = n \cdot m$. З'єднані в полімерний ланцюг елементарні ланки утворюють **макромолекулу**. Розглянуті вище полімери складаються з найпростіших макромолекул – **лінійних**. Будова макромолекул може бути і набагато складнішою (рис. 1.1).

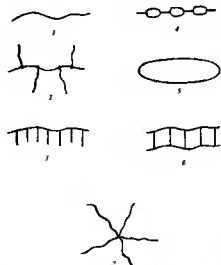


Рис.1.1

Типи макромолекул полімерів: 1 – лінійна, 2 – розгалужена, 3 – греблевидна, 4 – циклолавиногава, 5 – макроциклічна, 6 – дробиноподібна, 7 – радіальна (зіркоподібна).

Усі наведені на рис.1.1 типи макромолекул полімерів є мікротілами, що характеризуються певною молекулярною масою. У той же час існує велика кількість полімерів, де ланцюги з'єднані між собою таким чином, що утворюють просторові сітки, для яких поняття молекула чи макромолекула вже втрачають сенс. Такі полімери зуться **зшитими**, або **сітчастими**. У принципі будь-який шматок зшитого полімеру являє собою одну велетенську молекулу. Але згадаємо, що молекула – це найменша (!) частина речовини, яка зберігає її властивості. У той же час шматок зшитого полімеру можна розрізати на безліч менших шматочків, і властивості їх при цьому не зміняться. Для полімерів просторової будови не має сенсу таке поняття, як молекулярна маса. Полімери такого типу дуже поширені в природі: більшість мінералів, що складають земну кору, алмаз, графіт – усе це зшиті неорганічні полімери. Існує досить багато органічних та елементоорганічних синтетичних зшитих полімерів: це

всі гуми, значна кількість клеїв та зв'язуючих. Враховуючи можна зрозуміти обмеженість прийнятої в нашій країні офіційні назви науки про полімери – “хімія високомолекулярних сполук”, формально включає в себе лише полімери, що складаються макромолекул. Зшиті полімери, особливо синтетичні, мають дос складну будову **просторової сітки** з великою кількі різноманітних дефектів (рис. 1.2).

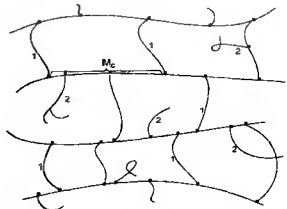


Рис.1.2

Фрагмент сітки зшитого полімеру: 1 – активні ланцюги, 2 – неактивні ланцюги, M_c – молекулярна маса ланцюга між вузлами сітки.

Головною характеристикою просторово зшитих полімерів середній розмір ланцюга між вузлами зшивки, який відповідає молекулярній масі M_c . Крім цього, використовують ще такі параметри: ρ_c – кількість молей активних ланцюгів в 1 см^3 полімеру; N_c – концентрація активних ланцюгів в 1 см^3 полімеру; v_c – кількість молей активних ланцюгів у зразку полімеру; V_c – ефективний мольний об'єм активних ланцюгів. Усі ці параметри зв'язані між собою такими залежностями:

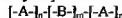
$$N_c = N_A / 2M_c \quad (\text{для } 1 \text{ г зшитого полімеру}) \quad \text{або} \quad N_c = N_A / 2V_c \quad (\text{для } 1 \text{ см}^3 \text{ зшитого полімеру})$$

$$\rho_c = N_c / N_A = \rho / M_c = 1 / V_c = v_c / V, \quad (1)$$

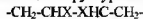
де N_A – число Авогадро; ρ – густина полімеру; V – об'єм зшитого полімеру.

У розглянутих вище прикладах кожний полімер складається з однакових елементарних ланок, й їх об'єднує назва **гомополімери**. Якщо в них ці ланки різні, то це – **кополімери**. У найпростішому варіанті бінарних кополімерів дві різні ланки А і В можуть виходити в ланцюзі з довільною або регулярною послідовністю. У першому випадку вони носять назву **статистичні** кополімери. У випадку регулярного чергування: -A-B-A-B-A-B- це **альтернантні** кополімери.

Ще один варіант послідовності ланок А і В в лінійному кополімері, коли чергуються між собою “блоки” відповідних гомополімерів, приводить до утворення **блок-кополімерів**:

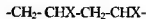


Якщо елементарна ланка симетрична і не має у своєму складі подвійного зв'язку, як, наприклад, поліетилен, то полімерний ланцюг не може мати ізомерів. Несиметричні елементарні ланки, утворені, наприклад, з однозаміщених похідних етилену $\text{CH}_2=\text{CHX}$, можуть, предуючись одна до одної, утворювати ізомерні послідовності, які пов'язані або зі структурною ізомерією:



приєднання

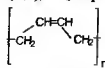
“голова до голови”



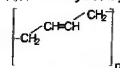
приєднання

“голова до хвоста”

або з оптичною ізомерією. В останньому випадку завдяки асиметричному атому вуглецю $-\text{CH}_2-\text{CHX}-$ послідовність елементарних ланок може бути однієї конфігурації (d,d,d,... або l,l,l,...). Такі полімери звуться **ізотактичними**. Регулярне чергування ланок-антиподів (d,l,d,l,d,l,...) приводить до утворення **сіндіотактичних** полімерів. Назви ці від гр. “ізо” – однаковий, “сін” – разом, “діо” – два і “тактис” – упорядкований. Ізотактичні та сіндіотактичні полімери звуться **стереорегулярними** на відміну від атактичних полімерів, що містять ті ж самі ланки, але з випадковим розподілом їх ізомерних форм уздовж ланцюга макромолекули. Якщо елементарна ланка містить подвійний зв'язок $\text{C}=\text{C}$, який входить у головний ланцюг, то проявляється ізомерія геометрична (E,Z), як це характерно, наприклад, для полібутадієну-1,4:



(Z)–полібутадієн-1,4



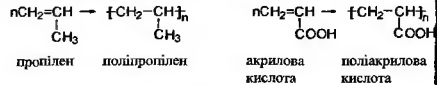
(E)–полібутадієн-1,4

Полімери, що зберігають протягом усього ланцюга E- або ізомерні форми елементарної ланки, теж зветься стереорегулярним. Стереорегулярним є природний каучук – 96% його елементарних ланок відповідають (Z)-поліізопрену-1,4.

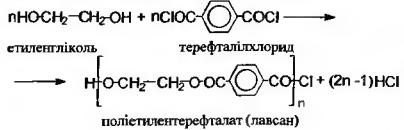
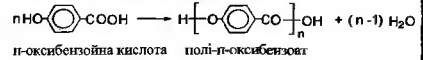
1.3. Методи синтезу полімерів

Полімерна хімія вивчає в більшості випадків полімери синтетичні які одержують з мономерів. Існують два основні методи синтезу полімерів: полімеризація та поліконденсація. Численні спроби введення додаткових назв методів синтезу полімерів, а саме поліпрієднання, ступінчаста полімеризація, полірекомбінація, конденсаційна полімеризація, на думку автора цієї книги, вносять лише плутанину при вивченні основ полімерної хімії.

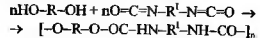
1929 р. Уоллес Хьюм Карозерс (1896–1936), запрошений фірмою “Дюпон” для направленою синтезу полімерів, уперше запропонував визначення полімеризації та поліконденсації на основі формальних стехіометрії цих процесів. За Карозерсом, полімеризація – це процес утворення полімеру, коли паралельно не виділяються низькомолекулярні продукти, наприклад:



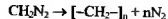
При поліконденсації обов'язково паралельно виділяються низькомолекулярні продукти H₂O, HCl та ін.:



Така проста класифікація методів синтезу полімерів не викликала ніякої критики протягом трьох десятиріч. Але вже у 1953 р. майбутній лауреат Нобелівської премії Пол Джон Флорі (1910–1985) у своєму підручнику з полімерної хімії вказує на багато фактів, які не вкладаються в межі визначень Карозерса. Наприклад, синтез лінійних поліуретанів проходить без виділення низькомолекулярних продуктів, але це – типова поліконденсація:



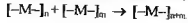
У той же час утворення поліметилену з діазотетану (типовий полімеризаційний процес) проходить з виділенням низькомолекулярної сполуки – азоту:



Але чим же відрізняється полімеризація від поліконденсації? На якій підставі вищенаведені реакції так впевнено віднесені до відповідних процесів? Детальне вивчення кінетики синтезу макромолекул показує, що побудувати ланцюг можна тільки двома шляхами (механізмами): ланцюговим та ступінчастим. Саме спосіб побудови ланцюга і є головним критерієм, що дозволяє віднести реакцію до полімеризації чи поліконденсації. Усі реакції полімеризації відносяться до ланцюгових: макромолекула виростає шляхом поступового приєднання (по одній) молекули мономеру M до **активного центра** ростучого ланцюга: $\text{M}^* + \text{M} \longrightarrow \text{-MM}^*$

Молекули мономеру в цьому випадку не здатні реагувати між собою, і до появи активних центрів (радикалів або іонів) зберігаються в початковому стані як завгодно довго. Тільки після утворення активних центрів у результаті реакції ініціювання починає рости ланцюг. Залежно від типу активного центра (радикала, аніона або катіона) полімеризація зветься **радикальною, аніоною або катіоною**.

Реакції поліконденсації відносяться до процесів ступінчастих. У цьому випадку ініціювання не потрібне, бо молекули мономерів здатні реагувати без будь-яких активних центрів – вони всі активні. В ідеалізованому варіанті поліконденсації за схемою подвоєння мономер зникає вже на самому початку реакції, переходячи в димер. Димери з'єднуються між собою в тетрамери, ті – в октамери і т. ін. Таким чином, уже на самому початку будівництво ланцюга полімеру йде поблочно, що відповідає схемі:



Існують групи полімерів, що містять у ланцозі тільки одинарні зв'язки. Інші групи включають полімери з подвійними або потрійними зв'язками тощо. На IV ступені ділення – підгрупі враховуються тільки замінники біля атомів головного ланцюга. Наприклад, поліолефіни – карболатіонові полімери, що мають бічними групами атоми водню або алкільні радикали. поліалкілдіоксани – оксикремнійланцюгові полімери, що мають бічними групами у атомів кремнію алкільні радикали. Останній рівень розподілу – вид. Це вже конкретна назва полімеру: поліетилен, полістирол, полідиметилсілоксан, полігексаметиленадипамід тощо.

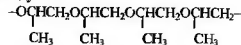
Запропоновані принципи класифікації дозволяють охопити всі відомі лінійні полімери, а також ті, що в принципі можуть бути синтезовані. Особливе значення описана класифікація має для створення інформаційно-пошукової мови та автоматизованих пошукових систем. На жаль, більше як за 20 років свого існування класифікація Коршака не знайшла широкого розповсюдження.

Назви полімерів, які вже зустрічалися вище, створено за допомогою раціональної номенклатури. Це найпростіший спосіб назви полімерів, що склався історично: перед назвою мономера ставиться префікс “полі-”. Деякі незручності виникають при використанні цієї номенклатури при назві полімерів, що утворилися при розкритті подвійного зв'язку між різними атомами, наприклад С=О в альдегідах. Полімер формальдегіду структури $[-CH_2-O-]_n$ зветься поліформальдегідом, хоч не містить альдегідних груп. Аналогічні випадки виникають у назвах полімерів, що утворилися при полімеризації гетероциклів: елементарні ланки політетрагідрофурану $-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-O-$ та полібутиролактону $-CH_2-CH_2-CH_2-CO-O-$ теж не відповідають назвам цих полімерів. Це складніша справа з назвами кополімерів.

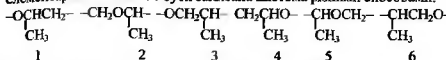
На початку 70-х рр. з'явилася нова номенклатура полімерів розроблена ІЮПАК, що базується на виділенні та назві елементарної ланки полімеру. Так, якщо ланка “ABC”, то полімер буде мати назву поліABC:



Для більшості полімерів існує багато варіантів написання елементарної ланки. Наприклад, для полімеру оксиду пропілену – поліпропіленоксиду

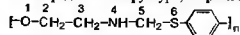


елементарна ланка може бути записана шістьма різними способами:



За правилами ІЮПАК вибір єдиної правильної структури для назви полімеру базується на визначенні старшинства атомів, що складають елементарну ланку. Старшинство в таблиці Д.І.Менделєєва зменшується зверху вниз у групах і справа наліво в періодах: тобто “найстаршим” є фтор і “наймолодшим” – талій. Для полімеру оксиду пропілену, таким чином, слід обрати першу з шести можливих ланок, і назва його буде полі[оксид(1-метилетилен)]. Ланка полібутадієну-1,3 має бути записана не традиційно з подвійним зв'язком усередині $[-CH_2-CH=CH-CH_2-]_n$, а так $[-CH=CH-CH_2-CH_2-]_n$, виходячи з того, що подвійний зв'язок “старший” за одинарний. І назва полімеру буде полі-1-бутенілен, або полібутенілен-1.

Полімерна номенклатура ІЮПАК розроблялася і доповнювалася більше 10 років. До її розробки залучалися кращі світові авторитети полімерної хімії. З допомогою цієї номенклатури можна однозначно назвати полімер самої непередбаченої структури, наприклад такий:



буде мати назву поліоксиметиленимінометилетіопітофенілен-1,4, або, користуючись прийнятою в органічній хімії замінниковою номенклатурою, його можна назвати полі-1-окса-4-іміно-6-тіафенілен-1,4. Дуже точно і компактно ця номенклатура дає назви кополімерам різного ґипу, де нерідко безсила раціональна номенклатура. На жаль, усі спроби впровадити нову номенклатуру поки що не мали успіху. Вона вимагає занадто радикальні зміни в назвах полімерів і в більшості випадків знищує генетичний зв'язок цих назв із назвами відповідних мономерів.

1.5. Молекулярна маса та ступінь полімеризації полімерів

Як згадувалося вище, полімери можуть складатися з макромолекул, або мати просторову будову, для якої поняття "макромолекула" втрачає сенс. Полімери просторової будови можна розтопити, чи розчинити в будь-якому розчиннику. Дослідження їх дає значно менше інформації, ніж у випадку макромолекулярних полімерів. Полімерна хімія, таким чином, більшою мірою присвячена саме макромолекулам, їх синтезу та вимірюванню їх фізичних параметрів.

Однією з найважливіших характеристик полімерів є розмір макромолекул, який за рекомендацією ПОПАК характеризується ступенем полімеризації – коефіцієнтом p в загальній формулі полімеру $[-CH_2-CHX-]_n$. У розрахункових формулах, однак, ступінь полімеризації найчастіше позначається буквою P , що прийнято і в інших книзі. Спосіб безпосереднього знаходження P не існує, і ступінь полімеризації завжди розраховують через молекулярну масу полімеру M , виміряну різними способами. $P=M/m$, де m – молекулярна маса елементарної ланки полімеру. Слід пам'ятати, що не можна змішувати поняття "молярна маса" і "відносна молекулярна маса" (слово "відносна" нерідко опускають); перша – це маса речовини, поділена на її кількість, вона має розмірність г/моль; друга – відношення маси атомів речовини до $1/12$ маси атома вуглецю C^{12} . Їх абсолютні значення при цьому збігаються. Деякі скрізь, де буде згадуватися молекулярна маса полімеру, передбачається його відносна молекулярна маса.

Строго однаково молекулярну масу для всіх макромолекул полімеру мають біополімери: білки і нуклеїнові кислоти. Останні посідають перше місце і за розміром макромолекул. Усі рекорди тут побиває макромолекула нуклеїнової кислоти, виділена з рибацького міхура: молекулярна маса $69 \cdot 10^{12}$, а довжина 34,7 м, однак діаметр її всього 2 нм, тому побачити її неможливо навіть з допомогою оптичного мікроскопа. Синтетичні полімери в більшості випадків не є індивідуальними сполуками, а являють собою суміш полімергомологів – макромолекул різної довжини. Тому розмір їх визначають усередненим ступенем полімеризації, що вираховується з усереднених молекулярних мас. Усереднена молекулярна маса полімеру буде різною залежно від способу її усереднення при експериментальному визначенні.

Перед визначенням середніх молекулярних мас полімер доцільно фракціювати. Чим більше фракцій за молекулярними масами буде отримано, тим точніше будуть результати усереднення. Способи фракціонування ґрунтуються на зміні властивостей полімеру залежно від розміру його макромолекули. Такою властивістю є, наприклад, розчинність. Якщо до розведеного розчину полімеру додати невелику кількість висаджувача, то в осад вигляде його найбільш високомолекулярна фракція, тому що розчинність зменшується зі збільшенням розміру макромолекули. Повторюючи цю операцію багаторазово, можна одержати відповідну кількість фракцій. Фракціонування полімерів можна одержити і з допомогою гель-хроматографії на молекулярних ситах, причому автоматизовано, і з великою швидкістю цей процес можна здійснити з допомогою рідинного хроматографа.

Середньомасова молекулярна маса визначається як

$$\bar{M}_w = \sum_i w_i M_i,$$

де w_i – масова частка i -тої фракції з молекулярною масою M_i .

Оскільки $w_i = c_i/c$, де c_i – маса молекул з молекулярною масою M_i , а c – сумарна маса всіх макромолекул і $c_i = N_i M_i$ (N_i – число молекул з молекулярною масою M_i), а $c = \sum_i c_i = \sum_i N_i M_i$, то

$$\bar{M}_w = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i} \quad (1.3)$$

Середньомасова молекулярна маса дуже чутлива до присутності невеликої кількості високомолекулярних макромолекул. Її визначають з допомогою методів світлорозсіювання та седиментації, які залежать від маси молекул.

Середньочислова молекулярна маса \bar{M}_n визначається як

$$\bar{M}_n = \sum_i n_i M_i,$$

де n_i – мольна частка молекул з молекулярною масою M_i . У свою чергу $n_i = N_i / \sum_i N_i$ і

$$\bar{M}_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i} \quad (1)$$

Мольну частку можна визначити і через масову частку $w_i = \frac{w_i}{M_i} / \sum \frac{w_i}{M_i}$, тоді:

$$\bar{M}_n = \frac{1}{\sum \frac{w_i}{M_i}} \quad (1)$$

Середньочислова молекулярна маса дуже чутлива навіть до невеликої домішки низькомолекулярної фракції. Її можна визначити з допомогою методів, що залежать від числа присутніх в системі молекул, а саме осмометрії, ебуліометрії, криоскопії та аналізу вмісту кінцевих груп полімеру.

Середньов'язкісна молекулярна маса визначається як

$$\bar{M}_\eta = \left[\sum w_i M_i^\alpha \right]^{1/\alpha} \quad (1)$$

де α — експериментально знайдена константа. Якщо $\alpha=1$, $\bar{M}_\eta = \bar{M}_w$. Слід помітити, що в'язкість є найбільш доступним простим способом знаходження молекулярної маси, але для кожного полімеру необхідно ще знати експериментальні константи. І якщо вони відсутні в довідниках, цей метод дозволяє одержувати лише відносні дані про молекулярні маси різних зразків одного полімеру.

Z-середня молекулярна маса визначається як

$$\bar{M}_z = \frac{\sum w_i M_i^2}{\sum w_i M_i} \quad (1)$$

Таке усереднення приводить до того, що вплив високомолекулярних фракцій на \bar{M}_z ще більший, ніж на \bar{M}_w . У випадку монодисперсного

полімеру, який складається з макромолекул одного розміру, $\bar{M}_z = \bar{M}_w = M_\eta = M_n$. Для полідисперсного полімеру завжди $\bar{M}_z > \bar{M}_w > M_\eta > M_n$.

Враховуючи особливу чутливість середньомасової та середньочислової молекулярних мас до високомолекулярних та низькомолекулярних фракцій відповідно, їх співвідношення $\bar{M}_w / M_n = \bar{P}_w / P_n$ прийнято за коефіцієнт полідисперсності. Для монодисперсних полімерів він дорівнює одиниці, і чим більше його значення за одиницю, тим більш неоднорідні за розмірами молекули, що входять до складу полімеру. Розглянемо приклад: полімер складається з трьох фракцій — 20% з молекулярною масою 10000, 60% з 40000 і 20% з 80000. Розрахуємо для нього середні молекулярні маси:

$$\bar{M}_w = 0,2 \cdot 10000 + 0,6 \cdot 40000 + 0,2 \cdot 80000 = 42000.$$

$$\bar{M}_n = \frac{1}{0,2/10000 + 0,6/40000 + 0,2/80000} = 26677$$

$$\bar{M}_\eta = (0,2 \cdot 10000^{0,6} + 0,6 \cdot 40000^{0,6} + 0,2 \cdot 80000^{0,6})^{1/0,6} = 39179$$

(приймаючи, що $\alpha=0,6$)

$$\bar{M}_z = \frac{0,2 \cdot 10000^2 + 0,6 \cdot 40000^2 + 0,2 \cdot 80000^2}{0,2 \cdot 10000 + 0,6 \cdot 40000 + 0,2 \cdot 80000} = 53630.$$

Коефіцієнт полідисперсності \bar{M}_w / M_n дорівнює тут: $42000/26666=1,57$. Зменшимо до 1% низькомолекулярну фракцію і збільшимо до 39% високомолекулярну. Тепер розрахунки дають: $\bar{M}_w=55300$, $\bar{M}_n=47904$, $\bar{M}_\eta=51567$, $\bar{M}_z=62513$. Коефіцієнт полідисперсності зменшився до 1,15. Полімер став більш однорідним, тому що зменшилась кількість фракції, яка сильно відрізнялась від двох інших (у 4 рази вона менша за молекулярною масою, ніж друга, і у 8 разів менша, ніж третя). Але якщо 1% низькомолекулярної фракції буде мати молекулярну масу в 100 разів меншу (тобто 100), то ця невеличка домішка різко вплине тільки на середньочислову молекулярну масу: $\bar{M}_w=55201$, $\bar{M}_n=8342$, $\bar{M}_\eta=51275$, $\bar{M}_z=62607$. і різко збільшиться коефіцієнт

полідисперсності: $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 6,6$. Подібним чином реагує і маленькі, але високомолекулярні домішки \bar{M}_w .

Середні молекулярні маси та коефіцієнт полідисперсності можуть бути майже однаковими при різних співвідношеннях фракцій макромолекул у полімері. Тому для повної характеристики полімеру бажано мати криву молекулярно-масового розподілу. Завдяки гел'євій хроматографії такі криві стали доступні й використовуються при паспортизації промислових партій полімерів. Тільки з допомогою такої кривої можна з упевненістю передбачити експлуатаційні властивості полімеру. На рис.1.4 наведено типову криву молекулярно-масового розподілу.

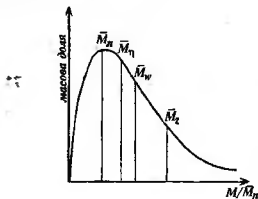


Рис.1.4

Диференційна крива молекулярно-масового розподілу полідисперсного полімеру. На кривій позначено точки, що відповідають різним середнім молекулярним масам.

2. РАДИКАЛЬНА ПОЛІМЕРИЗАЦІЯ

2.1. Деяко про радикали

Латинське слово "радикс" означає корінь, і в цьому розумінні ми з ним знайомі у слові "редька". Для того, щоб з'їсти корінь, його треба добути. І вперше добувати корінь у непрямому значенні почали математики: відомий знак кореня (радикала) ввів у 1525 р. чех Криштоф Явір. Корінь є найважливішою частиною рослини, її джерелом, початком. Звідси радикальні зміни це – корінні зміни, і всякого, хто хоче в корені все змінити, називають радикалом. Таким чином, цей суто біологічний термін широко використовується як у математиці, так і в суспільному житті.

З кінця ХУІІІ ст. слово радикал з'являється в хімії завдяки великому французькому вченому Антуану Лорану Лавуазьє (1743–1794), якого справедливо вважають батьком сучасної хімії. Він писав: "Я вже звернув увагу на те, що в мінеральному царстві всі радикали, які здатні окислюватись, – прості, тоді як навпаки, в рослинному царстві, а особливо в тваринному, майже не існує радикалів, які б не були складені, принаймні, з двох речовин; що до них часто приєднується азот і фосфор, і що таким чином утворюються радикали з чотирьох основ". Таким чином, Лавуазьє називав неорганічними (мінеральними) радикалами всі відомі в той час елементи, що здатні давати сполуки з киснем, продукти окислення органічних речовин він вважав оксидами органічних радикалів, що складаються, як мінімум, з двох елементів.

Через 30 років Я.Берцеліус розробляв свою знамениту дуалістичну теорію будови органічних речовин, в основі якої лежала електрхімічна ідея: позитивно заряджений радикал може приєднати негативно заряджений кисень, хлор, бром тощо, і оскільки неорганічні радикали (метали і неметали) існують у вільному стані, то мусять існувати вільні радикали органічні: метил, етил, бензил тощо. Авторитет Берцеліуса був

наслідки вагомий, що незважаючи на численні факти, які спростовували ідею існування заряджених вільних радикалів, більшість хіміків підтримували дуалістичну теорію.

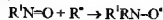
Тільки 1860 р. на I Міжнародному конгресі хіміків у Карлсру Стаїслава Канніцаро (1826–1910) завдяки вимірюванням молекулярної маси зміг переконати своїх колег з усього світу в тому, що радикали в дійсності існують тільки у вигляді димерів, тобто метил-це етан, етил – бутан і т.ін. Після цього в хімії запанувала догматична ідея про постійну валентність вуглецю. Тому, коли наш земляк Кіровоградщини Мойзес Гомберг (1866–1947), який ще хлопчиком емігрував з батьками в Америку, синтезував 1897 р. трифенілметил він довго не наважувався цей факт публікувати. Але, нарешті, 1900 з'являється стаття "Трифенілметил, випадок трьохвалентного вуглецю", яка принесла йому світове визнання і знову примусила вчених повірити в існування радикалів.

Таким чином, історію радикалів чітко можна розділити на 4 етапи. Перший: радикал – безкиснева частина речовини; другий: радикал носій позитивного електричного заряду; третій: радикали взагалі існувати не можуть; четвертий (сучасний): радикал – частинка, що має неспарений електрон. Крім того, поняття "радикал" збереглося в хімічній номенклатурі як та частина сполуки, що залишається незмінною при різних хімічних перетвореннях.

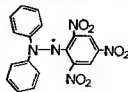
Хоч Гомберг до кінця свого життя продовжував стверджувати, що синтезував трифенілметил в індивідуальному стані, він помилявся тому що це зробити просто неможливо: трифенілметил завжди знаходиться в рівновазі зі своїм димером. При кімнатній температурі в бензолному розчині тільки 2% трифенілметилу знаходиться вільному стані, а 98% – у вигляді димеру. Вважаючи Гомберг першовідкривачем вільних радикалів, хіміки і не підозрювали, що цими речовинами стикалися давно. Наприклад, радикалами є оксид азоту NO та NO₂. Бірадикалом є кисень. І все ж Гомберг уперше одержав органічні радикали.

Сучасні відомості про вільні радикали стали можливі завдяки розробленому в кінці 40-х рр. методу електронного парамагнітного резонансу (ЕПР). За допомогою спектрів ЕПР можна виявити дуже малі концентрації вільних радикалів, а також встановити їх точну хімічну будову, навіть коли час їх життя значно менше 1 с. Якщо концентрація

або час життя радикалів недостатні для одержання спектра ЕПР, як це часто буває при радикальній полімеризації, використовують метод спінової пастки, який полягає в тому, що до дуже реакційноздатних радикалів додають речовини, які утворюють з ними стабільні радикали. Такими "пастками" можуть бути, наприклад, нітросполуки, які дають стабільні нітрокисльні радикали:



Для фіксації малих концентрацій радикалів використовують також численні органічні довгоживучі радикали, наприклад 1,1-дифенілпїкрилїлгідразил (ДФПГ), уперше синтезований ще 1922 р.



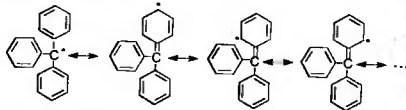
ДФПГ

На відміну від трифенілметилу ДФПГ повністю дисоційований, димерна його форма невідома, і він може довго зберігатися як у твердому стані, так і в розчині. ДФПГ – інтенсивно забарвлена темно-фіолетова речовина, легко рекомбінує з активними радикалами, різко змінюючи колір. Тому падіння її концентрації можна вимірювати як з допомогою ЕПР, так і за допомогою електронної спектроскопії. Це падіння дає змогу обчислити швидкість генерації активних радикалів і час їх існування.

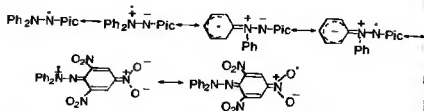
Будь-який самий активний радикал, якщо його повністю ізолювати від інших радикалів і речовин, з якими він реагує (це можна зробити тільки теоретично), буде існувати як завгодно довго. На практиці час життя реакційноздатних радикалів, які існують частки секунди, можна продовжити, "заморозивши" їх у тверду матрицю. Наприклад, у твердому металі при 77 К концентрація метильних радикалів зменшується наполовину тільки за 10 хв. Таким чином, радикали можна характеризувати поняттями "стабільність" та "живучість".

Стабільність радикала є термодинамічною властивістю, обумовленою делокалізацією неспареного електрона. Ступінь делокалізації можна оцінити за кількістю близьких за енергією резонансних (граничних)

структур. Так, для радикала, синтезованого Гомбергом, можна записати 10 граничних структур:



За даними спектрів ЕПР, спінова густина на центральному атомі вуглецю тут більша, ніж могла би бути при такій делокалізації. пов'язано з тим, що за рахунок стеричних перешкод молекула трифенілметилу не плоска, а являє собою "процелер" з кутом фенільних ядер відносно площини 32° в розчині та 45° у твердому стані. Це значно знижує делокалізацію неспареного електрона. Для більшу кількість граничних структур (17) можна написати для ДФПШ, які мають іон-радикальну природу. Для цього доцільно користуватися скороченою формулою ДФПШ та замість трьох фенільних мезомерних радикальних структур використовувати одну узагальнену, як і замість трьох аніонних.

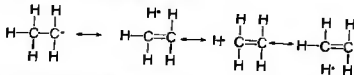


Детальний аналіз спектра ЕПР та квантово-хімічні розрахунки показали, що 62% спінової густини знаходяться на азоті-2, 26% – на азоті-1, і тільки 12% припадає на пікрильне та фенільні ядра.

Вуглецеві радикали існують двох типів: σ -радикали та π -радикали. Вініл, феніл та форміл відносяться до σ -радикалів. У цих радикалах неспарений електрон залишається на σ -орбіталі і зберігає sp^2 -гібридизацію атома, з яким він пов'язаний. У даному випадку це sp^2 -гібридизація. Як правило, у σ -радикалах неспарений електрон локалізований. Наприклад, у фенільному радикалі спінова густина на

тривалентному атомі вуглецю становить 99,18%. Для цих радикалів неможливо написати граничні структури.

При утворенні π -радикалів атом вуглецю переходить з sp^3 в sp^2 -гібридизацію, і орбіталь неспареного електрона має р-характер. Найпротистійший серед цих радикалів – метильний – плоский і має кут між С-Н зв'язками 120° . Стабілізація π -радикалів алкільного ряду пояснюється ефектом гіперкон'югації:



І якщо для етилу можна написати чотири відповідних граничних структури, то для ізопропілу їх вже буде 7, а для метилу – жодної.

Термодинамічна стабільність радикалів пов'язана з енергією гомолітичного розриву (енергією дисоціації) відповідного ковалентного зв'язку. Нижче наведено значення енергії дисоціації зв'язків С-С і С-Н для різних вуглеводнів у кДж/моль при 25°C :

$\text{H}_3\text{C}-\text{C}_2\text{H}_5$	368	$\text{H}_3\text{C}-\text{H}$	434
$\text{H}_2\text{C}=\text{C}_2\text{H}_5$	355	$\text{C}_2\text{H}_5-\text{H}$	409
$\text{H}_3\text{C}-\text{C}_3\text{H}_7$ -ізо	351	Ізо- $\text{C}_3\text{H}_7-\text{H}$	380
$\text{H}_3\text{C}-\text{C}_4\text{H}_9$ -трет	334	Трет- $\text{C}_4\text{H}_9-\text{H}$	380
$\text{H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5$	388	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{H}$	431
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	276	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2-\text{H}$	355
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$	385	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{H}$	452
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	301	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2-\text{H}$	372

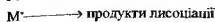
Таким чином, ряд збільшення стабільності радикалів матиме таку послідовність:

феніл < вініл < метил < етил < ізопропіл < трет-бутил < бензил < аліл.

Живучість або кінетична стабільність радикалів пов'язана найчастіше з просторовим екрануванням радикального центру, яке не дає можливості їм взаємодіяти з подібними до себе. Саме стеричний фактор є головною умовою існування довгоживучих органічних радикалів. Відомо, що делокалізація неспареного електрона в трифенілметилі значно зменшена завдяки його неплоскій будові. Тому, здавалося б, серед двох радикалів I і II більш стабільним має бути II – у ньому фенільні ядра копланарні:

2.2.1. Термічне ініціювання в присутності ініціаторів

При нагріванні за рахунок великої кількості зіткнень молекули одержують додаткову колізальну енергію. Коли ця енергія перевищує енергію дисоціації зв'язку між атомами в молекулі, відбувається розрив цього зв'язку:



При підвищенні тиску, коли зіткнень стає багато, лімітуючою стадією є дисоціація збуджених молекул M^* , і процес буде проходити як реакція першого порядку, швидкість якої залежить тільки від концентрації M^* . Зі зменшенням тиску кількість зіткнень зменшується і стає співрозмірною з кількістю утворених активованих молекул. У цьому випадку швидкість утворення радикалів буде пропорційна концентрації як незбуджених, так і збуджених молекул $[M][M^*]$, і процес відповідатиме реакції другого порядку. При генерації радикалів у розчині, що найчастіше реалізується в радикальній полімеризації, дисоціюючі молекули стикаються як самі із собою, так і з молекулами розчинника, тому незалежно від концентрації не буде реакція першого порядку.

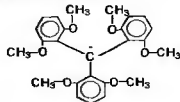
Найчастіше для термічного ініціювання використовуються речовини – ініціатори, що гомолізуються при температурах до 150°C; для цього потрібно, щоб енергія дисоціації зв'язків у них була нижча за 160 кДж/моль. Це значно менше, ніж наведені вище енергії дисоціації для зв'язків C - C та C - H. У зв'язку з цим ініціаторами можуть бути сполуки, що мають зв'язки O - O, C - O, C - N тощо. При розриві одного такого зв'язку утворюються два радикали за схемою



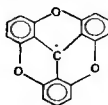
Тоді рівняння швидкості ініціювання виглядатиме так (реакція ініціювання – перша стадія полімеризації, тому швидкість і константа швидкості мають індекс 1):

$$v_i = 2fk_1[I] \quad (2.2)$$

де f – ефективність ініціювання, коефіцієнт, що відповідає долі радикалів, взаємодіють далі з мономером:



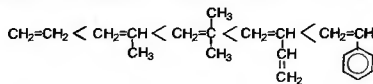
I



II

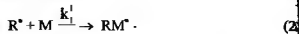
Але реально, завдяки стеричним перешкодам, радикал I істотно тільки в дисоційованій формі, а радикал II повністю димеризований. При відсутності стеричних перешкод дані з термодинамічної кінетичної стабільності в більшості випадків добре корелюють з термодинамічною стабільністю вище ряд термодинамічної стабільності вуглеводнів радикалів повністю збігається з їх живучістю. Оскільки саме радикали найчастіше фігурують у реакціях полімеризації, активність зручно оцінювати за ступенем делокалізації неспареного електрона, тобто за кількістю можливих та близьких за енергією граничних структур. У зв'язку з тим, що радикал утворюється легше, чим він стабільніший, активність мономеру в радикальній полімеризації буде тим більшою, чим стабільнішим буде відповідний радикал. Емпіричний принцип "активний мономер – неактивний радикал" широко використовується в синтезі полімерів.

На основі наведеного вище ряду за зникненням активності (збільшення стабільності) радикалів можна скласти ряд активності мономеру



2.2. Генерація радикалів – ініціювання полімеризації

Практично всі реакції утворення радикалів можуть бути використані для ініціювання радикальної полімеризації, якщо їх проводити в присутності мономеру. Розглянемо найважливіші серед них.



Хоч ініціювання відповідає реакції 2.3, її швидкість на декілька порядків вища за швидкість термічного гомолізу ініціатора, тому саме як лімітуюча стадія і визначає швидкість ініціювання. (f завжди менше за одиницю і може змінюватись від 0,99 до 0,5 залежно від типу ініціатора, будови мономеру та температури). Типи ініціаторів наведені в табл.2.1.

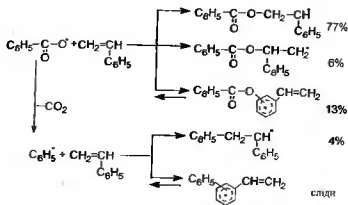
Таблиця

Ініціатори радикальної полімеризації

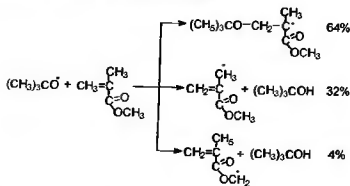
Ініціатор	Продукти розкладу	Температура розкладу, °C
1. Гідропероксиди ROOH	RO* + HO*	80 – 150
2. Діалкільні пероксили ROOR	RO* + *OR	100 – 200
3. Діалільні пероксили RCOOOCR	2RCOO* → 2R* + 2CO ₂	50 – 100
4. Надкислоти RCOOOH	HO* + RCO ₂ * → HO* + R* + CO ₂	50 – 150
5. Перкарбонати ROCOOOOCOR	2RO* + 2CO ₂	10 – 80
6. Персульфати S ₂ O ₈ ²⁻	2SO ₄ ^{-*}	50 – 70
7. Триазени C ₆ H ₅ NHN=N-R	C ₆ H ₅ NH* + N ₂ + R*	50 – 120
8. Тетразени R ₂ N-N=N-NR ₂	2R ₂ N* + N ₂	80 – 150
9. Азосполуки R-N=N-R	2R* + N ₂	90 – 400
10. Дитіосульфід S S RCS ₂ CR	S 2RCS*	80 – 150

Розклад ініціаторів у присутності мономерів може призвести до утворення радикалів різної структури, яку не завжди просто передбачити. Наприклад, при ініціюванні полімеризації стиролу

пероксидом бензоїлу при 60°C можливі 5 варіантів взаємодії утворених радикалів з мономером:



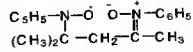
Декілька продуктів взаємодії з радикалом, що утворює пероксид третинного бутилу, дає метилметакрилат:



Існують декілька методів визначення швидкості ініціювання. Один із них полягає у використанні сильних інігіторів – речовин, що реагують з первинними радикалами значно активніше, ніж молекули мономеру. Якщо в полімеризаційну систему ввести незначну кількість інігітору, наприклад стабільного радикала, то останній повністю подавляє реакцію ініціювання. Завдяки цьому полімеризація не починається до того моменту, поки не витратиться

Підручник для вищої школи

весь інгібітор. Ефективним інгібітором радикальної полімеризації є радикал Банфільда:



На рис 2.1 показано хід полімеризації стиролу в присутності цього інгібітору.

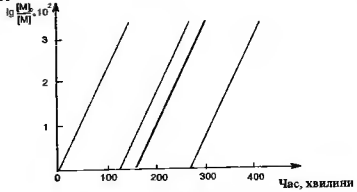


Рис.2.1

Полімеризація стиролу в присутності радикала Банфільда. Прямі відповідають різним концентраціям радикала.

Як видно з рисунка, інгібітор не впливає на швидкість полімеризації – всі прямі паралельні. Змінюється тільки індукційний період. Якщо концентрація інгібітору $[Z]_0$, а індукційний період відповідає часу t_{ind} , то

$$v_1 = \frac{\mu[Z]_0}{t_{\text{ind}}}$$

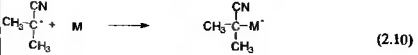
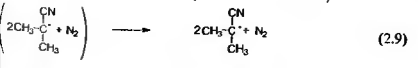
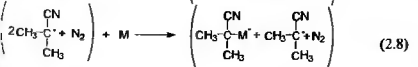
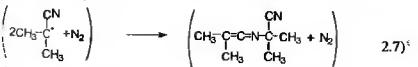
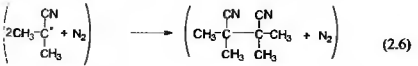
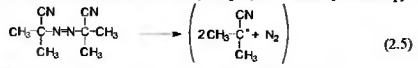
де μ – стехіометричний коефіцієнт, що показує, скільки ланцюгів обриває молекула інгібітору. При використанні стабільних радикалів μ практично завжди дорівнює 1. Оптимальні концентрації інгібіторів $\sim 10^{-4}$ моль/л.

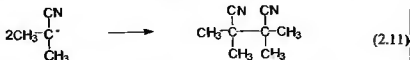
При розкладі молекули ініціатора в розчин утворюються радикали з усіх боків оточені молекулами мономеру та розчинника і в першу чергу знаходяться у "клітці", з якої виходять за рахунок дифузії. Це протягом якого вони знаходяться на відстані вандерваальсових радіусів τ , можна розрахувати за формулою Ейнштейна

$$\tau = \frac{1}{6} \cdot \frac{\bar{r}^2}{D} \quad (2.4)$$

де \bar{r}^2 – середній квадрат зміщення молекули за час τ , D – коефіцієнт дифузії.

Якщо прийняти вандерваальсовий радіус $\bar{r} = 4 \cdot 10^{-8}$ см і $D = 10^{-5}$ см²/с, будемо мати $\tau = 10^{-10} - 10^{-17}$ с. Якщо прийняти рух молекул в рідині як коливання з частотою 10^{13} с⁻¹, тоді за цей час радикали, знаходячись у "клітці", зустрінуться $10^2 - 10^3$ разів, і хоч це число набагато менше, ніж потрібно для повної рекомбінації радикалів, імовірність цього процесу все ж відрізняється від нуля і може бути від декількох до десятків відсотків. Це явище носить назву **ефект клітки**, або ефект Рабиновича. У цих умовах можуть проходити різні реакції, які розглянемо на прикладі динітрилу азобісізомаєсної кислоти (динізу) в присутності молекул мономеру М:





Дужки схематично зображують "клітки", в яких розчинник захоплює радикали і утримує їх на час близько 10^{11} с, поки вони не дифундують з них. Ініціювання полімеризації здійснюється тільки за рівняннями (2.5), (2.8), (2.9), (2.10). Ефективність ініціювання зменшується за рахунок реакцій (2.6), (2.7) та (2.11), оскільки вони ведуть до зменшення концентрації радикалів. Рекомбінація в "клітці" згідно з реакціями (2.6) та (2.7) – найвагомійший внесок у зменшення ефективності ініціювання для більшості ініціаторів. Слід враховувати, що концентрація радикалів в "клітці" розчинника досягає 10 моль/л, а константа швидкості рекомбінації ($\sim 10^7$) значно більша за константу швидкості взаємодії первинного радикала з мономером ($\sim 10^3$). З рівняння 2.8 випливає, що f залежить і від концентрації мономеру. На рис.2.1 наведено таку залежність для полімеризації стиролу.

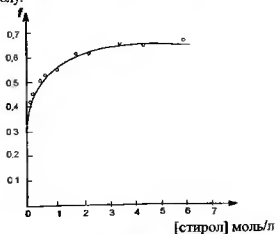
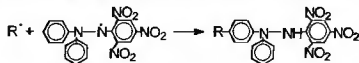


Рис.2.2

Залежність ефективності ініціювання дивілу від концентрації стиролу в бензолі.

Як видно з рис.2.2., ефективність ініціювання набуває сталого значення 0,62 тільки при концентраціях мономеру вище 2 моль/л.

Дуже важливий факт: збільшення концентрації мономеру збільшує кількість зіткнень його молекул з радикалами в "клітці", що веде до підвищення ефективності ініціювання. Ось чому ефективність ініціювання завжди треба визначати в присутності мономеру. Для визначення f теж слушно використовувати довгоживучі радикали, наприклад згаданий вище ДФПГ. У системі мономер-ініціатор ДФПГ поводить себе як інгібітор. Дослідження показали, що рекомбінація ДФПГ з радикалами проходить з ізомеризацією:



Зручність цього методу полягає в тому, що інтенсивно забарвлений ДФПГ дає розчин, схожий на розчин перманганату калію, який в міру рекомбінації різко змінює інтенсивність забарвлення і після повного вичерпання цього радикала стає майже зовсім безбарвним. Тому фотометрично легко визначити f за умови надлишку ДФП:

$$f = \frac{[\text{ДФПГ}]_0 - [\text{ДФПГ}]_t}{[\text{I}]_0} \quad (2.12)$$

де $[\text{ДФПГ}]_t$ – концентрація в момент часу t .

У табл.2.2. наведено k_1 та значення енергій активації для деяких найбільш поширених ініціаторів.

Таблиця 2.2

Константи швидкості ініціювання та енергії активації термічного гомолізу деяких ініціаторів

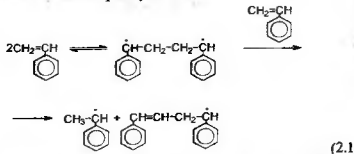
Ініціатор	T°C	$k_1 \cdot 10^3$	Енергія активації, кДж/моль
Дивіл	60	0,85	112
Пероксид ацетилю	80	8,7	123
Пероксид бензоїлу	85	4,7	113
Гідропероксид кумолу	15	1,6	170
Пероксид трет. бутилу	30	3,0	150

2.2.2. Термічне ініціювання у відсутності ініціатора

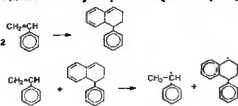
Використання ініціаторів дозволяє проводити полімеризацію при відносно невисоких температурах. У той же час багато мономерів здатні полімеризуватися при нагріванні у відсутності ініціаторів. Найчастіше це

Підручник для вищої школи

пов'язано не з гомологізм самих молекул мономеру, а з гомологізм молекул домішок, від яких мономер досить важко очистити. Тобто і в цьому випадку присутній ініціатор, але незвичайної будови та невідомої концентрації. Для усунення цього процесу при зберіганні мономерів у них додають інгібітори або зберігають при низьких температурах. І все ж відомо мономери, які при повній відсутності ініціюючих домішок здатні термічно полімеризуватися. Така полімеризація (без ініціатора та розчинника), наприклад стиролу, використовується навіть у промисловому масштабі для одержання найбільш чистого полімеру, що не містить залишків ініціатора. Швидкість полімеризації відповідає емпіричному рівнянню $V = 3,55 \cdot 10^{11} \exp(-19200/RT)$ і при температурі 60°C становить усього 9,09% на год, що майже в 100 раз менше, ніж у присутності дінізу, але при 150°C за год. полімеризується вже близько 50% стиролу. Багаторічне вивчення цієї реакції й досі не дає остаточного висновку про її механізм, хоч більшість дослідників вважає, що спочатку утворюються бірадикали. Встановлено, що термічно самоініціювання стиролу є реакція третього порядку по мономеру. Один з можливих механізмів, який це враховує, такий:



Останнім часом запропоновано іншу схему термічного "самоініціювання" стиролу. Доведено, що при підвищених температурах між молекулами стиролу відбувається реакція Дільса - Альдера, і генерація радикалів реалізується з допомогою утвореного при цьому 1-фенілтетраліну



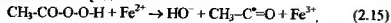
Таким чином, ініціюючими частинками мають бути монарідикали, можливість ініціювання процесу бірадикалами відкидається більшістю дослідників, виходячи з того, що в реакції з бірадикалами будуть одержуватися тільки циклічні низькомолекулярні сполуки за рахунок циклізації радикальних кінців молекул.

2.2.3. Ініціювання в присутності окисно-відновних систем

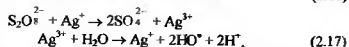
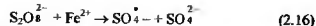
Генерація радикалів може здійснюватися багатьма окисно-відновними реакціями одноелектронного переносу. Головна перевага окисно-відновних ініціюючих систем перед іншими ініціаторами - мала енергія активації утворення радикалів, яка становить близько 40 кДж/моль порівняно зі 125-170 кДж/моль для органічних пероксидів. Найчастіше такі ініціюючі системи застосовуються у водних розчинах, а для водонерозчинних мономерів можуть використовуватися в суспензійній та емульсійній полімеризації. Найбільш поширені реакції - між окислювачем та відновником, в яких утворюється лише один радикал. Саме за такою схемою генеруються гідроксильні радикали при взаємодії компонентів реактиву Фентона:



Цей процес включає перенос електрона від іона заліза на нижню розпулуючу орбіталь пероксидного кисню з наступним розривом O-O-зв'язку. Якщо використати гідропероксиди, то будуть утворюватися ацильні радикали:

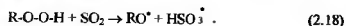


Персульфати залежно від відновлювача можуть давати різні радикали:

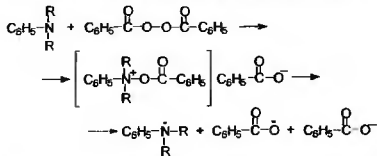


У реакції 2.17 на один іон срібла і один іон персульфату утворюються вже два гідроксильні радикали.

Два радикали утворюються і при взаємодії гідропероксидів з SO₂ у водному розчині при температурі 0°C:

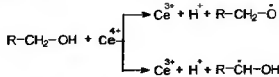


Існують окисно-відновні системи, які можна застосовувати в органічних розчинниках, наприклад система пероксид бензоїлу діетиламілін. Швидкість ініціювання такою системою при кімнатній температурі порівняно з чистим пероксидом бензоїлу при 90° збільшується у 20 разів. Механізм процесу складний. Спочатку утворюється нестійка сіль, яка потім розкладається на два радикали:

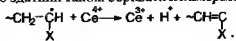


Ініціювання описаними ініціаторами реалізується при поступковому додаванні розчину одного з компонентів у систему, що містить мономер і другий компонент ініціатора (окислювач або відновник). Ініціювання може проходити при низьких температурах, що неможливо у випадку використання традиційних ініціаторів. За допомогою окисно-відновних систем у полімер можна цілеспрямовано вводити різні функціональні кінцеві групи, наприклад -OH, -OR, -SO₃H і інші, одержуючи реакційздатні олігомери та полімери.

Генеруються радикали також при окисненні амінів та спиртів іонами Ce⁺⁴ або V⁺⁵:



Протон може відірватися як від атома кисню, так і від атома вуглецю. Іон період здатний також обривати полімеризацію:



Таким чином, при ініціюванні системою Ce⁺⁴-спирт швидко ініціювання та обриву (див. розд.2.3.2) мають такий вигляд:

$$v_1 = k_1[\text{Ce}^{4+}][\text{OH}]; \quad v_3 = k_3[\text{Ce}^{4+}][\text{M}_n^*]$$

Ця ініціююча система цікава тим, що дозволяє прищеплювати на полівініловий спирт ланцюги інших полімерів.

2.2.4. Фотопініціювання

Гомоліз органічних молекул може відбуватися не тільки під впливом теплової енергії, але і при поглинанні ними світла. Більшість вільних мономерів безбарвні й поглинають світло в ультрафіолетовому діапазоні спектра. Етилен поглинає у вакуумному ультрафіолеті при 180 нм, стирол – у широкому діапазоні ближнього ультрафіолету при 250-370 нм. При поглинанні кванта світла молекула мономеру переходить у збуджений стан, π-електрони вільної групи при цьому переходять із зв'язуючої на розпушуючу π*-орбіталь. Цей збуджений стан зветься синглетним, і збуджені електрони мають спарені спіни. Надлишкова енергія такої молекули може знову перетворитись на світлову з випромінюванням (люмінесценцією), але може призвести і до гомолітичного розкладу – генерації радикалів. У деяких випадках молекула мономеру із синглетного стану може перейти в триплетний (бірадикальний) стан, в якому π-електрони мають паралельні спіни. Бірадикал може взаємодіяти з іншими молекулами мономеру, як це показано в рівнянні реакції 2.13. У всіх цих випадках утворені радикали ініціюють полімеризацію. Швидкість фотохімічного ініціювання описується рівнянням:

$$v_1 = 2f \cdot I_a \tag{2.19}$$

де I_a – кількість квантів світла, що поглинаються за 1 с в 1л, f* – ефективність електрохімічного ініціювання, що має назву "квантовий вихід" і відповідає кількості пар радикалів, які утворились при поглинанні одного кванта світла. У свою чергу

$$I_a = \epsilon I_0 [M], \tag{2.20}$$

де I₀ – інтенсивність світла, що падає на мономер; ε – коефіцієнт екстинкції для певної довжини хвилі світла, яке поглинає мономер. В остаточному варіанті рівняння швидкості фотохімічного ініціювання буде:

$$v_1 = 2f \cdot \epsilon I_0 [M]. \tag{2.21}$$

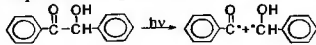
Використання рівняння 2.21 передбачає, що інтенсивність падаючого світла постійна по всьому об'єму реакційного середовища, але це справедливо тільки для тонких плівок. При проведенні реакції в товстий шар слід враховувати товщину шару b . Тоді інтенсивність світла, що потрапляє на глибині b згідно із законом Ламберта-Бера буде:

$$I_b = I_0 [1 - \exp(-\epsilon[M]b)],$$

і швидкість ініціювання запишеться як

$$v_i = 2f \cdot I_0 [1 - \exp(-2[M]b)].$$

Фотохімічне ініціювання можна реалізувати і додаванням мономеру фотолініаторів, що здатні утворювати радикали під світла. Широко відомим фотолініатором є бензоїл.

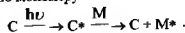


У цьому випадку швидкість ініціювання буде

$$v_i = 2f \cdot \epsilon I_0 [I],$$

де $[I]$ – концентрація фотолініатора.

При фотолініюванні широко застосовуються фотосенсибілізатори. Це дає можливість викликати гомоліз мономеру чи ініціювати під впливом світла, яке в інших умовах не переводить їх у збуджений стан. Найчастіше – це видиме світло. Сенсибілізатор S збуджується, передає свою енергію мономеру M :



Після цього іде гомоліз останнього:



Найчастіше як сенсибілізатори при фотолініюванні використовують ароматичні кетони, наприклад бензофенон.

Як ж різниця між термічним та фотохімічним ініціюванням? Теплова енергія, що одержує молекула, розподіляється по всіх ступенях свободи, вона знає поступального, обертального, коливаючого збудження, а також, як і у випадку поглинання світла, збудження електронного. Згідно із законом Больцмана відно-

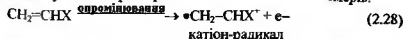
відношення частинки n_1 та n_2 на двох однаково вироджених рівнях, що відрізняються енергією ΔE , задається виразом:

$$n_2/n_1 = \exp(-\Delta E/RT) \quad (2.27)$$

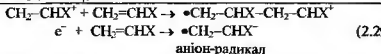
Енергія, достатня для переведення молекули стиролу в збуджений стан, дорівнює приблизно 417 кДж/моль. При кімнатній температурі ($RT \approx 2,5$ кДж/моль) $n_2/n_1 = e^{-167}$, тобто електронно-збуджених молекул в цих умовах практично не існує. Для того, щоб термічно одержати їх концентрацію хоча б 0,1%, що вистачає для ініціювання, необхідна температура близько 6900°C, при якій всі молекули швидко розкладуться. (Це ще раз указує на сумнівний характер поширеного механізму термічної полімеризації стиролу (2.13) і наводить на думку, що і в цьому випадку термічно гомолізуються домішки, які можуть утворюватися в присутності кисню повітря). Фотохімічно з допомогою звичайної ртутної лампи можна одержати таку концентрацію збуджених молекул без помітного збільшення температури. Хоч випромінювання червоного лазера ($\lambda = 689$ нм) не поглинається більшістю відомих мономерів, завдяки дуже високій інтенсивності випромінювання можливе одночасне поглинання молекулою двох квантів світла з $\lambda = 344$ нм, що викликає полімеризацію стиролу навіть при температурі рідкого азоту. Важливо також, що фотохімічне ініціювання дозволяє реалізувати особливий моноенергетичний стан частинки, який дає можливість однозначно одіновати кінетичні та термодинамічні параметри радикальної полімеризації. Фотолініювання сьогодні з успіхом застосовується при створенні покриттів, наприклад у меблевій та автомобільній промисловості.

2.2.5. Радіаційне ініціювання та ініціювання плазмою

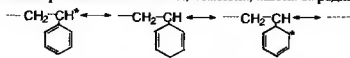
Первинним актом взаємодії радіаційного випромінювання з речовиною є розклад α - та β -частинки ядерного розкладу, прискорених електронів, нейтронів, протонів та частинки більшої маси) з речовиною є відрив електрона з утворенням катіон-радикала. Це ж саме відбувається при опромінюванні вінільних мономерів:



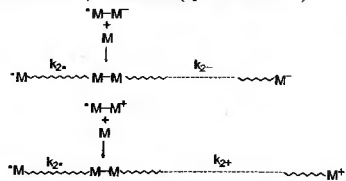
Катіон-радикал та відщеплений електрон можуть або рекомбінувати, повертаючись до попереднього стану з виділенням енергії, або вступати в дальші реакції з молекулами мономеру:



Таким чином, під впливом радіації утворюються одночасно в три можливі стани тривалентного вуглецю: радикали, карбокатиони та карбаниони. Кожний з цих трьох типів частинок може стати активним центром ланцюгових процесів полімеризації: радикальної, катіонної та аніонної, які відбуваються одночасно, що неможливо при інших способах ініціювання. Далеко не всі мономери здатні полімеризуватись за всіма трьома механізмами, якщо не виникає резонансна стабілізація активної центра будь-якого типу, як, наприклад, у стиролі, де однаковою мірою може виникати резонансна стабілізація катіона, аніона та радикала:



Нижче наведено схему радіаційної полімеризації стиролу (М) одночасно ініційовану радикалами ($k_2 = 3,5 \text{ моль}^{-1} \text{с}^{-1}$), аніонами ($k_2 = 6 \cdot 10^4 \text{ моль}^{-1} \text{с}^{-1}$) та катіонами ($k_2 = 10^7 \text{ моль}^{-1} \text{с}^{-1}$)



Катіонна полімеризація завдяки найбільшій константі росту бу-
мати перевагу над іншими ланцюговими процесами. Однак іон-
реакції росту легко припиняються різними мікродомішками,
наприклад водою, і саме це є головною причиною того, що основні
механізмом радіаційної полімеризації є радикальний, хоч і проходить
зі значно меншою швидкістю. Саме тому довгий час радіацій-
ної полімеризацію вважали винятково радикальним процесом.

Залежність швидкості радіаційно-ініційованої полімеризації від
потужності дози визначається механізмом росту ланцюга та
концентрацією домішок. При повній відсутності домішок полімери-
зація стиролу проходить винятково і одночасно за катіонним та
аніонним механізмами з бімолекулярним обривом між катіоном та
аніоном. Швидкість полімеризації висока і залежить від потужності
дозы у степені 0,5. У присутності $10^{-7} - 10^{-6}$ моль/д домішок обрив
іонних ланцюгів проходить на них, зменшується частка бімолекуляр-
ного обриву, і швидкість процесу вже пропорційна потужності дози в
першому ступені. При більшій концентрації домішок швидкість
значно знижується, ланцюги ростуть тільки за радикальним механізм-
ом з бімолекулярним обривом, і швидкість полімеризації знову
залежить від кореня квадратного потужності дози.

Радіаційна полімеризація знайшла практичне застосування, на-
приклад, при одержанні деревних пластиків, коли деревина малоцін-
них порід просочується мономерами з подальшим опромінуванням.
Такі пластички мають красивий зовнішній вигляд, не набухають у
воді, легко обробляються. Саме з таких пластички виготовляється
більшість меблів у Західній Європі та Сполучених Штатах Америки.

Полімеризація в плазмі (процес утворення полімерів під впливом
плазми) частково іонізованого газу. Найчастіше для цього використо-
вуються електричний розряд низького тиску, тому замість терміна
"полімеризація в плазмі!" нерідко використовують термін "полімери-
зація в тліючому розряді".

Найпростіший тип тліючого розряду можна одержати, пропускаючи
постійний струм через газ з низьким тиском ($10^{-3} - 10^{-2}$ мм рт.ст.) між двома
електродами. Посилення струму розряду пов'язано зі збільшенням енергії
первинних електронів у прикладеному електричному полі й подальшого
іонізацією молекул газу електронним ударом. Коли розряд встановлю-
ється, простір між електродами починає світитися, і газ в міжелек-
тродному просторі знаходиться в стані плазми.

Реактор для проведення плазмохімічних процесів зветься плазмо-
троном. При введенні в плазмотрон парів мономеру молекули його
під впливом електронного удару в тліючому розряді іонізуються, як і
в випадку радіаційної полімеризації, але потужність дози тут в 106
разів більша. Це головна відміна полімеризації в плазмі від радіа-
ційної, яка не може проходити в газовій фазі. Якщо припустити, що в

Підручник для вищої школи

плазмі відбувається звичайна радикальна полімеризація, то при такій високій потужності дози концентрація вільних радикалів має збільшуватись настільки, що їх рекомбінація виникає раніше, ніж вони встигнуть наростити полімерний ланцюг. З іншого боку, іонізація органічних молекул при електронному ударі в плазмі супроводжується їх розпадом і утворенням великої кількості домішок, які роблять неможливою іонну полімеризацію. Концентрація вільних радикалів у плазмі на 5-6 порядків вище, ніж концентрація іонів. Таким чином, ланцюгові процеси полімеризації в плазмі неможливі.

Швидкість осадження полімеру з газової фази при достатній високій потужності розряду практично від них не залежить, а тільки від швидкості подачі в плазмотрон парів мономеру. Це означає, що швидкість ініціювання не впливає на швидкість полімеризації.

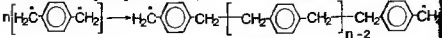
Наведені вище факти змушують припустити ступінчастий механізм утворення полімерів під дією плазми, коли відбуваються швидкі реакції рекомбінації олігомерів з радикальними активними центрами, що постійно виникають при електронному ударі.

$[M_n^* + M_m^* \rightarrow M_{m+n}] \cdot N$, де N – число повторів таких реакцій. Якщо реакції бере участь бірадикал, то в загальному вигляді процес може бути представлений таким чином: $n(\bullet M_n) \rightarrow \bullet(M_n)_n$.

Наприклад, при полімеризації парилену утворюються бірадикали n -ксилилену



який потім утворює полімерний ланцюг за схемою:



Утворений таким чином твердий полімер мусить містити значну кількість вільних радикалів, які не прореагували, що дійсно підтверджує експеримент.

Якщо M_n^* та M_m^* – монорадикали, то реакція $M_n^* + M_m^* \rightarrow M_{n+m}$ є реакцією обриву. Однак при полімеризації в плазмі такий “ме-

вий” олігомер чи полімер піддається “оживленню” – реактивації, і знову здатний до рекомбінації з іншими радикалами.

Деструкція мономерних і полімерних молекул у процесі плазмохімічної реакції призводить до утворення полімерів, склад і структура яких не відповідає вихідному мономеру. Як правило, такі полімери сильно розгалужені.

Цікаво, що незвичайний механізм швидкої ступінчастої полімеризації в плазмі дозволяє використовувати в ролі мономерів практично будь-які органічні та елементоорганічні сполуки: це можуть бути насичені та ароматичні вуглеводні, насичені галогенопохідні, феноли, спирти, кетони, алкіл- та арилсилани та багато інших речовин, з яких одержати полімери іншим способом неможливо.

Полімеризація в плазмі знайшла широке застосування для нанесення високоякісних покриттів на поверхню твердих тіл. Щоб повною мірою оцінити даний метод, корисно порівняти стадії утворення покриттів за допомогою плазми з традиційними способами полімеризації. Для нанесення покриття традиційним способом потрібно не менше 7 стадій: 1) синтез мономеру; 2) полімеризація; 3) виготовлення плівкоутворюючої композиції; 4) очистка або нанесення на поверхню зразка зв'язуючого агента; 5) нанесення покриття; 6) сушка покриття; 7) затвердіння покриття.

При нанесенні покриття полімеризацією в плазмі всі ці функціональні стадії замінюються практично однією. Найважливіші види одержаних у плазмі полімерів – ультратонкі плівки. Вважається, що такі об'ємні характеристики цих плівок, як проникність, електропровідність та діелектрична проникність є постійними для цих плівок при зміні їх товщини вище критичного значення 0,05-0,1 мкм, а при нижчих значеннях відбувається зміна вищезначених параметрів у результаті утворення дефектів. Іншими методами такі плівки одержати неможливо.

2.3. Реакції росту та обриву матеріального та кінетичного ланцюгів

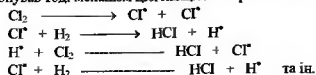
2.3.1. Як ростуть макромолекули

Після будь-якого способу ініціювання, описаного в розд.2.2, первинний радикал вступоє з мономером і починається ріст полімерної молекули. Як він відбувається? На це питання довгий час

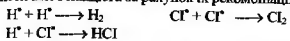
відповіді було досить складно. Справа в тому, що ініційова молекули можуть спочатку утворити димери, потім димери об'єднуються між собою в тетрамери за геометричною прогресією. Такий механізм побудови макромолекули зветься ступінчастим. Цьому разі вже на перших стадіях конверсії мономер має повністю зникнути, а реакційна система повинна містити олігомери, з яких поступово і будується макромолекула. Саме так утворюються полімери при поліконденсації. Численні експерименти, проведені протягом 20-х рр., показали, що при радикальній полімеризації олігомери відсутні, і вже в перші секунди реакції утворюються макромолекули, довжина яких не змінюється, мономер зберігається до повної конверсії. Так було відкинуто гіпотезу про ступінчастий механізм радикальної полімеризації.

На початку 30-х рр. почалося дослідження фотополімеризації. Тоді вважалося, що ланцюг полімеру росте тільки під час освітлення реакційної маси, а в темновий період активні центри "замірають", тобто макромолекули ростуть пропорційно інтенсивності та часу освітлення. Виміри молекулярної маси полімеру, виділеного з темноти, так і в світлові періоди фотополімеризації, показали, вона не залежить від часу освітлення і протягом усього процесу залишається постійною. Таким чином, було відкинуто і гіпотезу про поступове зростання ланцюга з довгоживучими активними центрами. Більше того, було показано, наприклад, що квантовий вихід в полімеризації вінілацетату становив 103 і більше. Тобто квант світла поглинає мономер, викликає розкриття подвійного зв'язку в одній молекулі, а в сотнях і тисячах їх.

Подібний факт був уперше зафіксований ще в 1913 р. німецьким хіміком Максом Боденштейном (1872–1942), який відкрив ланцюгові реакції і ввів поняття "кінетичний ланцюг" при утворенні низькомолекулярних речовин. Так, у фотохімічній реакції хлору з воднем квантовий вихід становив 106. Інший німецький хімік лауреат Нобелівської премії Вальтер Нерст (1864–1942) запропонував тоді механізм цієї ланцюгової реакції:



Таким чином, ініційований світлом атом (радикал) хлору починає ланцюг послідовних однотипних реакцій, в яких кожний раз виникає реакційноздатний атом водню або хлору. Завдяки малим концентраціям H^* та Cl^* імовірність їх зустрічі між собою значно менша, ніж з неактивними молекулами H_2 та Cl_2 , і вони вступають багато разів поперемінно генерувати один одного раніше, ніж виникне обрив кінетичного ланцюга за рахунок їх рекомбінації:



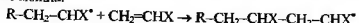
При обробці кінетичних досліджень цієї реакції був створений принцип стаціонарних концентрацій, відомий як принцип Боденштейна – Нерста. Він полягає в тому, що вже на перших стадіях ланцюгової реакції швидкість генерації атомів хлору та водню зрівнюється зі швидкістю їх рекомбінації, і їх концентрації стають стаціонарними, тобто незмінними в часі:

$$\frac{d[\text{H}^*]}{dt} = 0 \quad \text{та} \quad \frac{d[\text{Cl}^*]}{dt} = 0 \quad (2.30)$$

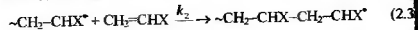
Це нагадує демографічну ситуацію в деяких країнах Західної Європи, де вже багато років зберігається постійна кількість населення за рахунок того, що народжується і помирає однакова кількість людей.

Численні дослідники кінетики радикальної полімеризації в кінці 30-х рр. остаточно прийшли до висновку про її ланцюговий характер. Причому в даному випадку утворюються реальні ланцюги макромолекул. Для кінетики радикальної полімеризації був успішно застосований принцип Боденштейна–Нерста, який в полімерній хімії частіше називають принципом квазістаціонарності, де перша частина цього слова "квазі" означає в складних словах "ніби", підкреслюючи тим самим, що стаціонарність концентрації радикалів динамічна, тобто весь час одні виникають, а інші рекомбінують.

Реакція росту ланцюга є головним етапом полімеризації, бо не тільки значною мірою визначає загальну швидкість процесу та молекулярну масу, але й будову полімерного ланцюга. Практично ріст починається після приєднання первинного радикала до мономера, але записувати загальну реакцію росту стадією утворення димеру не можна:

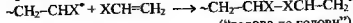


Справа в тому, що залишок ініціатора R відрізняється з структурою від елементарної ланки, і його індукційний ефект ефект поля перестають проявлятися тільки на відстані 2 елементарних ланок. Тобто константа швидкості реакції рос набуває постійного значення тільки після приєднання декількох молекул мономеру до первинного радикала. Для запису реакції рос слушно використовувати скорочений запис ростучої макромолеку- будь-якої довжини:

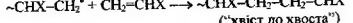


(“голова до хвоста”)

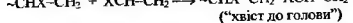
Крім цієї реакції, теоретично можливі ще три:



(“голова до голови”)

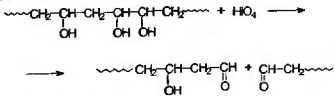


(“хвіст до хвоста”)



(“хвіст до голови”)

Численні дослідження будови синтетичних полімерів показали, і переважна більшість з них побудована за принципом “голова до хвоста” звідки випливає, що швидкість росту в такому варіанті найбільша. К. Флорі визначав долю з'єднань “голова до голови” у полівінілово-спирті, одержаному гідролізом полівінілацетату. Специфічний реакт на 1,2-гліколи – йодна кислота – розриває ланцюг полімеру тільки місцях з'єднання ланцюга за типом “голова до голови”:

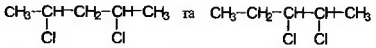


Зменшення молекулярної маси полімеру та концентра альдегідних груп дозволили визначити долю зв'язків “голова до голови” в полівінілацетаті: їх кількість не перевищує 2%.

Кількість аномальних з'єднань у ланцюзі зручно визначати за допомогою спектрів ПМР з використанням модельних сполук. Наприклад, для полівінілхлориду:

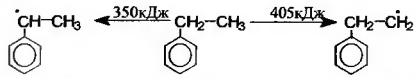


співвідношення ланок, з'єднаних за типом “голова до голови” та “голова до хвоста”, легко вирахувати, порівнявши ПМР-спектри полімеру зі спектрами модельних сполук:

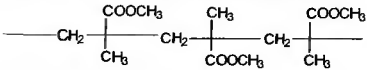


Кількість з'єднань “голова до голови” складає тут менше 4%.

Приєднання молекули мономеру за типом “голова до хвоста” пояснюється в першу чергу стабілізацією радикала, замісниками електронної делокалізації або негативного індукційного ефекту. Енергії дисоціації, наприклад в етилбензолі, відрізняються в α і β -положенні на 55 кДж/моль:



Додатково приєднання “голова до хвоста” сприяє стеричний ефект: зі збільшенням об'єму замісника X імовірність такого приєднання зменшується. Наявність двох замісників при одному атомі вуглецю може навіть привести до одержання частково стереорегулярних полімерів, що взагалі характерно тільки для іонної полімеризації. Наприклад, поліметилметакрилат, одержаний у присутності радикальних ініціаторів, містить до 75% синдіотактичних триад:

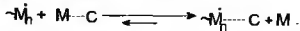


Стереорегулювання в даному випадку є тільки наслідком стеричних ефектів двох різних за об'ємом замісників у α -вуглецевого атома мономеру.

здатні утворювати комплекси зі сполуками металів, які мають вакантні електронні орбіталі:



Таке колексоутворення стабілізує радикали, що відповідно збільшує активність мономеру. Встановлено, що колексоутворювач С переважно зв'язує саме кінцеву ланку ростучого макрорадикала $\sim M_n^*$, а не мономер М, рівновага зсунута праворуч:



Можливо вивчення подібних систем з часом приведе до відкриття безобривної радикальної полімеризації, якщо закомплексовані макрорадикали будуть реагувати тільки з мономером, а не з мономером, що утворює радикали. Пошуки таких систем поки ще не привели до успіху, хоч і ведуться вже майже 50 років.

2.3.2. Реакція обриву в радикальній полімеризації

Найбільш вигідна реакція для радикалів – це їх взаємодія між собою. При зустрічі макрорадикалів це означає обрив росту ланцюга. Константа цієї реакції k_3 на 5-6 порядків перевищує константу росту k_2 . Чому ж тоді радикали реагують з мономером, а не дезактивують один одного? У справу в концентрації реагентів. Стаціонарна (вона ж квазістаціонарна) концентрація ростучих радикалів M_n^* у середньому для вільної полімеризації становить $10^{-6}-10^{-8}$ моль/л. При концентраціях мономерів, використовуваних на практиці (1-10 моль/л) радикали просто "губляться" в натовпі молекул мономеру і вимушені з ними реагувати, але рано чи пізно зустрічаються, утворюючи вже чималі ланцюги. Така ситуація, очевидно, існує і в системі з комплексами металів. Така ситуація, очевидно, існує і в системі з комплексами металів. Така ситуація, очевидно, існує і в системі з комплексами металів. Така ситуація, очевидно, існує і в системі з комплексами металів.

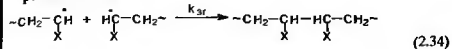
$$v_3 = k_3 [M_n^*]^2 \quad (2.27)$$

Якщо підставити наведені вище концентрації й прийняти $k_3 = 10^7$, $v_3 = 10^6 \cdot 10^{-14} = 10^{-7}$. Для швидкості реакції росту (рівняння 2.32) з $k_2 = 10^4$ концентрацією мономеру 1 моль/л одержимо $v_2 = 10^4 \cdot 1 \cdot 10^{-7} = 10^{-3}$. Тобто

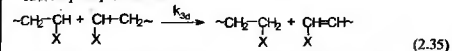
реальних умовах реакція росту ланцюга йде в тисячу і більше разів швидше, ніж реакція обриву, а макрорадикали до зустрічі між собою встигають вирости в тисячу разів.

Зустріч радикалів завжди веде до їх загибелі – обриву, але відбуватися він може двома способами:

рекомбінацією



та диспропорціонуванням



Як впливає з наведених вище схем, при рекомбінації полімерний ланцюг буде в середньому вдвічі довший, та у випадку хімічного ініціювання на обох кінцях його будуть залишки ініціатора. При диспропорціонуванні довжина ланцюга відповідно середній довжині макрорадикала, макромолекули містять по одному залишку ініціатора, а половина з них ще й має на кінці подвійний зв'язок. Визначення концентрації кінцевих ненасичених груп дозволяє знайти співвідношення k_3/k_{sd} , але зробити це досить важко, бо кількість їх у більшості випадків не перевищує 0,01%. Більш точні результати можна одержати, визначаючи в полімері вміст залишків ініціатора, кількість яких значно більша. Відношення їх числа до кількості молекул полімеру Z дорівнює 2 при рекомбінації та 1 – при диспропорціонуванні. Якщо пройшло x реакцій рекомбінації та y реакцій диспропорціонування, то загальна кількість залишків ініціатора, що увійшли до полімеру, буде $2(x+y)$, а число утворених макромолекул буде $x+2y$. Тоді:

$$z = 2(x+y)/(x+2y), \text{ а } k_3/k_{sd} = x/y = 2(z-1)/(2-z) = (1-\lambda)/\lambda,$$



де λ – частка диспропорціонування в реакції обриву. Численні експерименти показують, що для більш стабільних макрорадикалів (стирол, бутадієн, акрилонітрил) λ не перевищує 0,1-0,2. Для просторово екранованого метилметакрилату $\lambda=0,5$, тобто однаковою мірою співіснують обидва механізми обриву. Для активних макрорадикалів (вінілацетат, метилакрилат) λ може бути 0,8 і вище. Рекомбінація проходить практично з нульовою

Підручник для вищої школи

енергією активації (швидкість процесу не залежить від температури). У той же час енергія активації диспропорціонування складає 17-21 кДж/моль, тобто його внесок виростає з температурою до будь-яких мономерів.

У зв'язку з невеликою різницею в абсолютних значеннях констант k_2 та k_{2d} і складністю їх визначення в кінетичних розрахунках радикальної полімеризації використовується одна загальна константа обриву k_3 без деталізації способу обриву.

Реакція обриву проходить у три стадії: спочатку макрорадикали ціля вільного і незалежного росту попадають у клітку (на відмі від первісних радикалів ініціатора, які народжуються в клітці згідно рівнянням 2.5 і потім з неї вибираються). Після цього вони мусять переорієнтуватися в просторі так, щоб зустрітись активними центрами, і тільки тоді настає третій етап – миттєва хімічна реакція обриву. Швидкість першої стадії залежить від поступальної дифузії, швидкість другої – від рухливості (гнучкості) ланцюга макрорадикала. Експеримент показує, що для більшості полімерів довжина ланцюга перестає впливати на швидкість обриву після того, ступінь полімеризації досягає 1000. У молекул такої довжки поступальна дифузія вже не є лімітуючим фактором обриву і заміну пересування всієї молекули в цілому на перше місце виходить рух її окремих частин – сегментів. Наприклад, при різних коефіцієнтах поступальної дифузії для макрорадикалів метакрилату та метилметакрилату всього у 2 рази k_3 для останнього 16 разів менша за рахунок більшої жорсткості ланцюга. Для мономерів загальної формули $[-CH_2-CHX-]_n$, які при молекулярній масі 10^5 мають коефіцієнт дифузії в межах $2 \cdot 10^7 - 3 \cdot 10^7$ см²/г, різні замісники X відповідають різні значення k_3 :

X	Cl	Br		
k_3	$5 \cdot 10^8$	$2,5 \cdot 10^8$	$7,7 \cdot 10^7$	$2 \cdot 10^5$

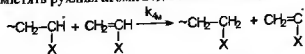
Таким чином, при практично однаковій швидкості поступальної дифузії найбільш жорстколанцюговий макрорадикал полівинілкарбазолу має швидкість обриву в 2000 разів меншу, ніж поліоксвініловий макрорадикал, в якому сегментальна дифузія проходить значно швидше.

2.3.3. Реакції передачі ланцюга макрорадикалами

Три розглянуті реакції утворення полімерів – ініціювання, ріст та обрив далеко не вичерпують усіх подій, які можуть виникнути в ході радикальної полімеризації. Радикали – це настільки активні речовини, що під час свого коротенького життя (макромолекула у звичайних умовах виростає за декілька секунд) встигають провести багато неконструктивних, з погляду побудови полімерного ланцюга, реакцій. Радикальний активний центр ростучої макромолекули здатний реагувати з мономером, ініціатором, розчинником, полімером, відриваючи атом водню, галогену або цілу групу атомів, пригнічуючи при цьому ріст матеріального ланцюга, але одночасно генеруючи новий радикал, здатний починати новий ланцюг. Оскільки активний центр при цьому не зникає, не обривається і кінетичний ланцюг. Радикал, гинучи, передає естафету новонародженому, який вирощує новий ланцюг. Тому ці реакції носять назву “передачі ланцюга”.

Швидкість реакцій передачі ланцюга та відповідні константи індексуються числом 4.

Передача ланцюга на мономер виникає, якщо молекули останнього містять рухливі атоми водню або галогену:



Утворений радикал починає новий ланцюг, що містить кінцевий полівінілий зв'язок. Швидкість передачі ланцюга на мономер можна записати так:

$$v_{4m} = k_{4m}[M][M_n^{\cdot}] \quad (2.36)$$

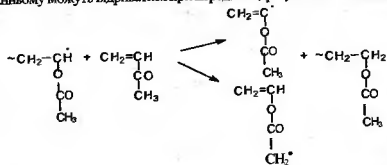
Як буде показано нижче, для характеристики цього процесу зручніше користуватися відносною константою C_M , яка характеризує співвідношення швидкостей реакцій росту (2.32) та передачі ланцюга на мономер:

$$C_M = \frac{k_{4m}[M][M_n^{\cdot}]}{k_2[M][M_n^{\cdot}]} = \frac{k_{4m}}{k_2} \quad (2.37)$$

Якщо C_M дорівнює 0,1, це означає, що в середньому через кожні десять реакцій приєднання мономеру до макрорадикала ланцюг передається, тобто утворюються декамери. При $C_M=1$ полімеризація взагалі неможлива. У зв'язку з цим для одержання високополімерів можна використовувати

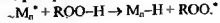
Додаток для вищої школи

мономерів з C_1 не більше $10^{-4} \cdot 10^{-6}$. Передача ланцюга на мономер залежить від його будови. Оскільки при цій реакції відривається водень з положення, двозаміщений в цьому положенні мономер має менше значення C_1 . Наприклад, для метилметакрилату вона становить усього $7 \cdot 10^{-6}$, у той час як для вінілацетату сягає $2,5 \cdot 10^{-4}$. Це пов'язано з тим, що останньому можуть відриватися при передачі відразу два водневі атоми.



Ще більша константа C_1 у вінілхлориду $\text{CH}_2=\text{CHCl}$, який теж здатен передавати ланцюг двома різними радикалами як за рахунок відривання атома водню $\text{CH}_2=\text{CCl}^{\cdot}$, так і атома хлору $\text{CH}_2=\overset{\cdot}{\text{C}}\text{H}$. Дорівнює вона $6,25 \cdot 10^{-4}$, і це означає, що ні за яких умов не можна одержати радикальну полімеризацію полівінілхлорид з молекулярною масою вище 99000, тому що, як буде показано далі, $1/P_n \geq C_1$.

Передача ланцюга на ініціатор пов'язана з будовою останнього. Якщо молекула ініціатора не містить здатних до взаємодії радикалом активних атомів або груп атомів, як, наприклад, у діазоті (див. таблицю), то передача не відбувається. Найбільш активні в реакції вступають гідропероксиди, які мають активний атом водню:



Швидкість цієї реакції записується так:

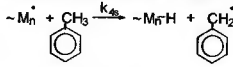
$$v_{4i} = k_{4i} [I] [M_n^{\cdot}]$$

Співвідношення цієї швидкості зі швидкістю росту ланцюга дозволяє розрахувати відносну константу передачі ланцюга на ініціатор C_i :

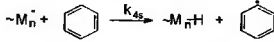
$$\frac{v_{4i}}{v_2} = \frac{k_{4i} [I] [M_n^{\cdot}]}{k_2 [M] [M_n^{\cdot}]} = \frac{k_{4i}}{k_2} \cdot \frac{[I]}{[M]} = C_i \frac{[I]}{[M]}$$

Величина константи передачі ланцюга на ініціатор залежить від активності макрорадикала. Наприклад, C_i гідропероксиду третинного бутілу становить для малоактивного радикала стирулу $0,035 \cdot 10^{-4}$, а для більш активного метилметакрилату – $1,27 \cdot 10^{-4}$.

Передача ланцюга на розчинник. При проведенні радикальної полімеризації в розчині треба враховувати можливість взаємодії ростучого макрорадикала з молекулами розчинника. Константа передачі ланцюга на розчинник тим більша, чим стабільніший радикал може утворити його молекула. Наприклад, при проведенні полімеризації в толуолі ланцюг передається резонансно стабілізованому бензильному радикалу



якщо полімеризація в бензолі за рахунок передачі утворюється дуже активний локалізований фенольний радикал,



тому швидкість передачі ланцюга на бензол макрорадикалом стирулу в 5 разів менша, ніж на толуол, а макрорадикалом вінілацетату – майже в 20 разів. Співвідношення швидкостей реакцій передачі ланцюга на розчинник та росту ланцюга залежить від концентрації розчинника $[S]$ та мономера

$$\frac{v_{4s}}{v_2} = \frac{k_{4s} [S] [M_n^{\cdot}]}{k_2 [M] [M_n^{\cdot}]} = \frac{k_{4s}}{k_2} \cdot \frac{[S]}{[M]} = C_s \frac{[S]}{[M]} \quad (2.40)$$

Відносні константи передачі ланцюга на розчинники та деякі інші речовини наведено в табл.2.4.

Регулятори, сповільнювачі, інгібітори. Наведені в табл.2.4 константи передачі ланцюга показують, що реакцію росту можна блокувати об'єктами різних речовин, що приводить до зменшення молекулярної маси одержаного полімеру, зменшення швидкості процесу, або повністю вистачає полімеризацію. Речовини, що мають C_i більше за 1, використовують як регулятори молекулярної маси полімерів, що не мають йти бути більше якогось розрахованого рівня. Якщо, наприклад, C_i для тетрахлористого вуглецю становить 90, то вистачає додати його до

стиролу тільки 0,017%, щоб ступінь полімеризації полістиролу не пере-
 шувала 100. Реакція передачі ланцюга не зменшує швидкості полімеризації,
 якщо радикали-передавачі за активністю близькі до росту макрорадикалів.
 При передачі ланцюга на менш активний радикал швидкість зменшиться і загальна швидкість процесу, як не відбувається, наприклад, у
 присутності незначних добавок нітробензолу (рис.2.2). Передавачі ланцюга,
 що зменшують швидкість полімеризації, зветься **сповільнювачами**, а якщо добавка якоїсь речовини обриває кінетичний ланцюг то це **інгібітор**.
 У присутності інгібітору завжди виникає індукційний період пов'язаний з тим, що його молекули "гасять" активні радикали, генеруються при ініціюванні,
 і тільки після повного вичерпання інгібітору починається полімеризація. Залежно від температури і концентрації інгібітору індукційний період може тягнутися роками, і це використовується для тривалого зберігання мономерів, які перед полімеризацією інгібітору очищують.

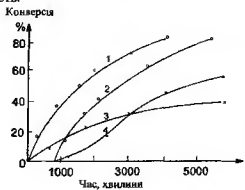
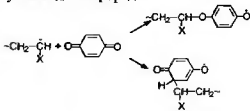


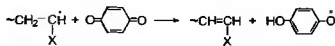
Рис.2.2

Сповільнення та інгібування в процесі термічної полімеризації стиролу при 100°: 1 – у відсутності добавок; 2 – 0,1% бензохінону; 3 – 0,5% нітробензолу; 4 – 0,2% нітробензолу.

Хінони приєднуються до макрорадикалів:

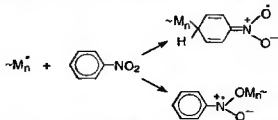


або відривають атом водню за типом реакції диспропорціонування:

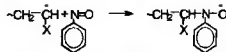


І в тому, і в інших випадках утворюються фенокисльні радикали, що не здатні продовжувати полімеризацію, але здатні обривати ланцюг.

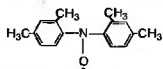
Нітробензол та інші нітросполуки теж здатні приєднуватися до макрорадикалів з утворенням відносно малоактивних радикалів, які сповільнюють ріст ланцюгів полістиролу (рис.2.2.), повністю припиняють полімеризацію вінілацетату і зовсім не впливають на швидкість росту ланцюгів акрилонітрилу, метилакрилату та метилметакрилату, що пояснюється великою активністю останніх трьох мономерів, з якими він легко вступає в кополімеризацію:



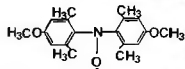
Як видно з рис.2.2, нітробензол при полімеризації стиролу спочатку поводить себе як інгібітор, а потім як сповільнювач. Він теж приєднується до ростучих ланцюгів з утворенням малоактивних нітрокислих радикалів:



Співвідношення швидкостей реакцій інгібування та росту v_{42}/v_2 значно більше 1 і дорівнює $C_2 \cdot ([Z]/[M])$, де $C_2 = k_{42}/k_2$, а $[Z]$ – концентрація інгібітору. Інгібітори, для яких $C_2 \geq 1000$, відносять до сильних. Слабкі інгібітори мають $C_2 = 500$. Сильними інгібіторами є стабільні вільні радикали. Крім уже згаданого вище ДФПГ, використовують, наприклад, нітрокислі радикали:



біс(2,6-диметилфеніл)нітроксил

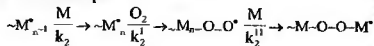


біс(2,6-диметил-3-метокси)нітроксил

C_2 для них становить близько 10^5 . Імовірність регенерації ланцюга при таких п'явдкостях інгібування практично дорівнює. Додавання такого інгібітору дозволяє довгий час зберігати мономери. Нітроксильні радикали інтенсивно забарвлені й обезбарвлюються при рекомбінації. Це дає можливість візуально контролювати зберігання мономерів.

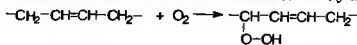
Особливої уваги заслуговує вивчення впливу кисню на радикальну полімеризацію. Більшість мономерів здатні розчиняти в собі певну кількість кисню, крім того, при проведенні полімеризації в неізолюваних системах поверхня реакційної маси весь час контактує з киснем повітря.

Як бірадикал кисень може бути ініціатором для деяких малоактивних мономерів (етилену, алілових сполук) і, навпаки, — мономерів активних, таких як акрилати, — ефективним інгібітором. Деяких випадках кисень виступає сповільнювачем полімеризації, утворюючи кополімери:



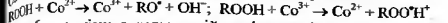
у наведених трьох можливих при цьому актах росту ланцюга $k_2 > k_2' > k_2''$.

Завдяки ініціюючій дії кисню відбувається виснаження оліфінних ненасичених олій. Цей процес, пов'язаний з окисненням метиленових груп, носить не зовсім вдалу назву **окиснювання полімеризація**, що знаходяться в α -положенні до ізолюваної подвійних зв'язків ненасичених кислот, які входять до складу олій:

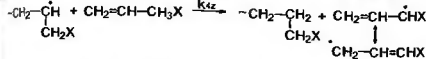


Утворені гідропероксиди розкладаються з утворенням радикалів, які за рахунок полімеризації та рекомбінації зшивають гліцерині менасичених кислот у просторову сітку. Процес цей іде до

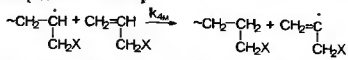
і для його прискорення вводять **сиквативи** — солі вищих металічних кислот з важкими металами — Co, Mn або Pb. Іони цих металів утворюють з гідропероксидами ініціюючі редокс-системи (див. розд. 2.2.3), що значно полегшує генерацію радикалів:



Особливе місце в радикальній полімеризації займає автоінгібування алільних мономерів, пов'язане з підвищеною стабільністю алільного радикала. Ці мономери загальної формули $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{X}$ сполучаються зі швидкостями у багато разів меншими, ніж очікувані, з утворенням олігомерів за рахунок деструктивної передачі активного радикала, нездатного ініціювати полімеризацію:

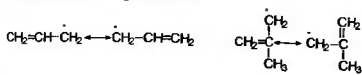


у даному випадку мономер виступає як інгібітор. Поруч із деструктивною передачею меншою мірою також реалізується і ефективна передача на мономер



і утворюється активний радикал, здатний продовжувати полімеризацію. Для алілацетату частка ефективної передачі ланцюгу становить 24%, а для алілхлориду — 60%.

З цієї передачею пов'язана нездатність до радикальної полімеризації пропілену та ізобутилену, що дають резонансно стабілізовані неактивні радикали:



Константи передачі ланцюга на деякі розчинники, регулятори та інгібітори

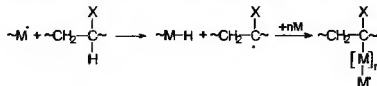
Речовина	Константа передачі ланцюга $C_5 \cdot 10^4$ при полімеризації (60°C) стиролу метилметакрилату винилацетату	
Бензол	0,18	0,40
Толуол	0,90	0,70
Кумол	0,85	-
Хлороформ	0,50	0,45
Нітробензол	3260	-
Бензохінон	$5,18 \cdot 10^6$	$4,5 \cdot 10^4$
Бутилмеркаптан	$2,1 \cdot 10^5$	-
ДФП	$1,2 \cdot 10^6$	$2 \cdot 10^7$

Залежність ступеня полімеризації від швидкостей реакцій, відбуваються в процесі полімеризації, можна записати:

$$\bar{P}_n = \frac{v_2}{v_3 + \sum_i v_{4i}}, \text{ або в більш зручному вигляді:}$$

$$\frac{1}{\bar{P}_n} = \frac{v_3}{v_2} + C_M + C_I \frac{[I]}{[M]} + C_S \frac{[S]}{[M]} + C_Z \frac{[Z]}{[M]} + \dots \quad (2)$$

Передача ланцюга на полімер. Константи C_M , C_I , C_S і вимірюються, як правило, при малих ступенях конверсії стаціонарних умовах, коли полімеру в системі ще дуже мало. практиці при синтезі полімерів реакцію доводять до як мож більших конверсій. У цих умовах необхідно враховувати і передачу ланцюга на полімер, коли утворюються розгалужені продукти:



Таким чином, коли всі розглянуті вище передачі приводять зменшення молекулярної маси полімеру, як це видно з рівняння 2, передача на полімер її не зменшує, а іноді навіть збільшує. ускладнює знаходження відносної константи передачі ланцюга

полімер C_p . Експериментальні дослідження, одержані з допомогою модельних сполук і спектрів ПМР, указують на невелику її роль для активних мономерів, наприклад, для стиролу і метилметакрилату ці константи становлять відповідно $2 \cdot 10^{-4}$ та $0,4 \cdot 10^{-4}$. Досліджуючи ці процеси, Пол Флорі ввів емпіричне рівняння:

$$\rho = -C_p \left[1 + \left(\frac{1}{p} \right) \ln(1-p) \right]. \quad (2.42)$$

де ρ - густина розгалуження; C_p - відносна константа передачі ланцюга на полімер, що дорівнює k_{4p}/k_2 ; p - ступінь завершеності реакції. Наприклад, при полімеризації стиролу одне галуження припадає на кожні 20000 ланок його ланцюга при середній молекулярній масі 250000, що при діленні на молекулярну масу ланки 104 дає ступінь полімеризації 2400, тобто одне галуження припадає в середньому на $20000/2400 \approx 8$ його макромолекул. Значно більше розгалужень дають неактивні мономери, оскільки в них дуже активні радикали. Поліетилен високого тиску, наприклад, містить у середньому одне галушення на 17 елементарних ланок. Правда, галушення її коротенькі: 1-2 ланки.

2.4. Швидкість радикальної полімеризації

2.4.1. Кінетика радикальної полімеризації при низьких ступенях перетворення

При проведенні радикальної полімеризації дослідник стикається як мінімум з трьома паралельними реакціями: ініціюванням, ростом та обривом (рівняння 2.2; 2.32 та 2.33 відповідно), які йдуть з постійною швидкістю тільки на початкових стадіях процесу. При відсутності індукційного періоду в системі виникає вже згаданий квазістаціонарний стан, коли концентрація радикалів стає постійною за рахунок рівності швидкостей їх генерації та загибелі,

$$2fk_1[I] = k_3[M_n^*]^2, \quad (2.43)$$

звідки стаціонарна концентрація радикалів дорівнює

$$[M_n^*] = (2fk_1/k_3)^{0.5} [I]^{0.5} \quad (2.44)$$

Ці значення стаціонарної концентрації можна підставити в рівняння швидкості росту 2.32:

$$v_2 = (2fk_1k_3)^{0.5} k_2 [M][I]^{0.5}. \quad (2.45)$$

Рівняння 2.45 зручне тим, що стаціонарна концентрація макрорадикалів дуже маленька ($[M_n^*] \sim 10^{-7}-10^{-8}$) і визначити її експериментально важко, а швидкість зникнення мономера в ньому залежить від відомих концентрацій $[M]$ та $[I]$.

Важливою характеристикою ланцюгового процесу є вперше введений Боденштейном середня довжина кінетичного ланцюга ν , яка відносно кількості актів взаємодії ростучого радикала з мономером, співвідношенню швидкості росту та обриву, що рівноцінно з урахуванням стаціонарності співвідношенню швидкостей росту та ініціювання:

$$\nu = \frac{v_2}{v_3} = \frac{v_2}{v_1} = \frac{k_2[M]}{k_3[M_n^*]} = \frac{k_2[M][M_n^*]}{2fk_1[I]}$$

Підстановка $[M_n^*]$ із 2.44 дає:

$$\nu = \frac{k_2[M]}{(2fk_1k_3)^{0.5}[I]^{0.5}}$$

Середній час існування (росту) кінетичного ланцюга τ зводиться до пропорційній швидкості обриву

$$\tau = \frac{[M_n^*]}{v_3} = \frac{1}{k_3[M_n^*]}; \text{ або } \tau = \frac{k_2[M]}{2k_3v_2}$$

В умовах стаціонарності τ можна виразити і через швидкість ініціювання:

$$\tau = \frac{[M_n^*]}{v_1} = \frac{[M_n^*]}{2fk_1[I]}$$

Час життя одиничного радикала, тобто час, за який ланцюг виростає на одну ланку, відповідно буде

$$\tau' = \tau/\nu$$

Середня довжина кінетичного ланцюга у відсутності реакції передачі безосередньо зв'язана із середньочисловим ступенем полімеризації \bar{P}_n

$$\bar{P}_n = 2\nu/(1+\lambda),$$

де λ – частка реакції диспропорціонування при обриві ланцюга. Якщо обрив іде тільки рекомбінацією, то $\bar{P}_n = 2\nu$, оскільки кожна зусумарованих макрорадикалів веде до середнього подвоєння молекулярного ланцюга

Скільки ж часу росте макромoleкула при радикальній полімеризації? Підставивши реальні значення $k_3 = 10^6 - 10^7$ і $[M_n^*] = 10^{-7}$ у рівняння 2.48, одержимо 1-10 с. Тобто вже у перші секунди полімеризації молекулярна маса полімеру має постійне значення.

Реакція передачі ланцюга не впливає на його середню кінетичну довжину і на час його росту, тому що при цьому радикальний активний центр не зникає, а зменшується тільки матеріальний ланцюг, тобто ступінь полімеризації (рівняння 2.41). Звичайно, що одночасне проходження всіх трьох типів передачі ланцюга наймовірніше, більше того, в присутності сульфурів та сповільнювачів, які часто додаються при виробництві полімерів, внесок констант C_M , C_I та C_S повністю нівелюється, тому рівняння 2.41 у повному записі не використовується. В ідеальному варіанті в відсутності передачі і обриву тільки рекомбінацією ступінь полімеризації можна виразити через швидкості ініціювання, росту та обриву:

$$\bar{P}_n = \frac{2v_2}{v_3} = \frac{2v_2}{v_1} = \frac{k_2[M]}{(2fk_1k_3)^{0.5}[I]^{0.5}} \quad (2.52)$$

Тобто ступінь полімеризації пропорційний концентрації мономера та обернено пропорційний кореню квадратному з концентрації ініціатора. Заведені розрахунки дають, як правило, значення середньочислового ступеня полімеризації та середньочислової молекулярної маси, тому що враховують концентрацію, тобто число реагуючих частинок, а не їх масу, що зроби́ти значно складніше.

Вимірювання швидкості радикальної полімеризації на початкових стадіях дає можливість (при підстановці в рівняння 2.45 попередньо визначених f та k_1) знайти співвідношення констант $k_2/(k_3)^{0.5}$. Але як можна визначити абсолютні значення констант росту та обриву? Для цього треба знайти середній час існування кінетичного ланцюга τ , враховуючи, що згідно з рівнянням 2.48

$$\frac{k_2}{k_3} = \frac{\tau v_2}{[M]}$$

Час τ можна знайти в умовах нестационарної полімеризації, коли змінюється концентрація макрорадикалів $[M_n^*]$. Якщо, наприклад, при стополімеризації після досягнення стаціонарних умов вимкнути джерело освітлення, полімеризація припиниться не одразу, і швидкість її буде зменшуватися протягом декількох секунд, поки не зникнуть

Підручник для вищої школи

макrorадикали. Це явище зветься пост-ефектом. Під час пост-ефекту концентрація радикалів зменшується згідно із залежністю:

$$-\frac{d[M_n^*]}{dt} = k_3[M_n^*]^2$$

Інтегрування цього рівняння дає $\frac{1}{[M_n^*]_t} - \frac{1}{[M_n^*]_0} = k_3 t$, де $[M_n^*]_0$ —

стаціонарна концентрація радикалів, а $[M_n^*]_t$ — їх концентрація через час t після вимкнення освітлення. Множачи праву і ліву частини цього рівняння на $[M_n^*]_0$ і згадавши, що $k_3[M_n^*]_0 = 1/\tau$, одержуємо

$$\frac{[M_n^*]_0}{[M_n^*]_t} - 1 = k_3[M_n^*]_0 t = t/\tau, \text{ звідки } \frac{(v_2)_0}{(v_2)_t} - 1 = 1/\tau, \text{ де } (v_2)_0 \text{ та } (v_2)_t$$

швидкість полімеризації в стаціонарному режимі та через час t після вимкнення світла відповідно. Після вимірювання декількох значень швидкості темної полімеризації при різних значеннях t будуємо графік залежності $(v_2)_0/(v_2)_t$ від t , в якому тангенс нахилу прямих дорівнює $1/\tau$. Абсолютні значення констант розрахунок розраховуємо, в'язуючи систему рівнянь $k_3/(k_3)^{0.5} = a$ та $k_2/k_3 = b$.

Абсолютні константи росту деяких мономерів наведені в табл. 2.4.

Таблиця 2.4

Абсолютні константи росту деяких ланцюгів при 60°C

Мономер	Формула	k_2 [л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹]
Етилен	CH ₂ =CH ₂	242
Бутадиєн	CH ₂ =CH-CH=CH ₂	100
Ізопрен	CH ₂ =CH-C(CH ₃)=CH ₂	50
Стирол	CH ₂ =CH-C ₆ H ₅	145
Вінілхлорид	CH ₂ =CH-Cl	12300
Вінилацетат	CH ₂ =CH-O-CO-CH ₃	2300
Метилакрилат	CH ₂ =CH-CO-OCH ₃	2090
Метилметакрилат	CH ₂ =C(CH ₃)-CO-OCH ₃	515
Акрилонітрил	CH ₂ =CH-CN	1960
Метакрилонітрил	CH ₂ =C(CH ₃)-CN	184

2.4.2. Полімеризація при глибоких ступенях перетворення

Розглянуті вище кінетичні закономірності радикальної полімеризації в стаціонарному режимі характерні для початкових стадій процесу (не більше 10-20% конверсії), але промислове виробництво полімерів передбачає досягнення граничних або близьких до них конверсій. Після закінчення стаціонарного періоду в реакційній системі починаються суттєві зміни в її складі та фізичних властивостях, що відбивається як на кінетиці, так і на властивостях полімеру. Перш за все різко зростає в'язкість середовища, що зменшує швидкість дифузії реагуючих частинок. При умові гомогенного проходження радикальної полімеризації мономера в масі (при відсутності розчинника) розглядають чотири її стадії (рис.2.4). I стадія — це вже розглянута нами ділянка стаціонарної кінетики, коли швидкість процесу і молекулярна маса полімеру практично постійні. На II стадії відбувається суттєве прискорення полімеризації і збільшення молекулярної маси полімеру. На III стадії молекулярна маса починає зменшуватись, швидкість уже не збільшується, але ще залишається високою. І, нарешті, процес затухає на IV стадії, що пов'язано як з частковим висчерпанням мономеру, так і з твердінням реакційної системи.

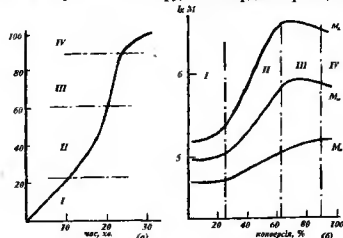


Рис.2.3

Полімеризація метилметакрилату в масі при 80°C в присутності дінілу: "крива конверсія — час" (а) та залежність молекулярної маси від конверсії (б).

Несподівано різке прискорення полімеризації на II етапі характерно для багатьох мономерів і носить назву **гель-ефекту**; практиці це означає, що коли ви хочете одержати прозорий зріданий органічного скла, наприклад поліметилметакрилату, і почати нагрівати чистий мономер з ініціатором, то через деякий час при збільшенні в'язкості настає неконтрольований процес різкого прискорення полімеризації з великим тепловиділенням. Якщо робити в маленькій пробірці, то скапаючий мономер перетворює полімерну масу у твердий непрозорий поропласт. Проведення процесу в більших об'ємах може призвести до викиду або навіть вибуху. Гель-ефект викликається тільки збільшенням в'язкості, і різко зменшується рух великих молекул макрорадикалів, а пересування маленьких молекул мономеру в'язкість впливає значення менше. Це приводить до збільшення середнього часу життя кінетичного ланцюга i , як видно з рівняння 2.48, – до збільшення концентрації макрорадикалів. Затруднена в'язкістю їх дифузія зупиняється і зменшується швидкість обриву. Завдяки гель-ефекту стає неможливо досягти швидкого обриву на глибоких стадіях перетворення важко визначити при термічному ініціюванні. Але з допомогою фотополімеризації при кімнатній температурі це зробити цілком реально. Завдяки цьому більшість фотоініціаторів можна припинити в будь-який момент, вимкнувши ртутну лампу. Нижче наведено дані з кінетики фотополімеризації метилметакрилату при 22,5°C:

Конверсія, %	1	10	20	30	40	50
k_2 , л/(моль·с)	384	234	367	303	368	258
$k_3 \cdot 10^{-3}$, л/(моль·с)	442	273	72	14	9	4
$(k_2/k_3)^{0.5} \cdot 10^2$	5,78	4,58	8,81	25,5	38,9	40,6

З наведених даних видно, що до 50% конверсії константа k_2 змінюється дуже мало, у той же час коли константа обриву зменшується майже на три порядки і в такій же пропорції збільшується концентрація ростиючих радикалів, що приводить до величезного збільшення тепловиділення. Розрахунок показує, що середній час життя макрорадикалу (кінетичного ланцюга) збільшується від 1-5 до 200 с.

Для різних мономерів гель-ефект настає при різних ступенях конверсії: якщо для метилметакрилату це 15-20%, то для стиролу 30%, а для вінілацетату – 60%. Усе це пов'язано тільки з тем-

наростання в'язкості реакційної маси, тому робилися численні спроби встановити залежність констант обриву від в'язкості, але одержати достатньо точних співвідношень не вдалося. Для деяких мономерів знайдено залежності типу:

$$k_2/k_3 = A + B(\eta/\eta_0)$$

де η – в'язкість, A і B – емпіричні константи, індекс "0" показує, що значення k_2 та η відносяться до конверсії, близької до 0.

А як проходять до глибоких конверсій гетерофазні процеси, коли полімер не розчиняється в мономері? Здавалося б тут не може бути наростання в'язкості, отже і гель-ефекту. Але він і тут є, хоч така назва для даного випадку не підходить, бо гелю немає. Для акрилової та метакрилової кислот автоприскорення полімеризації починається вже при 2-3% конверсії, при полімеризації акрилонітрилу – при 20%, для вінілхлориду – при 40% і вище. У всіх цих випадках полімер починає вилатати на самому початку полімеризації. Причина автоприскорення полягає в тому, що при випаданні полімеру в осад виникає захват (оклюзія) макрорадикалів твердою фазою, де їм, звичайно, рекомбінувати важко, а реакція росту продовжується за рахунок дифузії мономеру в полімер при його набуханні.

Таким чином, можна зробити висновок, що завдяки гель-ефекту великомасштабне виробництво полімерів блочним методом (у масі) неможливе і небезпечне. І дійсно, у промисловості більшість полімерів одержують в умовах, коли гель-ефект не проявляється. Для цього радикальну полімеризацію проводять у розчині, емульсії або суспензії. А як бути, коли треба одержати прозорі монолітні блоки великих розмірів, наприклад з поліметилметакрилату або полістиролу? Це ж широко відоме багатотоннаже виробництво! По-перше, для полімеризації беруть не просто метилметакрилат, а так званий форполімер (5-10%-й розчин полімеру в мономері), який можна одержати на першій стаціонарній стадії полімеризації, вчасно припинивши її. Це ніби переносить початок координат на кривій "конверсія-час" у більш високу точку і зменшує різницю між швидкостями I та II стадій. У систему також вводять сповільнювачі (головним чином це нітросполуки), але найбільш ефективним є введення спеціальних добавок, які при підвищенні температур генерують слабкі ініціатори: чим більше виділяється тепла, тим більше утворюється малоактивних радикалів, які "гасять" частину макрорадикалів.

2.5. Молекулярно-масовий розподіл при радикальній полімеризації

У розд.1.5 розглядалися різні усереднення молекулярних синтетичних полімерів, але найбільш повну картину співвідношення фракцій полімеромологів дає їх молекулярно-масовий розподіл (МР). Усі розглянуті нами вище стадії радикальної полімеризації – ймовірно Кожний радикал, що утворюється при ініціюванні, може з ймовірністю q приєднати до себе молекулу мономеру, або з ймовірністю $(1-q)$ обрвати чи передати ланцюг. У цьому випадку p_x – ймовірність утворення ланцюга довжиною x буде $p_x = q^{x-1} \cdot (1-q)$. У свою чергу пов'язана зі швидкостями різних стадій полімеризації співвідношення

$$q = \frac{v_2}{v_2 + v_3 + v_4}$$

Якщо обрив проходить тільки диспропорціонуванням, то відповідає числовій частці утворених "мертвих" макромолекул. Згідно з рівняннями 1.3 та 1.4:

$$\bar{P}_w = \frac{\sum_0^x p_x x^2}{\sum_0^x p_x x} = \frac{1+q}{1-q} \quad \text{і} \quad \bar{P}_n = \frac{\sum_0^x p_x x}{\sum_0^x p_x} = \frac{1}{1-q}$$

У випадку, коли q близько 1, а $\bar{P}_n \gg 1$,

$$p_x = (1-q) \exp[-(1-q)x], \quad (2)$$

а коефіцієнт дисперсності $\bar{P}_w / \bar{P}_n = 1+q \approx 2$.

Рівняння 2.53 справедливо також для ММР при полконденсації носить назву розподіл Флорі.

У випадку рекомбінації макрорадикалів таким же чином можна одержати кількісну функцію розподілу "мертвих" макромолекул

$$p_x \cdot p_x^1 = x(1-q)^2 \exp[-(1-q)x]. \quad (2)$$

Середньомасовий та середньочисловий ступені полімеризації будуть дорівнювати:

$$\bar{P}_w = (2+q)/(1-q) \quad \text{та} \quad \bar{P}_n = 2/(1-q).$$

Тоді коефіцієнт дисперсності при $\bar{P}_n \gg 1$ і $q \rightarrow 1$ дорівнює 1,5.

Наведені вище ММР мають миттєвий характер і справедливі тільки для малих ступенів конверсії, коли зміна концентрації реагентів незначна. На практиці, коли полімери одержуються з конверсіями 90% і вище, молекулярна маса весь час змінюється в ході полімеризації (рис.2.3). Те саме відбувається і з ММР. У загальному випадку ММР полімеру є сумою миттєвих розподілів фракцій, утворених у різні моменти часу. Це приводить до значного його розширення, яке характеризується коефіцієнтом дисперсності. Для поліетилену високого тиску, наприклад, цей коефіцієнт для різних умов одержання знаходиться в інтервалі від 5 до 25, а для полістиролу – від 2 до 6.

2.6. Як виміряти швидкість радикальної полімеризації та одержати полімер потрібної молекулярної маси

Ви одержали мономер, ще ніким не досліджений. Попередні дані вказують, що він полімеризується за вільнорадикальним механізмом. Як раціональніше провести дослідження нового мономеру, щоб одержати полімер з потрібними властивостями? На відміну від синтетика-органіка полімеризацію недостатньо лише синтезувати полімер. Він ще мусить дізнатися, як одержати полімер заданої молекулярної маси, тому що залежно від неї з одного мономеру можна одержати різні за властивостями речовини. Єдиний шлях для цього – проведення кінетичних вимірювань.

Одна з особливостей реакції полімеризації полягає в тому, що один із реагентів, а саме ініціатор, додається в кількостях від опинити до сотих відсотка відносно мономеру, тобто на рівні домішок, які завжди містять більшість синтезованих органічних речовин. Домішки, що містять мономер, можуть активно впливати на хід полімеризації, виступаючи як інгібітори, сповільнювачі та передавачі ланцюга. Це потребує особливих вимог до мономеру і бажано досягати його чистоти 99,99%, контролюючи її хроматографічно. Не менше 99% основної речовини має містити й ініціатор. Недостатня чистота реагентів у минулому була причиною великої кількості помилкових висновків-артефактів щодо кінетики та механізму полімеризації, а також властивостей полімерів.

Підручник для вищої школи

Починати дослідження треба зі швидкості полімеризації, причому якщо мономер рідкий або легкоплавкий, процес проводити в розчинника – у бльщі. Це зменшить кількість можливих реакцій передачі ланцюга. Неодмінною умовою проведення полімеризації в бльщі має бути розчинність полімеру в мономері, що забезпечує гомогенне середовище на всьому шляху дослідження полімеризації.

Ініціатор треба вибрати добре відомий і досліджений, властивості якого є багато літературних даних. Константа його розкладу та ефективність повинні мало залежати від будови мономерів та розчинників. Таким ініціатором може бути, наприклад, диніз (табл.2.1), ефективність ініціювання якого для більшої частини мономерів знаходиться в межах 0,6-0,7, а величина константи розкладу його при 60°C змінюється лише від $0,95 \cdot 10^{-5}$ в полярному і-бутанолі, до $1,50 \cdot 10^{-5}$ – в полярному і-бутанолі. У однією перевагою динізу є й те, що макрорадикали багатьох відомих мономерів, наприклад стиролу та метилметакрилату, при 60°C реагують з ним, тобто відсутня передача ланцюга на ініціатор.

Одним із найпростіших і найточніших методів дослідження швидкості полімеризації є дилатометрія: вимірювання зменшення об'єму системи, яка полімеризується. Під час полімеризації молекулу мономеру, що знаходиться на відстанях їх ван-дер-ваальсових радіусів приєднуючись одна до одної, скорочують ці відстані до ковалентних радіусів. При повному перетворенні винільних мономерів у полімер об'єм в середньому зменшується на 20%.

Тобто, якщо дилатометр (ампула з капіляром) має об'єм 10 мл, діаметр капіляра – 4 мм, то переміщення в ньому меніска мономера (точніше, розчину полімеру в мономері) на 1 мм відповідає ступеню перетворення ~ 2%. Якщо користуватися катетометром (прилад для вимірювання малих відстаней), який дозволяє фіксувати переміщення меніска на 0,01 мм, стає можливим реєструвати глибину полімеризації в 0,02%. Дилатометричний метод вимагає ефективного термостатування, бо невеликі зміни температури значно впливають на об'єм. Радикальна полімеризація – процес завжди екзотермічний, і для того щоб теплота реакції не впливала на точність вимірювання об'єму, швидкість полімеризації має бути близько 1% за 1 год. Згідно з рівнянням 2.44 швидкість полімеризації

на початкових стадіях (до 10-15%) можна записати як реакцію першого порядку, вважаючи, що в цих умовах $v_i = \text{const}$:

$$-\frac{d[M]}{dt} = v_i^{0,5} \cdot \frac{k_2}{k_3^{0,5}} [M] \text{ і після інтегрування } \ln \frac{[M]_0}{[M]_t} = v_i^{0,5} \cdot \frac{k_2}{k_3^{0,5}} t.$$

Користуючись наведеними вище даними для динізу при 60°C, приймемо: $v_i^{0,5} = 2 \cdot 10^{-4}$ (при $[I] = 0,05$ моль/л) і $k_2/k_3^{0,5} = 10^{-2}$, тоді 10%-ва конверсія $[M]_t/[M]_0 = 1,1$ буде досягнута через $0,09/2 \cdot 10^6 = 45000 \text{ с} = 12,5$ год.

Виспрохотою швидкість полімеризації до глибини конверсії 5%, за 6 год. на графік "конверсія-час" можна нанести 250 точок, що дає змогу з великою точністю виміряти швидкість полімеризації як тангенс нахилу відповідної прямої (залежність тут прямолінійна!) до осі абсцис. Зменшення об'єму при переході 1 моля мономеру в полімер зветься контракцією, значення якої (см³/моль) варіюється в межах: вінілкарбазол – 14,6; старол – 16,5; акрилонітрил – 19,7; метилметакрилат – 25,1. Ступінь перетворення (конверсія) ϕ пов'язана з контракцією a простою залежністю:

$$\phi = \frac{\Delta V}{a[M]_0},$$

де ΔV – зменшення об'єму за фіксований період часу, $[M]_0$ – абсолютна початкова кількість мономеру в молях. Для того, щоб знайти контракцію, треба визначити густину мономеру (d_m) та густину полімеру (d_p), бажано при температурі, за якої досліджується полімеризація. Контракція майже не залежить від молекулярної маси полімеру, а тільки від такої мономеру: $a = m/d_m - m/d_p$ (m – молекулярна маса мономеру).

Якщо тангенс нахилу прямої "конверсія-час", що являє собою швидкість полімеризації v_2 , поділити на добуток концентрацій $[M]_0[I]$ (це можна зробити на початкових стадіях – до 5%), то отримується ефективна константа швидкості полімеризації $k_{\text{эф}}$, яка згідно з рівнянням 2.45 дорівнює:

$$k_{\text{эф}} = \left(\frac{2fk_1}{k_3} \right)^{0,5} \cdot k_2. \quad (2.55)$$

Користуючись наведеним у розд.2.2 способом визначення швидкості ініціювання, або використовуючи літературні дані, поділивши v_2 на v_1 , одержимо середню довжину кінетичного ланцюга \bar{v} . У відсутності передачі ланцюга

$$\bar{P}_n = \frac{2\bar{v}}{1+\lambda} = \frac{2}{1+\lambda} \cdot \frac{k_2[M]}{(2fk_1k_3)^{0.5}} = k_{ef}^1 \frac{[M]}{[I]^{0.5}} \text{ або } \frac{1}{\bar{P}_n} = 1/k_{ef}^1 \cdot \frac{[I]^{0.5}}{[M]}$$

де k_{ef}^1 – ефективна константа залежності ступеня полімеризації від концентрації реагентів:

$$k_{ef}^1 = \frac{k_2}{(2fk_1k_3)^{0.5}} \quad (2.5)$$

Для знаходження надійних значень ефективних констант зробили 5-6 кінетичних вимірювань при одній температурі та різних концентраціях ініціатора, кожного разу висаджуючи полімер конверсії не більше 15% і вимірюючи його молекулярну масу. Це дозволить побудувати графік залежності ступеня полімеризації від концентрації ініціатора та мономеру:

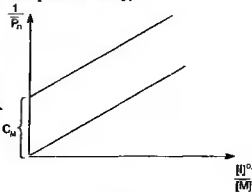


Рис.2.4

Залежність зворотного ступеня полімеризації від концентрації ініціатора та мономеру. 1 – полімеризація без передачі ланцюга на мономер; 2 – полімеризація з передачею ланцюга на мономер.

Якщо полімеризація проводиться у блоці, то при відсутності передачі на мономер (рис.2.6) пряма виходить з початку координат. У випадку, коли є передача, згідно з рівнянням 2.58 на ординаті буде відмічений відрізок, що дорівнює відношенню констант перед

ланцюга на мономер. Важливо, що тангенс кута нахилу прямої не залежить від в'язності передачі й у будь-якому випадку дорівнює $1/k_{ef}^1$. При проведенні полімеризації в розчині відрізок на ординаті, у випадку передачі на розчинник, збільшиться на величину $C_n \cdot [S]/[M]$, не змінивши кут нахилу тощо. Знайдена залежність дозволяє підбирати необхідні концентрації мономеру та ініціатора для одержання полімеру потрібної молекулярної маси.

Якщо провести описані кінетичні дослідження при різних температурах, то можна знайти температурну залежність констант з допомогою рівняння Арреніуса ($\ln k = \ln A - E/RT$), побудувавши графіки залежності в координатах $\ln k$ та $1/T$. Тангенси нахилу відповідних прямих дають можливість знайти ефективні енергії активації швидкості полімеризації E_{ef} та ступеня полімеризації E_{ef}^1 :

$$\ln k_{ef} = \ln A_{ef} - E_{ef}/RT \text{ та } \ln k_{ef}^1 = \ln A_{ef}^1 - E_{ef}^1/RT.$$

Використовуючи залежності 2.55 та 2.56, можна їх виразити через енергії активації реакцій ініціювання (E_1), росту (E_2) та обриву ланцюга (E_3). Таким чином, повна енергія активації швидкості полімеризації буде

$$E_{ef} = E_2 + \frac{1}{2}E_1 - \frac{1}{2}E_3 \quad (2.57)$$

а ступеня полімеризації –

$$E_{ef}^1 = E_2 - \frac{1}{2}E_1 - \frac{1}{2}E_3 \quad (2.58)$$

Енергія активації визначає ступінь залежності реакції від температури і є найбільшою для реакції ініціювання. З табл.2.2 видно, що для більшості ініціаторів вона складає 115-170 кДж/моль. Значно менше від температури залежить ріст ланцюга ($E_2=20-40$ кДж/моль) і практично не залежить від температури реакція обриву, енергія активації тут у середньому 10 кДж/моль. Використовуючи наведені середні значення енергій активації, одержимо $E_{ef} \sim 80$ кДж/моль та $E_{ef}^1 \sim -40$ кДж/моль. Від'ємна енергія активації ступеня полімеризації означає, що останній зменшується з підвищенням температури, тобто, при чим більш високій температурі ми проводимо полімеризацію, тим нижче буде молекулярна маса одержаного полімеру. Особливий випадок являє фотополімеризація, де $E_1=0$. Сумарна енергія активації швидкості полімеризації в цьому

випадку всього ~ 20 кДж/моль, більше того, ступінь полімеризації збільшенням температури не зменшується, а навіть збільшується ($E_{ef} \sim 15$ кДж/моль).

2.7. Термодинаміка полімеризації

Виробництво полімерів почалося значно раніше, ніж з'явилася наука про полімери. Протягом десятиріч полімерна хімія тіла "доганяла" технологію. Перші промислові полімери одержувалися умовах, в яких термодинамічні обмеження були непомітними, і в усіх процесах панувала кінетика. Тільки бурхливий розвиток технології полімерів у 60-х рр. став стимулом для вивчення термодинаміки полімеризації, яка дозволила вирішити багато питань у виробництві нових полімерів. На сьогодні можна везнено сказати, що будь-який опис полімеризації без термодинаміки однобокий, а розгляд деяких процесів без неї неможливий. Розглянемо приклад. Полімеризація всіх вільних мономерів – екзотермічна реакція. Завдяки цьому в проєктуванні полімеризаційного реактора має бути забезпеченням ефективний теплообмін, або неізотермічний режим. В останньому випадку буде одержуватися полімер з більш низькою молекулярною масою. З якою саме? Як оптимізувати тепловий режим, щоб одержати товарний продукт? На це все дає відповідь термодинаміка.

І ще одне. Полімери можна синтезувати не тільки радикальним полімеризацією, але й аніонною і катіонною. У розд. 1.3 показано, наприклад, як один і той же полімер можна синтезувати як допомогою полімеризації, так і поліконденсації. У всіх цих процесах буде різна кінетика, але для термодинаміки шлях одержання речовини не має значення. У багатьох випадках термодинамічний рівновага мономер-полімер буде контролювати процес, і дослідник, знаючи її, зможе вибрати оптимальний кінетичний шлях синтезу.

2.7.1. Теплоота та ентропія полімеризації

Як усяка хімічна реакція полімеризація підкоряється законам термодинаміки, і будь-яке її описання тільки з допомогою хімічної кінетики буде неповним.

Вільна енергія Гіббса при температурі T визначається рівнянням $G = H - TS$ де H – ентальпія, а S – ентропія системи. Полімеризація

може відбуватися мимовільно, якщо вільна енергія полімеру нижча, ніж у мономеру: $\Delta G = G_{\text{полімер}} - G_{\text{мономер}} = (H_{\text{полімер}} - H_{\text{мономер}}) - T(S_{\text{полімер}} - S_{\text{мономер}}) = \Delta H - T \Delta S < 0$.

Полімеризація вільних мономерів – процес завжди екзотермічний ($\Delta H < 0$) та майже завжди екзоентропійний ($\Delta S < 0$). Від'ємна ΔS обумовлена тим, що зв'язування молекул мономера в полімерний ланцюг приводить до зменшення кількості ступенів свободи їх руху – знаєє можливість їх поступального руху. Вияток із цього правила становить полімеризація деяких гетероциклічних мономерів, наприклад лактамів та циклосилоксанів. При їх полімеризації свобода внутрішнього обертання може збільшитися настільки, що перекиє ефект зменшення свободи поступального руху. Так, ΔS полімеризації семичленного циклу ϵ -капролактаму складає $+4,6$ Дж/(моль \cdot К), а для восьмичленного η -снанолактаму – $+16,8$ Дж/(моль \cdot К).

Екзотермічний характер полімеризації пояснюється тим же, що й будь-яка інша реакція розкриття подвійного зв'язку: більш енерговмісний π -зв'язок переходить у більш вигідний σ -зв'язок.

Таблиця 2.4

Теплота та ентропія полімеризації вільних мономерів (25 $^{\circ}$ C)

Мономер	$-\Delta H$ кДж/моль*	$-T \Delta S$ кДж/моль**
Етилен	95,0	29,9
Пропілен	85,8	34,6
Бутен-1	85,9	33,2
Цис-бутен-2	80,0	32,8
Ізобутилен	51,5	35,8
Стирол	69,9	31,8
α -метилстирол	29,5	31,2
Вінілхлорид	95,8	–
Тетрафторетилен	115,7	34,4
Акрилова кислота	66,9	–
Акрилонітрил	77,0	–
Вінілацетат	67,9	33,5
Метилметакрилат	56,5	31,8

*Ентальпія відповідає перетворенню рідкого мономера в аморфний полімер.

**Ентропія відповідає концентрації мономера 1 моль/л.

Як видно з табл.2.4, добуток $\Delta H S$ мало залежить від структури мономеру і в середньому становить 30 кДж/моль. Це означає, що полімеризація винільного мономеру можлива тільки при умові, що тепловий ефект реакції буде вище за цю величину. Теоретично розрахована енергія подвійного зв'язку становить 605 кДж/моль. При полімеризації подвійний зв'язок перетворюється у два σ -зв'язки з енергією кожного 349 кДж/моль. Таким чином, теоретичний тепловий ефект полімеризації: $2 \cdot 349 - 605 = 93$ кДж/моль. Однак наведені в таблиці значення теплот полімеризації значно відрізняються від теоретичних. У більшості випадків експериментальні теплові ефекти менші теоретичний, і це пояснюється трьома причинами:

- 1) більшими стеричними напруженнями, що виникають у полімері порівняно з мономером;
- 2) зниженням енергії подвійного зв'язку мономеру за рахунок резонансної стабілізації;
- 3) різними енергіями міжмолекулярної взаємодії в мономері та полімері.

Розглянемо ці причини окремо.

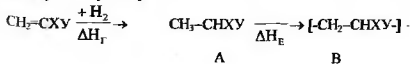
Стеричне напруження в полімері приводить до зменшення теплового ефекту за рахунок розтягування зв'язків та деформації валентних кутів, що виникають при взаємному розштовхуванні замісників. Особливо це помітно у 1,1-заміщених мономерів. Однакільний замісник, незалежно від його довжини, зменшує теплоту полімеризації мономеру приблизно на 10 кДж/моль. Введення другого замісника впливає значно більше, і при переході від пропілену до ізобутилену ΔH зменшується вже на 34 кДж/моль. Особливо помітний стеричний ефект виявляється в α -метилстиролі. ΔH якого на 65 кДж/моль менша, ніж в етилену. Дослідження молекул Стюарта – Бриглеба показали, що для 1,1-заміщених мономерів приєднання за типом "голова-голова" або "хвіст-хвіст" утворює полімери з меншими стеричними напруженнями ніж "голова-хвіст". причому енергетичний вираз тут тим більший, чим більший розмір замісника. У рядах акрилатів та метакрилатів ΔH систематично збільшується при переході від метильного до етильного, пропільного та бутильного замісників, при цьому симбатно збільшується частота структур "голова-голова". Для більшості полімерів (див. розд.2.3) переважним є тип з'єднання мономерних ланок "голова-хвіст", а

пояснюється вищею стабільністю розгалужених радикалів. Стеричний ефект може повністю зробити неможливою термодинамічно дозволена полімеризація. Не полімеризуються, наприклад, бромистий та йодистий винілідени, а також 1,1-дифенілетілен.

Резонансна стабілізація подвійного зв'язку. Заміщення атома водню в етилені на винільну групу знижує ΔH полімеризації на 23 кДж/моль, фенільне ядро знижує тепловий ефект на 25 кДж/моль (стирол). Спряження подвійного зв'язку з карбонілом в акриловій кислоті знижує ΔH на 30 кДж/моль, якщо спряження нема, як, наприклад, у вінілацетаті, то тепловий ефект знижується тільки на 7 кДж/моль.

Вплив міжмолекулярної взаємодії. Найбільш помітний цей вплив для водневих зв'язків. При полімеризації таких мономерів, як акрилова кислота, метакрилова кислота та метакриламід у неполярних розчинниках, наприклад, у бензолі або у відсутності розчинника (у блоці), ΔH на 15-20 кДж/моль менша, ніж при полімеризації у водному розчині. В останньому випадку вода розриває водневі зв'язки мономерів, що зменшує їх міжмолекулярну взаємодію, чим підвищує їх енергію і збільшує тепловий ефект. Асоційовані молекули завжди мають меншу енергію зв'язків, ніж ізольовані. Можливо саме цим пояснюються аномально високі значення теплового ефекту для мономерів, що мають електро-від'ємні замісники, таких як винілхлорид та тетрафторетилен. Останній взагалі має рекордну серед винільних мономерів теплоту полімеризації, яка на 20 кДж більша, ніж в етилену. Додаткова стабілізація полімеру (зменшення енергії його зв'язків) може бути викликана асоціацією полімерних молекул за рахунок сильних диполь-дипольних взаємодій.

Експериментально теплоти полімеризації найкраще визначати з допомогою мікрокалориметрів, які здатні фіксувати зміну температури в 10^{-5} і менше. Можна для цього використати і старий класичний метод – визначення теплоти гідратування. Пол Флорі запропонував таку схему:



Підручник для вищої школи

Тепловий ефект при гідруванні мономеру за абсолютних значенням завжди більший на величину ΔH_E , ніж при полімеризації, що відповідає трансформації насиченого вуглеводню А в лав полімеру В. Теплота полімеризації, таким чином, дорівнює:

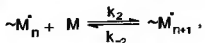
$$\Delta H_{\Pi} = \Delta H_{Г} + \Delta H_E$$

Якщо $X=Y=H$, то $\Delta H_E = 41,7 \text{ кДж/моль}$. Теплота гідрування етилену ($\Delta H_{Г}$) при 25°C дорівнює -137 кДж/моль , звідси ΔH_{Π} для нього буде $-95,3 \text{ кДж/моль}$. Для однозаміщених олефінів $\Delta H_E = 30 \text{ кДж/моль}$. Для двозаміщених олефінів ΔH_E ще менша, бо заміщення зменшують, як теплоту гідрування, так і теплоту полімеризації.

Оскільки ентропійний ефект при полімеризації вільних мономерів мало залежить від їх будови, головною ознакою здатності до утворення полімерів є термодинамічний критерій – тепловий ефект. Але тільки термодинамічного дозволу для полімеризації недостатньо. Наприклад, бутен-2 має розраховану теплоту полімеризації 80 кДж/моль , але одержати з нього високополімери, як і для багатьох інших 1,2-заміщених етиленів, ще нікому не вдалося і навряд чи вдасться у майбутньому. Це приклад кінетичного контролю полімеризації, коли приднання мономеру макроадикала стерично утруднений і ланцюг росте дуже повільно, веде до значного збільшення ролі реакцій обриву та передачі ланцюга.

2.7.2. Рівновага полімеризація–деполімеризація

З підвищенням температури полімеризації залежність $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ поступово наближається до нуля і реакція робиться оборотною:



де k_{-2} – константа швидкості деполімеризації. Температура, при якій $\Delta G=0$ зветься граничною, і при ній швидкість полімеризації стає рівною швидкості деполімеризації:

$$k_2[M]\{M_n^{\cdot}\} = k_{-2}\{M_{n+1}^{\cdot}\} \quad \text{або} \quad k_2[M] = k_{-2}$$

З підвищенням температури швидкість полімеризації весь час збільшується, тому що росте k_2 , але на якомусь етапі починає різко зростати швидкість деполімеризації, константа якої спочатку дорівнювала нулю. Сумарна швидкість утворення полімеру починає зменшуватися

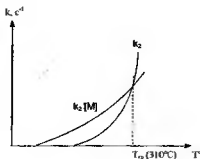


Рис.2.5

Залежність $k_2[M]$ та k_2 від температури для стирулу.

і, нарешті, сягає нуля при граничній температурі (T_{gp}). Рівновагу полімеризація–деполімеризація можна вивчати, використовуючи рівняння ізотерми реакції,

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln K,$$

де ΔG^0 – вільна енергія мономеру й полімеру в стандартних умовах (табл.2.4); K – константа рівноваги. При T_{gp} $\Delta G=0$ і тоді

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 + T_{gp} \Delta S^0 = -RT_{gp} \ln K.$$

Константа рівноваги дорівнює:

$$K = \frac{[M_{n+1}^{\cdot}][M_n^{\cdot}]}{[M]} = 1/[M].$$

Звідси $T_{gp} = \Delta H^0 / (\Delta S^0 + R \ln [M]_k)$, або $\ln [M]_k = \Delta H^0 / RT_{gp} - \Delta S^0 / R$.

Останнє рівняння пов'язує рівноважну (критичну) концентрацію мономеру $[M]_k$ з граничною температурою. Оскільки ΔH^0 від'ємна, то з підвищенням температури $[M]_k$ росте, а залежність $\ln [M]_k$ від $1/T$ – пряма лінія, що відсікає на ординаті відрізок $\Delta S^0 / R$ (рис.2.6):

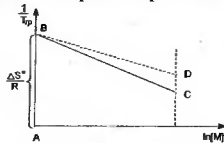


Рис.2.6

Залежність граничної температури від концентрації мономеру.

На рис.2.6 точка А відповідає концентрації мономеру 1 моль/л, а точка В на ординаті – зворотна гранична температура для цієї концентрації. Абсциса точок D і С відповідає концентрації мономеру без розчинника. Пунктирна пряма розрахована, а пряма ВС – експериментальна. Розбіжність їх ординат (різні граничні температури) пов'язана з тим, що наведені вище рівняння не враховують природи та концентрації розчинника.

Таким чином, полімеризація (незалежно від її механізму) розчинного мономеру певної концентрації при заданій температурі йде тільки до досягнення рівноваги, тобто до критичної концентрації мономеру. Це означає, що для кожної концентрації мономеру є своя гранична температура, вище якої полімеризація не проходить за умови, якщо полімер знаходиться в розчині. Якщо при полімеризації полімер випадає в осад, то для такої системи існує тільки одна гранична температура.

У літературі найчастіше наводяться граничні температури для чистих мономерів. Для стиролу, наприклад, $T_{cr}=310^{\circ}\text{C}$; метилметакрилату – 22°C ; α -метилстиролу – 61° . Вище цих температур полімеризація відповідних мономерів взагалі неможлива. При кімнатній температурі критичні концентрації цих мономерів становлять 10^6 , 10^3 та $2,2$ моль/л. Це означає, що при 20°C розчини цих мономерів такої концентрації та меншої ніяким способом неможливо заполімеризувати. А при 61°C не полімеризуються частий α -метилстирол. Слід відзначити, що для існування рівноваги мономер-полімер при даній температурі необхідні активні центри: макрорадикали, макроаніони чи макрокатиони. В їх відсутності полімер може бути стабільним і вище граничної температури. У промисловому випускується, наприклад, полімер формальдегіду, у якого гранична температура близько 100°C . Але після окислення від слідов ініціатору блокування кішчевих гідроксильних груп він залишається стабільним навіть вище 200°C – саме при цій температурі проводять його переробку. Це вже панує кінетика, і термодинаміка тут безсила.

2.8. Способи проведення полімеризації

Радикальна полімеризація може починатися в газоподібній, рідкій або твердій фазах. У ході процесу агрегатний стан системи, як і число фаз, що її складають, можуть змінюватися. Усі процеси проведення полімеризації можна розділити на гомогенні та гетерогенні. Гомогенних процесів відноситься полімеризація в масі (блочна) та розчинні за умови повної розчинності полімеру у власному мономері а

розчиннику. До гетерогенних процесів відносяться газова, суспензійна та емульсійна полімеризація. Сюди ж відносяться газо- та рідкофазні процеси полімеризації в присутності твердої поверхні, на яку йде прищеплення відповідних мономерів. Нижче будуть розглянуті способи проведення полімеризації, що знайшли найбільше використання як у дослідницькій роботі, так і в промисловості.

2.8.1. Полімеризація в масі

Цей спосіб широко використовується в промисловості при виробництві поліетилену, блочного полістиролу та поліметилметакрилату. Полімеризація в масі (блочі) реалізується при мінімальній кількості компонентів, а при фото- та радіаційному ініціюванні використовуються однокомпонентні системи. Це дозволяє одержувати полімери високого ступеня чистоти та спрощує технологію їх виготовлення: відсутня стадія виділення полімеру з реакційної маси, мінімальне забруднення навколишнього середовища, пов'язане з відсутністю стічних вод. Тільки блочні процеси дозволяють одержувати оптичне органічне скло.

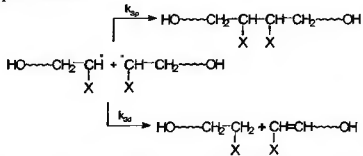
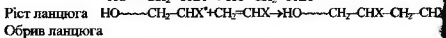
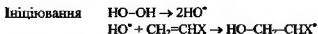
У той же час суттєвим недоліком блочної полімеризації є складність відводу тепла при глибоких стадіях перетворення, коли виникає, згадуваний в розд.2.4.2, гелі-ефект. Теплові флуктуації, що виникають у різних ділянках блока, ведуть до утворення широкого ММР в таких полімерах. Полімеризація в масі широко використовується в дослідницькій практиці синтезу полімерів, коли кількість мономеру не перевищує декількох грамів. При таких масах теплові перепади в блоці вже несуттєві.

2.8.2 Полімеризація в розчині

Полімеризація в розчині дозволяє позбутися негативних наслідків гелі-ефекту. Процес проходить з рівномірним виділенням тепла. У промисловості полімеризація в розчині використовується значно менше, ніж блочна, що пов'язано з необхідністю виділення полімеру, його очистки та регенерації розчинника. Найбільше поширення цей метод має в тих випадках, коли одержаний полімер не виділяється і розчин використовується у вигляді лаку, тому він і одержав назву лаковий. Лаківним способом, наприклад, одержують в промисловості полівінілацетат. Розчин полівінілацетату використовують безпосе-

редньо як компонент лаків та фарб, а також для подальшого перетворення в полівініловий спирт.

Особливе значення полімеризація в розчині набула в 70-80-х рр. для синтезу олігомерів з реакційноздатними кінцевими групами. Реакційноздатні олігомери (РО) складають полімерну основу гумотехнічних виробів, які одержуються методом лиття, багатьох марок герметиків та клеїв і, основою найбільш прогресивної безвідходної технології виробництва полімерних матеріалів. Реакційноздатні групи (гідроксильні, карбоксильні та аміногрупи) дозволяють проводити твердіння олігомерних композицій як у процесі формування виробів, так і при створенні покриттів та адгезивів. Введення реакційноздатних груп в РО реалізується з допомогою ініціаторів, які починають ланцюг. Найпростішим ініціатором такого типу є перексид водню:



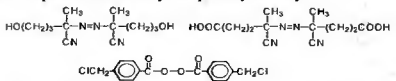
Виходячи з наведеної схеми, можна зробити висновок, що для одержання біфункціонального РО (а тільки такі й здатні до подальшого твердіння) відповідної композиції необхідно, щоб:

- ініціатор містив у кожному пераіонному радикалі функціональну групу;
 - обрив ланцюга проходив тільки шляхом рекомбінації.
- Як згадувалося в розд.2.3.2, обрив рекомбінацією має винятково характерний для дивінілу, стиролу та акрилонітрилу.
- Крім цього, умови проведення синтезу мають забезпечувати одержання саме олігомерів, тобто полімерів з низьким значенням

середнього ступеня поліметизації \bar{P}_n , який при рекомбінації пропорційний $K_2/A_2^{0.5}$. У зв'язку з цим на практиці одержують РО з найменш реакційноздатних мономерів, наприклад бутадієну та ізопрену, для яких це співвідношення при 70°C становить близько $3 \cdot 10^3$.

Звичайно, що при синтезі РО мають бути зведені до мінімуму і різні реакції передачі ланцюга.

Синтезовано і випускається в промислового масштабі багато ініціаторів, що містять функціональні групи. Серед них, наприклад, похідні широко відомих динізу та пероксиду бензоїлу:



Біфункціональні РО, одержані в присутності таких ініціаторів, у більшості випадків рідкі речовини. З них зручно готувати твердіючі композиції, змішуючи з низькомолекулярними поліфункціональними добавками, наприклад гліцерином, пентаеритритом, багатоосновними кислотами та їх солями. При нагріванні функціональні групи реагують, утворюючи лінійні або сітчасті полімери.

Особливе значення полімеризація в розчині має для фундаментальних досліджень. Практично всі дані про кінетику і термодинаміку радикальної полімеризації, наведені в попередніх розділах, одержано в розчинах у гомогенних умовах.

2.8.3. Суспензійна полімеризація (бісерна)

З кожного рідкого мономера можна зробити суспензію в рідині, яка його не розчиняє. Для вішльних мономерів це – найчастіше вода. Середній діаметр краплинки мономера в суспензії 50-100 мкм. Якщо в таких краплинках розчинити ініціатор, то кожна з них стане мікрореактором, в якому здійснюється блочна полімеризація. Але завдяки великій поверхні краплинок та значній теплопровідності води суспензійна полімеризація вигідно відрізняється від полімеризації в масі ефективним відводом тепла.

Головна проблема, що виникає при суспензійній полімеризації, є зберігання реакційної системи в дисперсному стані протягом усього

процесу. Це досягається як безперервним механічним перемішуванням, так і додатком стабілізаторів. Стабілізаторами суспензій можуть бути полімерні захисні колоїди, так і мінеральні тонкодисперсні порошки. Серед перших найчастіше використовують полівініловий спирт та полімери стиролу з малеїновим ангідридом – стиромалі. Це поверхнево-активні речовини, які при адсорбції знижують міжфазне натягнення, головним при цьому є виникнення захисного структурно-механічного шару, який має в'язко-пружні властивості. Стабілізуюча дія тонкодисперсних мінеральних порошків CaCO_3 , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, BaSO_4 та інших ґрунтується на створенні структурно-механічного бар'єру на межі розподілу. На практиці нерідко використовують стабілізатори обох типів.

Поступово краплинки мономеру перетворюються у тверді кулі полімеру – бісер. Звідси й інша назва суспензійної полімеризації – бісерна. Середній діаметр бісеру (\bar{d}_s) значною мірою залежить частоти обертання мішалки (n) і концентрації стабілізатора, характеризується відповідними йому константами (а) і (b) в рівнянні $\bar{d}_s = an^{-b}$.

Після закінчення полімеризації із суспензії відганяються вакуумом залишки мономеру, і суспензія осаджується за допомогою центрифуги. Значною проблемою є вилучення з бісеру залишків стабілізаторів, яке супроводжується ще й великою кількістю промивних стічних вод. Але зручністю у проведенні процесу подальшої переробки бісеру залишають цей метод дуже поширеним у промисловості й у наш час. Наприклад, 80% полівінілхлориду, виробляється у світі, одержується з допомогою суспензійної полімеризації.

2.8.4. Емульсійна полімеризація

Найбільше розповсюдження в промисловості набули процеси радикальної полімеризації в емульсіях або латексах з діаметром частинок 0,01-0,3 мкм. Цей метод вигідно вирізняється від інших тим, що проходить з більшою швидкістю, не вимагає високої температури і дає більш високомолекулярні полімери з вузьким ММР.

Найчастіше використовують водні емульсії, які містять від 30 до 40% мономеру. Емульгаторами служать мила та солі сульфокислот, також вищі спирти і поліетилеґліколи. Емульгатори частково розчиняються у воді, але після досягнення критичної концент-

(критична концентрація міцелоутворення) вони утворюють міцели. Кількість емульгатора становить 1-5% від маси мономеру. На початку процесу емульсії містять маленькі міцели емульгатора та краплинки мономеру в 10-100 разів більшого діаметра. Найчастіше використовують водорозчинні ініціатори (пероксид водню, персульфат натрію, редокс-системи). Для емульсійної полімеризації використовують нерозчинні у воді мономери, тому полімеризація у водній фазі виплючається. Неможливо вона і в краплинках мономеру, в яких ініціатор не розчиняється. І тільки після того, як мономер з краплинок починає переходити в міцели емульгатора, саме там виникає його полімеризація завдяки проникненню первинних радикалів ініціатора з водної фази. Протягом полімеризації мономер постійно дифундує з краплинок у міцели, і розмір останніх весь час збільшується. Таким чином, в емульсії в процесі полімеризації знаходяться три типи частинок: міцелі, що містять мономер, але не полімеризуються (неактивні міцелі); міцелі, в яких полімеризація йде і які ростуть, практично являючи собою частинки полімеру, що набули в мономері; краплинки мономеру. Як правило, завдяки низькій швидкості ініціювання полімеризація починається в незначній кількості міцел (~0,1%). У міру полімеризації активні міцели ростуть, захоплюють на свою поверхню все більше емульгатора і викликають розчинення неактивних міцел. Ростучі міцели, що містять полімер, називають полімерно-мономерними частинками (ПМЧ). Після 5-10% конверсії весь емульгатор адсорбується на ПМЧ, і кількість їх робиться постійною. Постійною стає і швидкість полімеризації, тому що дифузія мономеру з краплинок проходить швидше за його полімеризації. Стационарний процес зберігається до повного зникнення мономерних краплинок, яке настає після 50-80% конверсії, після чого швидкість полімеризації починає зменшуватися. У стационарному періоді концентрація ПМЧ становить 10^{13} - 10^{15} частинок в 1 мл. Стационарна кількість ПМЧ – перше припущення, що було введено Смітом й Евартом в основу теорії емульсійної полімеризації. Друге їх припущення – у кожній ПМЧ у зв'язку з її малими розмірами одночасно може знаходитися не більше одного активного центра. І дійсно, якщо в ПМЧ попадає другий радикал, то він миттєво рекомбінує з уже присутнім, і ПМЧ стає неактивною до моменту

попадання в неї нового радикала. Приймаючи середню кількість попадань 10^{14} в 1 мл, а $v_1 = 10^{13}$ радикалів за 1 с в 1 мл, можна вирахувати, що радикал попадає в ПМЧ в середньому 1 раз за 1 с і викликає обрив, або початок росту нового ланцюга. Це означає, що в будь-який момент часу половина ПМЧ полімеризується, а половина неактивна. Звідси $v_2 = k_2[M]$, де $[M]$ – концентрація мономеру в ПМЧ. Приймаючи, що в системі знаходяться N частинок, а полімеризація проходить лише в половині з них, для загальної концентрації мономеру $[M]$ швидкість буде:

$$v_2 = \frac{k_2 N [M]}{2}$$

Таким чином, v_2 залежить від числа ПМЧ в системі, яке у свою чергу залежить від концентрації емульгатора, але не від швидкості ініціювання v_1 . Однак ця швидкість впливає на ступінь полімеризації. Якщо позначити швидкість, з якою радикал проникає в ПМЧ через оболонку, то $w = 1/N$. Тоді ступінь полімеризації буде визначатися співвідношенням швидкості росту ланцюга до w :

$$\bar{P}_n = \frac{v_2}{w} = \frac{k_2 [M] N}{v_1}$$

\bar{P}_n в емульсійному процесі збігається з довжиною кінетичного ланцюга \bar{V} , тому що обрив виникає за рахунок рекомбінації ростучого макрорадикала з первинним радикалом ініціатора, який дифундував в ПМЧ.

Таким чином, і молекулярну масу полімеру і швидкість процесу емульсійної полімеризації можна збільшити, збільшуючи число ПМЧ. Сміт й Еварт запропонували емпіричне рівняння, яке пов'язує число ПМЧ з концентрацією емульгатора в міцеллах $[E]$ і швидкістю ініціювання:

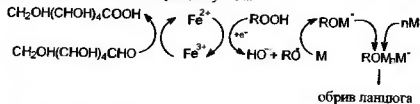
$$N = k \left(\frac{v_1}{\mu} \right)^{\frac{2}{3}} (a_r [E])^{\frac{1}{3}}$$

де k – константа, яка змінюється в межах 0,37-0,53; μ – швидкість збільшення об'єму ПМЧ (розраховується з v_2); a_r – гранична поверхня, що зайнята молекулами емульгатора в міцеллах.

Якщо в емульсії є передавач ланцюга S , то ступінь полімеризації

$$\text{буде визначатися рівнянням: } \bar{P}_n = k_2 [M] \left(\frac{v_1}{R} + k_{ds}[S] \right)^{-1}$$

При емульсійній полімеризації, крім розчинних у воді пероксиду водню та персульфатів, застосовують також частково розчинні, наприклад, пероксид янтарної кислоти та гідропероксид третинного бутанолу. У випадку емульсійної полімеризації низькомолекулярних мономерів (бутадієн, ізопрен) процес проводять при температурах, близьких до 0°C . У цих випадках використовують редокс-системи, де як відновник часто використовують солі двовалентного заліза (див. розд.2.2.3). Для того, щоб полімери менше були забруднені солями заліза, їх беруть у дуже малій кількості, вводячи для цього додатковий відновник, найчастіше глюкозу. Схема ініціювання при цьому така:



Теорія Сміта й Еварта найкраще підходить до описання емульсійної полімеризації неполярних і нерозчинних у воді мономерів, наприклад бутадієну, ізопрену, стиролу. Для більш активних і краще розчинних у воді полярних мономерів число ПМЧ залежить від концентрації емульгатора вже в третьому ступені: $N \sim [E]^3$, а швидкість полімеризації $v_2 \sim [E]^{0.5}[I]^{0.5}$. Це вказує на інший механізм полімеризації мономерів. Пояснення цьому зробив акад. С.С.Медведев (1891–1970). Він прийшов до висновку, що у випадку полярних мономерів швидкість полімеризації залежить не від числа ПМЧ, а від їх сумарної поверхні. Саме цим пояснюється кубічна залежність їх числа від концентрації емульгатора. Стационарний характер полімеризації полярних мономерів після зникнення мономерних краплинок пояснюється тим, що постійна концентрація мономеру підтримується при цьому не в усьому об'ємі ПМЧ, а лише на поверхневому шарі. Саме в цьому шарі й проходить полімеризація, тому що радикал має високу реакційну здатність і не встигає дифундувати в середину ПМЧ.

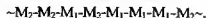
Полімери, одержані емульсійною полімеризацією, являють собою водні дисперсії – латекси з розміром частинок 0,1-0,2 мкм і можуть такому вигляді безпосередньо застосовуватися, наприклад, для виготовлення клеїв та водоемульсійних фарб. Латекси каучуку дозволяють отримувати гумові вироби методом макання.

Для виділення полімерів у твердому стані до латексу додають коагулянти. Необхідність відмивки висаджених при цьому полімерів і велика кількість стічних вод є головним недоліком емульсійного методу синтезу полімерів, але згадані вище переваги – низькі енергетичні витрати, високі молекулярні маси та вузьке ММР таких полімерів зробили емульсійну полімеризацію найбільш поширеним промисловим варіантом втілення радикальної полімеризації.

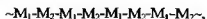
2.9. Кополімеризація

Деякі мономери, взяті у суміші, можна полімеризувати утворенням спільного ланцюга, де їх ланки з'єднуються між собою в певній послідовності залежно від їх активності та концентрації. Це дозволяє втілювати в одному матеріалі властивості різних гомополімерів, змінюючи їх в потрібному напрямку. Тенденції розвитку сучасної технології виробництва полімерів однозначно свідчать про перевагу кополімерів над гомополімерами. Наприклад, 75% світового виробництва полімерів етилену припадає на його кополімери з іншими мономерами.

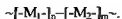
У найпростішому випадку кополімеризації – бінарній, коли одночасно полімеризуються два мономери M_1 і M_2 , можуть утворитися ланцюги з різними варіантами з'єднання їх ланок між собою. Кополімер, в якому послідовність ланок випадкова, звється статистичним



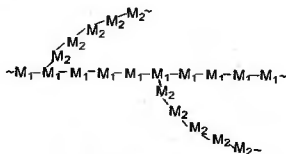
або чергується ланок це кополімер, що чергується або альтернативний:



або блок-кополімер, що містить довгі послідовності – блоки, з'єднані між собою, звється блок-кополімером

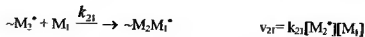
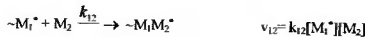
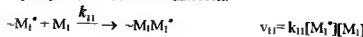


Існують також кополімери, в яких до головного "ствобура" одного гомополімеру прищеплено "гілки" другого. Такий кополімер звється прищепленим



Методом радикальної полімеризації синтезуються, головним чином, статистичні і меншою мірою альтернативні кополімери. Блок-та прищеплені кополімери одержуються іонною полімеризацією і саме в тих розділах вони будуть розглядатися.

При бінарній кополімеризації можливі 4 варіанти елементарних реакцій росту і відповідних швидкостей:



Швидкість конверсії обох мономерів у процесі полімеризації відповідає рівнянням:

$$-\frac{d[M_1]}{dt} = k_{11} [M_1^*] [M_1] + k_{21} [M_2^*] [M_1] \quad \text{та} \quad -\frac{d[M_2]}{dt} = k_{12} [M_1^*] [M_2] + k_{22} [M_2^*] [M_2].$$

Розділивши ці рівняння одне на друге, одержимо:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{k_{11} [M_1^*] [M_1] + k_{21} [M_2^*] [M_1]}{k_{12} [M_1^*] [M_2] + k_{22} [M_2^*] [M_2]} \quad (2.60)$$

Підручник для вищої школи

Для того, щоб позбутися невідомих значень концентracій активних центрів $\sim M_1^*$ та $\sim M_2^*$, зробимо досить грубе припущення про в умовах стаціонарності швидкості приєднання кожного мономерів до радикала "чужого" мономеру рівні між собою:

$$k_{12}[M_1^*][M_2] = k_{21}[M_2^*][M_1].$$

Після розділення чисельника і знаменника рівняння 2.59 на праву частину рівняння 2.60 і заміни співвідношення абсолютних констант k_{11}/k_{12} і k_{22}/k_{21} на відносні константи r_1 та r_2 відповідно, одержимо рівняння складу кополімеру:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{r_1 \frac{[M_1]}{[M_2]} + 1}{1 + r_2 \frac{[M_2]}{[M_1]}} = \frac{[M_1](r_1[M_1] + [M_2])}{[M_2]([M_1] + r_2[M_2])}. \quad (2.61)$$

Це рівняння виведено в 1944 р. американськими хіміками Ф. Майо та Ф. Льюїсом для умов стаціонарного процесу. Не треба забувати, що рівняння Майо - Льюїса відповідає "миттєвому" складу кополімеру при нескінченно малих ступенях перетворення $d[M_1]$ і $d[M_2]$. На жаль, його нерідко використовують, забуваючи про це, і призводять до значних помилок, особливо, якщо мономери сильно відрізняються активностями. У рівнянні миттєвого складу кополімеру замість диференціального співвідношення $d[M_1]/d[M_2]$ найчастіше ставлять молярне співвідношення ланок двох мономерів у кополімері $[m_1]/[m_2]$, що, безумовно, сприяє забуванню про його миттєвість. Рівняння Майо - Льюїса також можна виразити і через молярні частки. Якщо f_1 і f_2 - молярні частки мономерів M_1 та M_2 у суміші, а F_1 і F_2 - молярні частки їх ланок в кополімері, тоді:

$$f_1 = 1 - f_2 = \frac{[M_1]}{[M_1] + [M_2]} \quad \text{та} \quad F_1 = 1 - F_2 = \frac{[m_1]}{[m_1] + [m_2]}.$$

Комбінація цих рівнянь з рівнянням 2.61 дає:

$$F_1 = \frac{r_1 f_1^2 + f_1 f_2}{r_1 f_1^2 + 2 f_1 f_2 + r_2 f_2^2}. \quad (2.62)$$

Відносні константи кополімеризації можуть приймати значення від нуля до величин більших за одиницю. Чим більша константа, тим активніше мономер M_1 приєднується до ланки свого радикала

ростучому ланцюгові $\sim M_1^*$ порівняно з M_2 . Те ж стосується констант r_2 відносно мономеру M_2 . Якщо $r_1 r_2 = 1$, то така кополімеризація зветься ідеальною, і в цьому випадку мономери більш здатні до перехресного росту, ніж до гомополімеризації. Для ідеальної кополімеризації рівняння 2.62 має вигляд:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[m_1]}{[m_2]} = r_1 \frac{[M_1]}{[M_2]}, \quad \text{або} \quad F_1 = \frac{r_1 f_1}{r_1 f_1 + f_2}; \quad \text{у випадку} \quad r_1 = r_2 = 1$$

$$\frac{[m_1]}{[m_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \quad \text{або} \quad F_1 = f_1.$$

Якщо одна з констант кополімеризації дорівнює нулю, то відповідний їй мономер не здатний до гомополімеризації. Рівняння миттєвого складу кополімеру (2.61) при $r_2 = 0$ таке:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[m_1]}{[m_2]} + 1 \quad \text{або} \quad F_1 = \frac{r_1 f_1 + f_2}{r_1 f_1 + 2 f_2}.$$

У випадку, коли $r_1 = r_2 = 0$, обидва мономери не здатні до гомополімеризації і утворюють альтернатні кополімери, склад яких не залежить від концентрації мономерів, і $[m_1]/[m_2]$ завжди дорівнює одиниці. При вичерпанні одного з мономерів процес припиняється.

Якщо $r_1 > 0$ і $r_2 > 0$, утворюються або блок-кополімери, або суміші гомополімерів. Цей випадок при радикальній полімеризації практично не реалізується.

У практичній радикальній кополімеризації більшість досліджених систем знаходяться між граничними випадками ідеальної ($r_1 = r_2 = 1$) та альтернатної ($r_1 = r_2 = 0$) кополімеризації.

Наочну й повну інформацію про бінарну кополімеризацію дають діаграми залежності миттєвого складу кополімеру від складу мономерної суміші, найчастіше в молярних частках F_1 та f_1 .

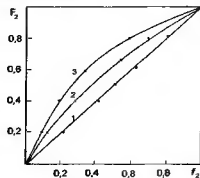


Рис.2.7

Залежність миттєвого складу кополімеру від складу мономерної суміші для систем ідеальної кополімеризації: 1. $r_1=r_2=1$; 2. $r_1=0,5$, $r_2=2$; $r_1=0,25$; $r_2=4$.

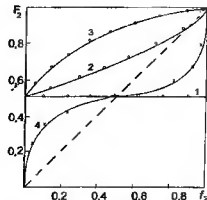


Рис.2.8

Залежність миттєвого складу кополімеру від складу мономерної суміші для систем, близьких до альтернативної кополімеризації. 1. $r_1=r_2=0$; 2. $r_1=0$, $r_2=0,5$; 3. $r_1=0$, $r_2=3$; 4. $r_1=r_2=0,1$

Як видно з наведених діаграм, граничним значенням ідеальної альтернативної кополімеризації відповідають діагональ та середня лінія квадрата. Тільки у випадку $r_1 < 1$ та $r_2 < 1$ (рис.2.8) криві перетинають діагональ, що неможливо для ідеальної кополімеризації (рис.2.7) Ця точка перетинання зветься *точкою азетропу*, тому і

тільки при такому складі мономерної суміші їй відповідає ідентичний миттєвий склад кополімеру. Цей склад має просту залежність від констант кополімеризації:

$$\frac{[m_1]}{[m_2]} = \frac{1-r_2}{1-r_1} \quad \text{або} \quad F_1 = \frac{1-r_2}{2-r_1-r_2}$$

Якщо в кополімеризації бере участь полярний мономер, то може проявитися вплив передостанньої ланки ростучого макрорадикала на його реакційну здатність за рахунок індукційного ефекту та ефекту поля. Це явище зветься *кінетичним ефектом передостанньої ланки*, і рівняння складу кополімеру вже мусить враховувати 8 елементарних актів, які відповідають чотирьом константам кополімеризації:

$$\frac{[m_1]}{[m_2]} = \left(1 + \frac{r_1^2 X (r_1 X + 1)}{r_1^2 X + 1} \right) \div \left(1 + \frac{r_2^2 (r_2 + X)}{X (r_2^2 + X)} \right), \quad (2.63)$$

де $X = [M_1]/[M_2]$; $r_1 = k_{411}/k_{112}$; $r_1^1 = k_{211}/k_{122}$; $r_2 = k_{222}/k_{221}$; $r_2^1 = k_{122}/k_{121}$.

Майо і Льюїс запропонували метод розрахунку констант кополімеризації. Для цього своє рівняння вони привели до виду:

$$r_2 = \frac{[M_1]}{[M_2]} \left(\frac{[m_1]}{[m_2]} - 1 \right) + r_1 \left(\frac{[M_1]}{[M_2]} \right)^2 \frac{[m_2]}{[m_1]} \quad (2.64)$$

У цьому рівнянні дві невідомі величини (r_1 та r_2), тому константи кополімеризації розраховуються ітераційним методом. Для цього ставляться декілька (≥ 3) дослідів одержання кополімерів при різних співвідношеннях мономерів і конверсії 5-10%. Для кожного співвідношення будують пряму в координатах $r_1 - r_2$, підставляючи довільні, але розумні значення r_1 . Координати усередненої точки перетинання таких прямих відповідають значенням констант кополімеризації (рис.2.9). Головним недоліком цього методу є суб'єктивність і неоднозначність при виборі величин констант.

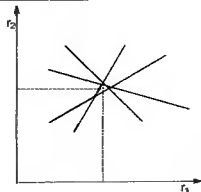


Рис.2.9

Визначення констант кополімеризації за методом Майо – Льюїса.

Інший метод розрахунку констант кополімеризації запропонував в 1950 р. теж американці М.Фейнман та С.Росс. За їх методом рівняння складу кополімеру спочатку приводиться до вигляду

$$\frac{[m_1][M_2]}{[m_2][M_1]} = \frac{[M_2]}{[M_1]} + r_1, \text{ де } \frac{[m_1]}{[m_2]} \text{ та } \frac{[M_1]}{[M_2]} \text{ замінюється на } f$$

F відповідно.

$$\text{Тоді } \frac{f}{F} = \frac{1}{F + r_1} \text{ або } F\left(\frac{1}{f} - 1\right) = -r_2 + \frac{F^2}{f} r_1.$$

За останнім рівнянням будується пряма в координатах $F\left(\frac{1}{f} - 1\right)$

та $\frac{F^2}{f}$. У цьому випадку відрізок на осі абсцис відповідає r_2

зворотним знаком, а тангенс нахилу прямої – r_1 (рис.2.10).

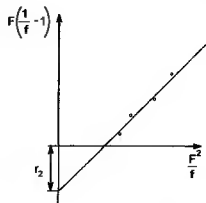


Рис.2.10

Визначення констант кополімеризації методом Фейнмана – Росса.

Усе, що описано вище, відноситься до стаціонарної кінетики радикальної полімеризації при конверсіях 5-10%, коли концентрації мономерів близькі до початкових. У всіх випадках кополімеризації, крім ідеальної, з $r_1=r_2=1$ склад кополімеру відрізняється від складу мономерної суміші, і в системі з конверсією накопичується менш активний мономер, що приводить до зміни умов процесу. Для визначення складу мономерної суміші як функції мольного ступеня перетворення можна користуватися інтегральною формою рівняння складу кополімеру, виведеного Р.Скейтсом:

$$\ln \frac{[M]}{[M]_0} = \int_{(f_1)_0}^f \frac{df_1}{F_1 - 1}, \quad (2.65)$$

де $[M]$ та $[M]_0$ – сумарна кількість молів обох мономерів при заданому ступені конверсії та в початковий момент; $(f_1)_0$ – початкова мольна частка M_1 в суміші мономерів. Це рівняння можна трансформувати в більш зручну для розрахунків форму при умові, що константи кополімеризації не змінюються в ході процесу:

$$1 - \frac{[M]}{[M]_0} = 1 - \left[\frac{f_1}{(f_1)_0} \right]^\alpha \left[\frac{f_2}{(f_2)_0} \right]^\beta \left[\frac{(f_1)_0 - \delta}{f_1 - \delta} \right]^\gamma, \quad (2.66)$$

$$\text{де: } \alpha = \frac{r_2}{1-r_2}; \quad \beta = \frac{r_1}{1-r_1}; \quad \gamma = \frac{1-r_1 r_2}{(1-r_1)(1-r_2)}; \quad \delta = \frac{1-r_2}{2-r_1-r_2}.$$

Знаючи r_1 та r_2 можна розрахувати миттєвий склад кополімеру при різних ступенях конверсії.

При вирішенні технологічних проблем та розрахунку матеріальних балансів нерідко потрібно визначати не миттєвий, середній склад кополімеру при заданих конверсіях. Для цього існує досить проста залежність:

$$F_{1 \text{ сф}} = \frac{(f_1)_0 - f_1 [M]/[M]_0}{1 - [M]/[M]_0}. \quad (2.67)$$

Треба також пам'ятати, що чим вище конверсія, тим більший середній склад кополімеру буде відповідати вихідній сумі мономерів, і визначення його при 90%-му виході й вище вже не має сенсу. Практично при глибоких конверсіях кополімеризації мономерів різної активності продукт являє собою суміш кополімеру збагаченого більш активним мономером, та гомополімеру менш активного мономера.

У практиці синтезу кополімерів нерідко використовують суміші, що містять більше 2 мономерів. Наприклад, АБС-кополімер, що широко використовуються в літако- та автомобілебудуванні, одержується радикальною кополімеризацією трьох комономерів акрилонітрилу, бутадієну та стиролу. Перший з них надає твердості міцності кополімеру, другий – еластичності, третій має проміжний характер. Комбінацією кількості ланок цих комономерів можна створювати матеріали, починаючи від твердих, що йдуть на рульові управління, і закінчуючи еластичними прокладками для герметизації скла і дверей. Кополімеризація трьох мономерів звуть терполімеризацією. Для цього випадку треба розглядати вже дев'ять елементарних актів росту ланцюга кополімеру, і процес буде характеризуватися шістьма відносними константами копо-

меризації ($r_{12}, r_{13}, r_{21}, r_{23}, r_{31}, r_{32}$). Склад кополімеру при цьому характеризується вже системою диференціальних рівнянь:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \left\{ \frac{[M_1]}{r_{21}} + \frac{[M_2]}{r_{12}} + \frac{[M_3]}{r_{13}} \right\}, \quad (2.68)$$

$$\frac{d[M_1]}{d[M_3]} = \frac{[M_1]}{[M_3]} \left\{ \frac{[M_1]}{r_{31}} + \frac{[M_2]}{r_{12}} + \frac{[M_3]}{r_{13}} \right\}.$$

Ці рівняння можна використовувати для передбачення складу терполімеру, виходячи зі значень констант кополімеризації для бінарних систем M_1/M_2 , M_1/M_3 та M_2/M_3 .

Реакція кополімеризації має не тільки практичне значення, але й широко використовується для фундаментальних досліджень. Систематизація констант кополімеризації дозволила Т.Алфреду та К.Прайсу зв'язати їх з параметрами, що характеризують структуру полімеру, і створити так звану "Q-e - схему". В основі їх методу лежить припущення, що константи швидкості приєднання мономерів і та j до радикала і можна представити у вигляді рівнянь:

$$k_i = P_i Q_i \exp(-e_i^2) \quad \text{та} \quad k_{ij} = P_i Q_j \exp(-e_i e_j), \quad (2.69)$$

де P і Q – параметри, що характеризують загальну реакційну здатність радикала та мономера; e – характеризує полярні властивості, причому і для a , і для відповідного радикала цей параметр приймається однаковим. Константи кополімеризації при цьому приймають вигляд:

$$r_1 = Q_1/Q_2 \exp[-e_1(e_1 - e_2)]; \quad r_2 = Q_2/Q_1 \exp[-e_2(e_2 - e_1)]. \quad (2.70)$$

Для стиролу умовно прийнято: $Q=1,0$ і $e = -0,8$. Виходячи з експериментальних даних, ці параметри можна розрахувати для інших мономерів. В основу схеми Q-e покладено теоретично випадовільну ідею Прайса про те, що тенденція до чергування пов'язана з електростатичною взаємодією мономера й радикала, але

незважаючи на емпіричність і наближеність цієї схеми, вона дозволяє передбачати значення констант кополімеризації без проведення експерименту. Слід мати на увазі, що в схемі Алфрея – Прайса враховується стеричний ефект і її не можна використовувати для заміщених мономерів.

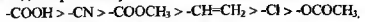
Характеристикою активності мономера M_2 є зворотна константа кополімеризації $1/r_1 = k_{12}/k_{11}$. Якщо взяти за M_1 якийсь стандартний мономер, наприклад стирол, то $1/r_1$ для інших мономерів буде означати, наскільки вони конкурентоспроможні зі стиролом при приєднанні до його радикала. У табл.2.5 наведено константи радикальної кополімеризації деяких винільних мономерів зі стиролом, їх відносна до нього активність та параметри Q і e.

Таблиця

Константи кополімеризації винільних мономерів (M_2) зі стиролом (M_1), їх відносна активність ($1/r_1$) та параметри Q і e.

M_2	r_1	r_2	$1/r_1$	Q	e
Акрилова кислота	0,15	0,25	6,66	1,15	0,7
Акрилонітрил	0,40	0,04	2,5	0,60	1,2
Бутадієн	0,78	1,39	1,28	2,39	-1,1
Вінілацетат	55	0,01	0,018	0,026	-0,2
Вінілхлорид	35	0,067	0,028	0,044	-0,1
Метилметакрилат	0,52	0,46	1,92	0,74	0,1

З табл.2.5 видно, що параметри Алфрея – Прайса певною мірою корелюють з відносною активністю мономерів (крім бутадієну). Введення замісників при подвійному зв'язку на активність мономерів приєднанні до стирольного радикала можна проілюструвати рядом



в якому зменшення активності сімбатно зменшенню резонансної стабілізації радикала. У свою чергу активність відповідних радикалів антибатна наведеному ряду. Взагалі мономери відносно радикала стиролу можна розділити за параметрами Q на високоактивні ($Q \geq 0,5$) та малоактивні ($Q \leq 0,1$)

Відносні активності мономерів $1/r_1$ також непогано підкорюються (у межах рядів близьких за будовою мономерів) кореляційній

рівнянням. Наприклад, для α -заміщених стиролів справедливе рівняння Гаммета:

$$\lg \frac{1}{r_1} = \lg \frac{k_{12}}{k_{11}} = \rho \sigma$$

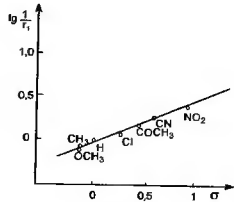


Рис.2.11

Залежність реакційної здатності α -заміщених стиролів (M_2) від констант замісників при кополімеризації з незаміщеним стиролом (M_1).

Особливе значення при кополімеризації має стеричний ефект, який залежить від розміру та кількості замісників при подвійному зв'язку. Вплив цього ефекту можна побачити на прикладі кополімеризації хлорзаміщених етиленів (M_2) з радикалами вінілацетату та стиролу:

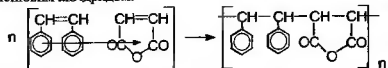
M_2	Вінілхлорид	Вініліденхлорид	1,2-дихлоретилен	Трихлоретилен	Тетрахлоретилен
k_{12} з радикалом:					
Вінілацетату	10100	23000	2300	3450	460
Стиролу	8,7	78	3,9	8,6	0,7

У більшості випадків 1,2-заміщені етилені, завдяки стеричному ефекту, не здатні до гомополімеризації, але вступають у кополімеризацію з мономерами, що не мають замісників у β -положенні в подвійному зв'язку. Введення другого замісника в α -положенні приводить до збільшення активності мономеру, якщо цей

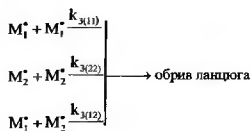
замісник стабілізує радикал, що видно на прикладі винілденослору. Коли ж другий замісник слабо стабілізує радикал, активні мономеру зменшується, як, наприклад, у випадку метилакрилату та метилметакрилату. Введення третього і четвертого замісників молекулу етилену завжди зменшує активність мономерів, як це видно на прикладі три- і тетрахлоретилену.

Виятком цієї закономірності є фторзаміщені етилени, де завдяки малому розміру атома фтору активність мономерів збільшується з ступенем заміщення: $\text{CH}_2=\text{CHF} < \text{CH}_2=\text{CF}_2 < \text{CHF}=\text{CF}_2 < \text{CF}_2=\text{CF}_2$.

Несподівані результати виникають при кополімеризації мономерів, здатних до сильних донорно-акцепторних взаємодій. Практично не здатний до гомополімеризації малеїновий ангідрид є електронним акцептором, і з неполярними мономерами-донорами утворює комплекси з переносом заряду (КПЗ) у стехіометричному співвідношенні 1:1. Такий бінарний комплекс полімеризується як єдине ціле, часто значно легше, ніж окремі мономер, утворюючи альтернантні кополімери. Так полімеризується, наприклад, КПЗ здатного до гомополімеризації мономеру-донора стільбена малеїновим ангідридом:



На відміну від складу кополімеру швидкість кополімеризації залежить не тільки від стадії росту, але й від стадії обриву. Як обрив визначається тільки реакційною здатністю макрорадикалів в бінарній кополімеризації треба враховувати три його варіанти:



Згідно з рівнянням 2.59 загальна швидкість кополімеризації дорівнює сумарній швидкості зникнення в системі мономерів M_1 та M_2 :

$$v_3 = -\frac{d[M_1] + d[M_2]}{dt} = k_{11}[M_1^*][M_1] + k_{12}[M_1^*][M_2] + k_{21}[M_2^*][M_1] + k_{22}[M_2^*][M_2]$$

Враховуючи умови стаціонарності

$$v_1 = v_3 = k_{3(11)}[M_1^*]^2 + k_{3(22)}[M_2^*]^2 + k_{3(12)}[M_1^*][M_2^*]$$

та згадавши, що швидкості витрачання обох радикалів прийнято рівнями, одержуємо вираз для швидкості кополімеризації з використанням r_1 та r_2 :

$$v_2 = \frac{(r_1[M_1]^2 + 2[M_1][M_2] + r_2[M_2]^2)v_1^{0.5}}{(r_1^2\delta_1^2[M_1]^2 + 2\varphi r_1 r_2[M_1][M_2] + r_2^2\delta_2^2[M_2]^2)^{0.5}}$$

$$\text{де } \delta_1 = \left(\frac{k_{3(11)}}{k_{11}^2}\right)^{0.5}; \quad \delta_2 = \left(\frac{k_{3(22)}}{k_{22}^2}\right)^{0.5}; \quad \varphi = \frac{1}{2} \frac{k_{3(12)}}{(k_{3(22)} + k_{3(11)})^{0.5}}$$

Вимірюючи швидкість гомополімеризації M_1 та M_2 , знаходять δ_1 та δ_2 . Знаючи швидкість кополімеризації v_2 та константи r_1 і r_2 , можна знайти параметр φ , що характеризує перехресний обрив макрорадикалів, який статистично вдвічі ймовірніший, ніж обрив однакових ($k_{3(11)}$ та $k_{3(22)}$). У випадку великих значень φ (≥ 100) будуть утворюватися альтернантні кополімери.

Якщо обрив при кополімеризації лімітується поступальною та сегментальною рухливістю макрорадикалів, використовують такий вираз для її швидкості:

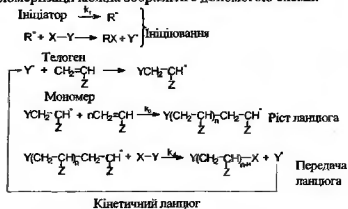
$$v_2 = \frac{(r_1[M_1]^2 + 2[M_1][M_2] + r_2[M_2]^2)v_1^{0.5}}{k_{3(12)}^{0.5} \left(\frac{r_1[M_1]}{k_{11}} + \frac{r_2[M_2]}{k_{22}} \right)}$$

У цьому рівнянні використовується одна загальна константа обриву $k_{3(12)}$, яка залежить від складу кополімеру. Для випадку ідеальної кополімеризації $k_{3(12)} = F_1 k_{3(11)} + F_2 k_{3(22)}$, де F_1 та F_2 – мольні частки ланок M_1 та M_2 в кополімері.

2.10. Радикальна теломеризація

Теломеризація – це ланцюгова реакція мономеру М зі спеціальним ланцюгом – телогеном X–Y, який здатний гомолітично розкладатися на радикали X[•] та Y[•] з утворенням олігомергомолітів (M)_nY (теломерів T_n). Термін “теломеризація” походить від гр. “телос” – кінець і “мерос” – частинка, що відповідає утворенню відносно коротких (порівняно з полімерними) ланцюгів з кінцями X та Y. Уперше теломеризація була описана в 1946 р. в патенті США. Згадуваний патент один із засновників теорії кополімеризації Ф.Майо був і першим дослідником теломеризації, який описав головні принципи цього процесу. Але якщо в Сполучених Штатах теломеризацією займалися полімерознавці, то в Радянському Союзі цю проблему вирішували органіки, керівництвом акад. О.М.Несмеянова (1911–1983). Група дослідників на чолі з Р.Х.Фрейдліною (1906–1986) у кінці 50-х років зробила теломеризацію технологічно зручною, практично безвідходною реакцією. Саме в СРСР вперше у світі, теломеризація знайшла промислове застосування при синтезі вищих ізомерних кислот. Слід відмітити, що протягом останніх десятиріч з термінами “теломеризація” і “теломер” успішніше конкурують терміни “олігомеризація” та “олігомер”.

У загальному вигляді ланцюговий процес радикальної теломеризації можна зобразити з допомогою схеми:



Таким чином, теломеризація – це полімеризація в присутності певних концентрацій передавача ланцюга. Протягом цієї реакції має місце, якщо k_2 більше k_4 лише на 1–1,5 порядків.

3. ВИРОБНИЦТВО ПОЛІМЕРІВ МЕТОДАМИ РАДИКАЛЬНОЇ ПОЛІМЕРИЗАЦІЇ

Сучасне виробництво полімерів використовує практично всі відомі види полімеризації й поліконденсації. Серед полімеризаційних процесів синтезу полімерів радикальна полімеризація має найбільше значення, що можна побачити з рис.3.1:



Рис.3.1

Відносне значення різних методів синтезу у виробництві полімерів.

Нижче будуть розглянуті технологічні процеси синтезу деяких поширених полімерів з допомогою радикальної полімеризації.

3.1. Поліетилен високого тиску (ПЕВТ)

Етилен – один з найменш реакційноздатних відомих мономерів. Цей газ зі слабким етерним запахом кипить при -104°C і кристалізується при -170°C . Основний промисловий метод його одержання – піроліз етану, пропану або бутану при $700-800^{\circ}\text{C}$, які утворюються при переробці нафти.

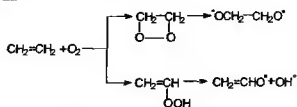
Підручник для вищої школи

Полімери і кополімери етилену складають більше третини всіх пластмас, що виробляє світова промисловість. 60% цієї кількості припадає на ПЕВТ, що одержується методом радикальної полімеризації. Репту поліетилену одержують при низькому тиску методом координаційно-іонної полімеризації в присутності каталізаторів Циглера – Натта. Поліетилен, одержаний таким способом, зветься поліетиленом низького тиску (ПЕНТ). Незважаючи на тенденцію збільшення частки ПЕНТ у виробництві поліетилену, радикальний ПЕВТ згідно з прогнозами все ж збереже перевагу протягом найближчих років.

Промислове виробництво ПЕВТ уперше було реалізовано в Англії в 1933 р. добре відомо сьогодні фірмою Imperial Chemical Industries (IC). Полімеризація проходила при 180-200°C і тиску 140 МПа (1400 атм) в присутності пероксиду бензоїлу. Тільки в таких “суворих” умовах етилен полімеризується з достатньою швидкістю.

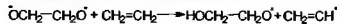
Швидкість полімеризації пропорційна концентрації мономеру, при тиску 100 МПа і більше концентрація етилену збільшується 400-500 разів порівняно з нормальними умовами. Це кінетичний вплив тиску. Сприяє тиск полімеризації й термодинамічно, бо завжди зсуває рівновагу “мономер-полімер” у бік утворення останнього, оскільки при полімеризації об’єм системи зменшується і молекула мономеру, що знаходилася на відстані ван-дер-ваальсових взаємодій, переходить на відстані ковалентних зв’язків полімерного ланцюга.

Ініціаторами полімеризації етилену служать кисень або органічні пероксиди. При високому тиску і температурі кисень, здатний утворювати з етиленом пероксид та гідрпероксид, які розкладаються на радикали:

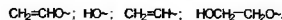


Монорадикали, що утворюються з гідрпероксиду, взаємодіють з молекулами мономеру за звичною схемою. Утворений з пероксиду

бірадикал – частинка з великим запасом енергії – взаємодіє з мономером також з утворенням монорадикалів:

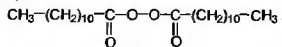


Такий механізм ініціювання був запропонований згідно з результатами аналізу кінцевих груп макромолекул ПЕВТ, яких виявилось 4:

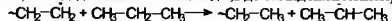


Слід, однак, зауважити, що група $\text{CH}_2=\text{CH}\cdot$ може з’явитися в поліетилені і за рахунок реакції передачі ланцюга на мономер, $\sim\text{CH}_2-\text{CH}_2\cdot + \text{CH}_2=\text{CH}_2 \rightarrow \sim\text{CH}_2-\text{CH}_3 + \text{CH}_2=\text{CH}\cdot$ і в результаті обриву диспропорціонуванням: $\sim\text{CH}_2-\text{CH}_2\cdot + \cdot\text{CH}_2-\text{CH}_2\sim \rightarrow \sim\text{CH}_2-\text{CH}_3 + \text{CH}_2=\text{CH}\sim$.

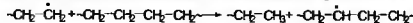
Для ініціювання полімеризації етилену також використовують рідкий пероксид третинного бутилу (т. кип. 109°C) та твердий (т. пл. 53°C) пероксид лаурилу (додецилу):



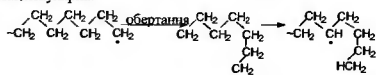
Ці ініціатори додаються у вигляді розчинів у вищих парафінах. Регулятором полімеризації етилену служать передавач ланцюга пропан, який додається в кількості від 0,2 до 8% від маси мономеру:



Наскільки етилен мало реакційноздатний мономер, настільки ж високоактивним є макрорадикал на його основі, який реагує навіть з полімерними молекулами з передачею ланцюга на полімер (див. с.66):

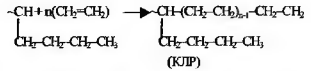
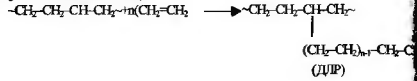


Така передача може бути і на власний ланцюг радикала, тобто мономолекулярна:



Підручник для вищої школи

Унаслідок передачі ланцюга на полімер формується молекулярна структура поліетилену, причому при міжмолекулярній передачі виникає довголанцюгові розгалуження (ДЛР), а при внутрімолекулярній – коротколанцюгові (КЛР):



Запропоновано механізм утворення КЛР, заснований припущенні існування надмолекулярної структури етилену, виникає при високому тиску. Згідно з цим механізмом число КЛР бутн зворотно пропорційно ступеню упорядкування молекул етилену, який обумовлюється ентропією етилену.

При всіх умовах радикальної полімеризації етилену частка КЛР завжди більша, ніж ДЛР, тобто більшість "гілок" на головному ланцюгу містять по 4-2 атоми вуглецю. Присутність розгалужень значною мірою впливає на властивості ПЕВТ: від них залежить його ступінь кристалічності, який не буває вище 65%. Від ступеня розгалуженості характеризується кількістю CH_3 -груп на 1000 вуглецевих атомів, залежить густина поліетилену (рис. 3.2). Концентрацію метильних груп вираховують з допомогою ІЧ-спектрів.

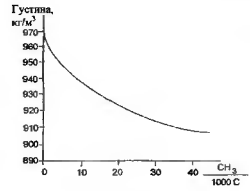


Рис.3.2
Залежність густини поліетилену від кількості метильних груп на 1000 атомів вуглецю.

ПЕВТ плавиться при 105-107°C, але вироби з нього можуть експлуатуватися тільки до 60°C, коли він розм'якшується і не нижче -70°C, коли він робиться крихким. ПЕВТ не розчиняється при кімнатній температурі в органічних розчинниках і тільки вище 70°C набухає і розчиняється в хлорованих та ароматичних вуглеводнях.

ПЕВТ одержують полімеризацією в масі при тиску 110-300 МПа і температурі 160-300°C як при безперервному процесі у трубчатих реакторах, так і при періодичному режимі в автоклавах з мішалками. У першому випадку як ініціатор використовують кисень, у другому – органічні пероксиди. Переробляється ПЕВТ литтям під тиском, екструзією та пресуванням.

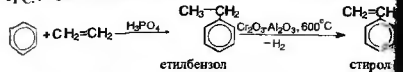
Менше 30% поліетилену випускається у вигляді гомополімеру. Головна маса полімерів на основі етилену – це його кополімери з невеликою кількістю (до 20%) інших олефінів, наприклад з бутеном-1. Такі кополімери характеризуються кращими механічними властивостями порівняно з гомополімером. Для них характерна висока стійкість до розтріскування під навантаженням. Широке розповсюдження одержали кополімери етилену з вінілацетатом, які містять від 5 до 30% останнього і об'єднані однією назвою – **севілен**. Севілен прозоріший за поліетилен та еластичніший за нього при низьких температурах. Він краще розчиняється в органічних розчинниках.

Виробництво полімерів та кополімерів етилену випереджає всі інші види синтетичних матеріалів. Тільки в Сполучених Штатах Америки за роки воно виросло в 2,5 рази і становило в 1995 р. 10 млн тонн на рік.

3.2. Полістирол

Уперше полістирол був одержаний Е.Симоном ще в 1839 р., коли зливаючи дослідник змушений був розбити пляшечку, в якій зберігався стирол, щоб виняти з неї тверде прозоре скло, в яке він часом перетворився. Це органічне скло було названо "метастиролом", бо за хімічним складом воно зовсім не відрізнялося від рідкого стиролу. Термін "полістирол" був уперше використаний тільки в 20-х рр. Германом Штаудінгером.

Стирол своєю назвою одержав від ароматичної природної смоли старяку, з якої він уперше був одержаний сухою перегонкою. Ця рідина з характерним сирийним запахом, кипить при 145°C, замерзає при -31°C. У промисловості стирол одержують із бензолу за схемою:



Стирол здатний полімеризуватися за будь-яким механізмом полімеризації, але в промисловості полістирол одержують тільки радикальною полімеризацією в блоці, емульсії та суспензії.

Полімеризацією в блоці одержують полістирол високого ступеня чистоти. Для цього процес проводять при нагріванні у відсутності ініціатора. Такий полістирол використовується як діелектрик у високочастотній техніці, а також як органічне скло. Можливо, мезієм термічної полімеризації розглянуто в розд.2.2.2.

Головними проблемами при одержанні блочного полістиролу є велика тривалість процесу й висока температура (200-230°C) потрібна на кінцевих стадіях полімеризації для повної конверсії мономера. Усе це викликає зниження молекулярної маси розчиняючи ММР полістиролу. У розд.2.6. було показано, що енергетичний ступінь полімеризації завжди від'ємна, тобто підвищенню температури зменшується молекулярна маса. Для блочного полістиролу ця залежність наведена на рис.3.3:

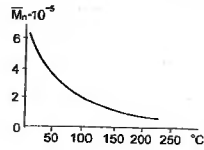


Рис.3.3
Залежність молекулярної маси полістиролу від температури полімеризації.

Щоб уникнути перегріву на останніх стадіях одержання блочного полістиролу, процес ведуть до конверсії 80-85% і при температурі, яка не перевищує 150°C. У систему додають 5-10% розчинника (етилбензолу) для зниження в'язкості. Мономер, що не прореагував, і розчинник відганяють у вакуумі. Для полістиролу в інтервалі робочих температур 110-150°C молекулярна маса не залежить від конверсії мономера, а тільки від температури відповідно емпіричному рівнянню:

$$\bar{M}_n = 21,4 \cdot \exp(3820/T)$$

Пінополістирол можна одержати за допомогою двостадійної бочно-суспензійної полімеризації стиролу. На першій стадії проводять його блочну полімеризацію до конверсії 25-40%. При цьому утворюється густий розчин полімеру в мономері – форполімер. Завершення процесу проходить уже в умовах суспензійної полімеризації, коли до суспензії форполімеру додають 3-6% петколеткого рідкого вуглеводню (ізопентан або ізопентанова фракція), який розчиняється в краплинках суспензії. Суспензійна полімеризація (див.2.8.3.) проводиться у водному середовищі зі співвідношенням форполімер-вода – 1:1 при 70°C і тиску 3-6 атм. протягом 16-20 год. Стабілізатором служать розчин полівінілового спирту. Ізопентан розчиняється в мономері, але не розчинний в полімері, і в кінці процесу в гранулах (бісері) полімеру з'являються

вкрашення рівномірно розподілених краплинок цього вуглеводню. Ці гранули насипають у сталеві перфоровані форми і спіюють перегрітою водяною парою. Пінополістирол має структуру застиглої піни і головним показником оцінки цієї структури є уявна густина, яка відповідає співвідношенню твердої та газоподібної фаз. Вона може становити від 15 до 200 кг/м³ залежно від марки пінополістиролу. Гранічна температура експлуатації виробів з пінополістиролу 60°C. Значна кількість цього пластику застосовується як теплоізолятор у судно-, вагоно- та авіабудівництві. Пінополістирол знаходиться в стінках усіх побутових холодильників з його допомогою пакується вся теле-, радіо- та відеоапаратура.

Ударотривкий полістирол відноситься до прищеплених кополімерів. Це – багатокомпонентний гетерогенний матеріал, що складається з жорсткої полімерної матриці з високою температурою склування, дискретної каучукової фази з низькотемпературним склуванням та прищепленого до каучуку полістиролу. Полібутадиєн розчиняється в стиролі, але термодинамічно несумісний полістиролом. При додаванні навіть невеликої кількості полібутадієну до розчину полістиролу у власному мономері утворюється гетерогенна система, кожна фаза якої містить майже чистий компонент. Така несумісність є результатом близьких значень ентропії розчинення для цих полімерів.

Синтез ударотривкого полістиролу починається в гомогенному розчині полібутадієну в стиролі (5-10%). Хід реакції представлений фазовою діаграмою (рис.3.4), яку можна застосувати практично для всіх систем полімер – полімер – розчинник:

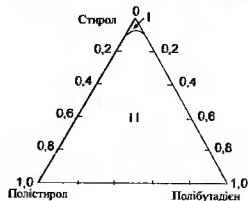


Рис.3.4

Фазовий склад системи стирол – полістирол – каучук: I – однофазна ділянка; II – двофазна ділянка.

З діаграми видно, що при конверсії більше 2% реакційне середовище стає гетерогенним. Одна фаза – розчин полібутадієну в стиролі (безперервна), друга – розчин полістиролу у стиролі (дискретна). У процесі полімеризації в системі накопичуються гомополімер стиролу та прищеплений кополімер полібутадієн – полістирол. Залежно від кількості розчиненого каучуку в межах конверсії 1-20% при рівності об'ємів фаз відбувається інверсія фаз і дискретною робиться фаза, що містить каучук. Вивчення фазових рівноваг показало, що концентрація стиролу в каучуковій фазі на 10% більша, ніж у полістирольній при конверсії <20%, тобто до початку інверсії. Після інверсії більша частина стиролу вже міститься в полістирольній фазі. Таким чином, у системі стирол – полібутадієн – полістирол одночасно відбуваються перелічені нижче хімічні та фізичні процеси.

а) Хімічні процеси:

- 1) гомополімеризація стиролу в каучуковій фазі;
- 2) гомополімеризація стиролу в полістирольній фазі;
- 3) прищеплення полістиролу до каучуку;
- 4) зшивання каучукової фази з утворенням гель-фракції.

б) Фізичні пропеси:

1) утворення гомогенного розчину каучуку в стиролі (безперешкоджа фаза);

2) утворення полістирольних краплин, несумісних з полібутадієном, виділення дискретної полістирольної фази;

3) накопичення полістиролу, інверсія фаз;

4) розподіл мономеру по фазах;

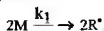
5) утворення міжфазного шару з прищепленого на каучук полістиролу;

6) дифузія полістиролу у фазах;

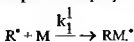
7) накопичення оклопованого полістиролу на прищепленому кополімері.

Кінетична схема термічної полімеризації стиролу в присутності каучуку (полібутадієну або поліізопрену) може бути описана серією реакцій.

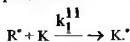
1. Утворення первинних радикалів:



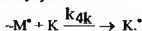
2. Ініціювання гомополімеризації стиролу:



3. Ініціювання реакції прищеплення:



4. Передача ланцюга на каучук:

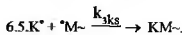
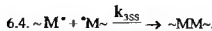
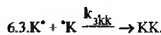
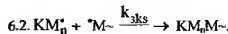
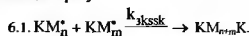


5. Реакції росту ланцюгів:



полістиролу).

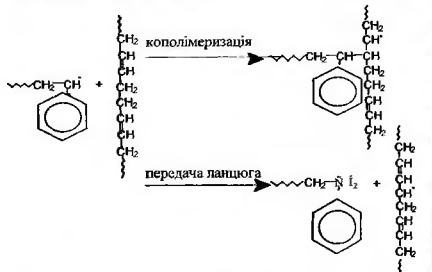
6. Реакції обриву:



У каучуковій фазі можуть проходити всі наведені вище реакції. У полістирольній фазі лише 1, 2, 5.1 та 6.4.

Структура ударотривкого полістиролу закладається в момент інверсії фаз і під час наступної за ним полімеризації. Вона являє собою каучукове ядро в матриці полістиролу з великою кількістю включень (оклюзій) полістиролу.

Механізм прищеплення полістиролу може реалізуватися за рахунок як кополімеризації, так і передачі ланцюга, хоч ще й досі не виявлено, яка з цих реакцій має більше значення. Схеми цих процесів наведені нижче.



Реакцію прищеплення оцінюють за ступенем прищеплення, як дорівнює відношенню кількості прищепленого полістиролу до кількості гомополістиролу. На ступінь прищеплення найбільше впливає температура реакції. Завдяки тому, що енергія активації реакції росту полістиролу (31 кДж/моль) менша за енергію активації передачі ланцюга на полібутадієн (51 кДж/моль), підвищення температури збільшує ступінь прищеплення. На практиці підвищення ступеня прищеплення стирулу на каучук реалізують ступінчастим підвищенням температури паралельно з ростом конверсії. Збільшення ступеня прищеплення також сприяє проведенню полімеризації в присутності ініціатора.

З ударотривкого полістиролу литтям під тиском та формуванням виготовляють корпуси теле-, радіоапаратури та комп'ютерів, також деталі внутрішнього облицювання холодильників і контейнерів для зберігання продуктів. Виробництво ударотривкого полістиролу весь час зростає.

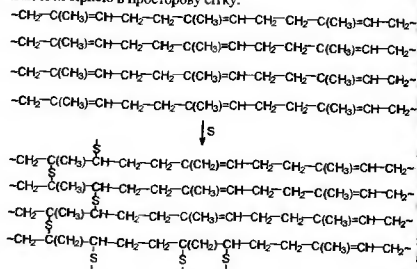
3.3. Бутадієн-стирольний каучук

Природний каучук був завезений до Європи Колумбом: аборигени відкритого ним Нового Світу (так тоді називали Америку) збирали з надрізів на корі дерев, що росли в джунглях Амазонки (територія сучасної Бразилії), білий, схожий на молоко, сік. З цього соку при додаванні золи або солі виділялася тверда клейка маса. Індійці майя звали такі дерева "каочу" (від "каа" – дерево та "о-чу" – те, що плаче; тобто "дерево, що плаче"). В Європі це слово трансформувалося в "каучук". Дві примітні властивості каучуку – еластичність та клейкість – використовувалися дуже давно. За сотні років до прибуття Колумба індійці грали в м'яч із каучуку. У Східній Азії в XVI ст. використовували каучук як клей для ловлі іпаків. Правда, "азіатський" каучук добували вже з іншого дерева – фікуса. Ще 20-30 р. тому вазони з фікусами були дуже популярні в нашій країні. Ростуть у нас і дикі каучуконоси. Це, насамперед, усім відома кульбаба: зірвіть її жовту квітку і ви побачите на місцях обриву каучукової сік.

Цікаво, що сік, добутий з дерев далекої Бразилії, з фікусів Південного Китаю та нашої української кульбабки практично однаковий. Він зветься латексом і містить 30-40% каучуку у вигляді емульсії його мікроскопічних частинок діаметром близько 0,001 мкм у воді. Коагуляцією латексу одержують каучук. Довгий час у Європі не могли знайти застосування каучуку. Нарешті в 1836 р. англієць Чарльз Макінтош знайшов розчинник для каучуку – лігроїн, який являє собою продукт перегонки нафти. Розчином каучуку в лігроїні Макінтош просочував тканини і шив з них дощовики – непромокальні плащі, які так і звалися "макінтошами". У ті часи макінтоші були дуже популярні в дощовій Англії, але вони мали істотні недоліки: у теплу погоду, навіть під час дощу вони ставали клейкими. Нам сьогодні відомо, що ця клейкість безпосередньо пов'язана з фізичною та хімічною природою макромолекул каучуку. Але тоді вважали, що причиною клейкості каучуку є рідина, що в ньому міститься, як, наприклад, у стлярному клеї. Цей клей з водою теж утворює схожу на каучук клейку масу, але при випаровуванні води робиться твердим і неклеїким. Усі спроби "висушити" каучук виявилися марними. При сильному нагріванні він ще сильніше розм'якшувався, переходячи у в'язку рідину із сильним запахом.

Американець Чарльз Гудьїр вважав, що для поліпшення властивостей каучуку в нього слід додавати осушуючу речовину, поглинає рідину. Протягом майже 10 років він систематично випробовував усі відомі осушувальні добавки і навіть сірку, яку ще досі використовують для осушення незагойних мокрих вираз (насправді сірка їх не сушить, а вбиває бактерії, що викликають нагноєння). Позитивних результатів не було, поки Гудьїр ще недогадано не залишив у гарячій печі суміш каучуку, сірки та оксиду цинку. Так була одержана всім нам добре відома гума. Це сталося 1839 р., але Гудьїр приховував своє відкриття ще цілих 5 років, намагаючись знайти підприємця, який би зміг виробляти гуму. Тільки в 1844 р. він одержав необхідний патент. Тим часом подібний процес в Англії розробив Т.Хінкок (за англійськими джерелами), він зробив незалежно від Гудьїра, за американськими – користуючись розробками останнього). Хінкок дав і назву цьому процесу – вулканізація. На честь римського бога вогню Вулкана, в якого ж та сірка були постійними атрибутами. І все ж таки пріоритет відкриття вулканізації належить Гудьїру.

Процес вулканізації полягає в тому, що лінійні макромолекули каучуку за рахунок подвійних зв'язків, що знаходяться в їх ланцюгах зшиваються сіркою в просторову сітку:



Відкриття вулканізації поклато початок розвитку гумової промисловості, і якщо в 1825 р. зібрали 38 т каучуку, то в 1870 р. його вже було зібрано 8 тис. т. Увесь каучук добували з дерев *Castilla elastica* та *Castilla ulai* в джунглях Бразилії, яка тримала монополію у виробництві цього продукту. Згадуване вище невелике дерево фікус (*Ficus elastica*), що росло в численних південноазійських колоніях Англії, не могло скласти конкуренції могутнім бразильським каучуконосам, але англійці всіма силами намагалися створити власне виробництво каучуку. У Лондонському ботанічному саду ставили численні експерименти з вирощування каучуконосів з різних частин світу, і його директор Дж. Коллінз прийшов до висновку, що тільки один вид бразильських дерев – гевея (*Hevea brasiliensis*) більш за все підходить для створення плантацій.

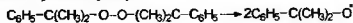
Уряд Бразилії ретельно зберігав каучукову монополію країни і забороняв вивіз відповідних рослин та насіння, але в 1873 р. англійцям після кількох невдалих спроб удалося вирости 70 тис. шт. насіння гевей. З них проросли 2 тис. 800 зерен, і 1 тис. 900 саджанців було вирощено на Цейлоні. Ці посадки стали основою плантацій як на Цейлоні, так і в інших англійських колоніях у південносхідній Азії. Перші 4 т каучуку були зібрані з цих плантацій у 1900 р. У цьому ж самому році з дикоростучих дерев у Бразилії було одержано 50 т каучуку. Ще через 20 років Бразилія повністю втратила монополію на нього.

Каучук, вирощений на плантаціях, економічніший і більш однородний, ніж "дикий", який тепер практично не збирають. На азійських плантаціях окультуреної гевей нині добувають 3 млн 800 тис. т каучуку на рік. Таку його кількість зібрати з дикоростучої *Castilla* було б неможливо: це призвело б до величезних і непоправних зрушень навколишнього середовища в басейні Амазонки. Природний каучук не може забезпечити сучасну світову потребу в ньому. Тому щороку виробляється ще 10 млн т синтетичного каучуку.

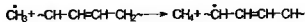
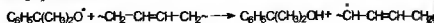
Уперше синтетичний каучук у невеликій кількості почали випускати лімці під час першої світової війни. З її початком імпорт каучуку до Німеччини припинився, а власних колоній, де можна було б вирощувати каучуконосні дерева, вона не мала. Каучук перш за все був необхідний у виробництві коліс для гармат. Знаючи, що природний каучук $[-\text{CH}_2\text{—C(CH}_3\text{)=CH—CH}_2-]_n$ є полімером ізопрену

Підручник для вищої школи

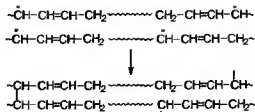
Вулканізують ККС сіркою в межах 145-180°C або пероксидами в межах 180-200°C. В останньому випадку використовують пероксиди, наприклад пероксид кумілу:



Кумілоксильний та метильний радикали відривають атоми водню від бутадієнових ланок макромолекул ККС з утворенням алільних макрорадикалів:



Макроадикали рекомбінують, утворюючи сітку:

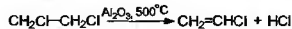


Як уже згадувалося вище, ККС є найбільш розповсюдженим синтетичним каучуком. 70% його світового виробництва йде виготовлення автомобільних шин, а також транспортних стрічкових рукавів, шлангів, взуття та практично всіх побутових гумових виробів.

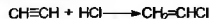
3.4. Полівінілхлорид

У 1835 р. французький хімік А.Реньо виявив здатність газоподібного вінілхлориду перетворюватися в порошок під дією сонячного світла. Промисловий синтез полівінілхлориду був уперше проведений в емульсії в 1930 р.

Вінілхлорид за нормальних умов – безбарвний газ, що кипить при -13,9°C і замерзає при -160°C. При тиску 0,1-0,2 МПа та 20°C вінілхлорид зберігається в рідкому стані. Основні промислові способи одержання цього мономеру – піроліз дихлоретану:



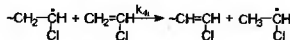
та гідрохлорування ацетилену:



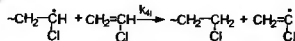
У лабораторії його одержують поступовим додаванням 40% метанольного розчину їдкого натру до дихлоретану при 70°C.

Одержаний вінілхлорид необхідно ретельно чистити від ацетилену, хлориду водню та інших домішок, бо процес його полімеризації вищятково до них чутливий. Мономер мусить містити не менше 99,9% основної речовини.

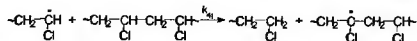
За масштабами виробництва полівінілхлорид (ПВХ) посідає друге місце після поліолефінів. У 1995 р. світове виробництво ПВХ становило 21 млн т. Він містить у собі 56,7% хлору, що є важливим економічним аспектом: ПВХ – самий дешевий термопласт. Одержують його головним чином суспензійним та емульсійним способами під впливом радикальних ініціаторів. Молекулярна маса ПВХ одержується завжди нижчою, ніж дає розрахунок за концентрацією ініціатора. Це пояснюється значною константою передачі ланцюга на мономер ($C_M=0,00064$ при 30°C):



або



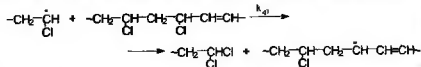
Крім того, можлива передача і на полімер:



У цьому випадку утворений радикал може починати полімеризацію і давати розгалужений полімер, який має підвищену схильність до деструкції завдяки існуванню атома хлору у третинного атома вуглецю.

Підручник для вищої школи

У зв'язку зі схильністю ПВХ до дегідрохлорування вище 75°C утворенням подвійних зв'язків можлива передача на полімер з утворенням малоактивних алільних радикалів, що сповільнюють полімеризацію:



Радикали вінілхлориду дуже активні й вступають у взаємодію різними домішками. Деякі з них, наприклад ацетилен, реагують з утворенням малоактивних радикалів, сповільнюючи процес ініціювання обрив ланцюга. У всіх випадках негативний вплив полімеризацію вінілхлориду надає кисень: це і поява індукційного періоду, і зменшення швидкості полімеризації, і зниження середньої молекулярної маси, і зменшення термічної стабільності. Тому під час полімеризації кількість кисню не повинна перевищувати 0,0005% маси вінілхлориду. Середньов'язісну молекулярну масу ПВХ можна вираховувати за її залежністю від характеристичної в'язкості:

$$[\eta] = 2,4 \cdot 10^{-5} \bar{M}_v^{0,77}$$

У технологічній практиці молекулярну масу ПВХ характеризують константою Фікентчера (K_{ϕ}), яку знаходять за формулою $K_{\phi} = 100 \cdot U$ своєю чергу k знаходять за залежністю:

$$\lg \eta_{\text{випл}} / C = 75k^2 / (1 + 1,5kC) + k.$$

де $\eta_{\text{випл}}$ – відносна в'язкість розчину ПВХ у циклогексаноні при 25°C; C – концентрація ПВХ у циклогексаноні в г/дл. Нині більшою поширеною характеристикою молекулярної маси ПВХ ставлено в'язкість його 0,5% розчину в циклогексаноні при 20°C.

ПВХ не розчиняється в мономері й випадаеться твердою фазою самому початку полімеризації. Крива "конверсія-час" у цьому випадку має S-подібний характер. Прискорення реакції повністю передачу ланцюга на полімер і появою на поверхні твердого ПВХ активних центрів. Завдяки їх малій рухливості зменшується швидкість обриву, що веде до збільшення швидкості росту. Крім того, завдяки набуханню ПВХ у мономері прискорюється полімеризація і в його набухлих частинках, де також зменшується швидкість обриву за рахунок сповільнення дифузії макрорадикалів.

ПВХ – термопластичний полімер зі ступенем кристалічності до 10% та молекулярною масою від 30000 до 150000. Температура склування ПВХ 78-105°C.

Розчинність ПВХ залежить від його молекулярної маси. Найгірше розчинний – емульсійний ПВХ, який має найбільшу \bar{M}_n (> 100000). Такий полімер дає лише 1-10%-ві розчини в кетонах, хлорбензолі, диметилформаміді та ін. Суспензійний та блочний ПВХ з \bar{M}_n < 50000 легко розчиняються в кетонах, естерах, хлорованих вуглеводнях та ін. ПВХ до 60°C стійкий до дії HCl та HCOOH, 90%-ї H₂SO₄, 50%-ї HNO₃, а також лугів будь-яких концентрацій; не набухає в бензині, гасі, жирах, гліцерині; практично не горить.

Висока температура склування робить ПВХ жорстким у звичайних умовах. Для збільшення його еластичності та морозостійкості до нього додають пластифікатори. Пластифікатори – органічні рідини з високими температурами кипіння, малим парціальним тиском парів та низькими температурами замерзання, які здатні сполучатися з полімерами в різних співвідношеннях. Пластифікують ПВХ естерами фталевої, себаціанової та фосфорної кислот, а також поліестерними олігомерами. Пластифікований ПВХ – пластикат – йде на виробництво кабельної ізоляції (кабельний пластикат), плащів, м'яючихся шпалер, лінолеуму, клеювни, штучної шкіри.

Жорсткий ПВХ, що не містить пластифікатора, має назву вінілпласт. Це жорсткий матеріал, який випускається у вигляді листів, швівок, труб та виробів більш складного профілю. Виготовляються ці вироби методом екструзії (від латин. extrudo – виштовхую) – виштовхуванням під тиском розтопленої маси полімеру через профільований отвір (мініаторним екструдером с, наприклад, домашня м'ясорубка). Вінілпласт використовують також для виготовлення separatorів для електрохімічних процесів у вигляді перфорованої плівки завтовшки близько 0,5 мм.

У промисловості випускаються також кополімери вінілхлориду. Кополімери з вініліденхлоридом. Вініліденхлорид CH₂=CCl₂ – безкольорова легка рідина (т. кип. 31,7°C; т. пл. -122°C) одержується дегідрохлоруванням 1,1,2-трихлоретану спиртовим або водним розчинами лугів. Гомополімери цього мономеру майже не використовують. Найбільше значення набули його кополімери з

Підручник для вищої школи

вінілхлоридом, в яких кількість вініліденхлориду може бути від 5 до 95%. Вони аморфні, якщо містять менше 70% вініліденхлориду, краще розчинні і мають нижчі температури склування та розм'якшення порівняно з ПВХ. При більшому вмісті ПВХ вони кристалічні. Аморфні кополімери зберігають усі цінні властивості ПВХ, але значно легше переробляються. Кристалічні кополімери містять 80-95% вініліденхлориду, негорючі й стійкіші за ПВХ до сильних кислот. З них виробляються фільтри для формування віскозного волокна, медичні інструменти, корпуси електричних батарей та акумуляторів, антикорозійні обкладки та ін.

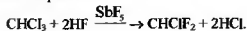
Кополімери з вінілацетатом містять від 3 до 20% вінілацетату. Збільшення вмісту вінілацетату в кополімерах підвищується розчинність та сумісність з пластифікаторами. Кополімер із мольовим співвідношенням мономерів 87:13 під назвою **вініл** використовується для створення стійких до погодних умов покриттів ізольованої стрічки, відеодисків та хімічного волокна.

Полімери та кополімери вінілхлориду, а також їх суміші – **пластмаси** дисперсії – продаються на світовому ринку під різними назвами. Зараз їх є більше 300. До найвідоміших належать: Dural, Vygon, Geon (США); Denkavinyl, Nipreon (Японія); Hostalit, Vestolit (ФРН); Celcon, Welvic (Англія); Orgavyl, Vircac (Франція).

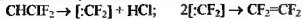
3.5. Фторопласти

До фторопластів відносять полімери тетрафторетилену (фторопласт-2), трифторхлоретилену (фторопласт-3), вініліденфториду (фторопласт-4), вінілфториду (фторопласт-1), а також їх кополімери.

Політетрафторетилен (фторопласт-4, тефлон). Тетрафторетилен одержують у промисловості через дифторхлорметан (фреон-22) першої стадії фторування хлороформу сухим фтористим воднем, що проходить в автоклаві при 100°C:



На другій стадії проводиться піроліз дифторхлорметану в трубчатому реакторі зі срібла або платини при 600-800°C:



Як видно зі схеми процесу, проміжним продуктом тут виступає дифторкарбен.

Тetraфторетилен легко полімеризується за радикальним механізмом з великим тепловиділенням (197 кДж/моль), тому при проведенні цього процесу необхідним є ефективний відвід тепла. Одночасно з високомолекулярним полімером утворюються олігомери.

Ініціаторами полімеризації тетрафторетилену служать пероксиди та азосполуки, а також різні редокс-системи. Процес проводять у відсутності кисню, який є інгібітором і, крім того, може викликати вибух мономеру з розкладанням його до C та CF₄. Найчастіше використовується суспензійний та емульсійний метод полімеризації при температурах нижче 70°C. Завдяки відсутності реакції передачі ланцюга на мономер, що пов'язано з високою енергією зв'язку C-F, політетрафторетилен може бути одержаний з молекулярною масою більше 1000000. Реакцією теломеризації в присутності, наприклад, CCl₄ можна одержати рідкі олігомери, які застосовуються як мастила. При полімеризації тетрафторетилену в присутності пероксиду водню в метанольному розчині одержують перфторовані спирти H-[CF₂-CF₂]_n-CH₂OH (де n=1-6).

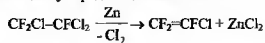
Політетрафторетилен (фторопласт-4) – полімер білого кольору строго лінійної структури зі ступенем кристалічності близько 90%. При переробці полімеру у виробі цей показник знижується до 50-80% залежно від молекулярної маси й температури переробки. Молекулярна маса більшості марок фторопласту-4 знаходиться в межах 150000-500000. Температура плавлення його кристалічної фази становить 327°C, температура склування аморфної фази сягає -120°C, але нижче цієї температури полімер не робиться крикким. Його мінімальна робоча температура рекордна для полімерів і близька до температури абсолютного нуля: вона становить 269°C! Максимальна робоча температура фторопласту-4 сягає 260°C. Вище температури плавлення кристалічної фази фторопласт-4 не переходить у рідкий стан і при 415°C починає деполімеризуватися, утворюючи тетрафторетилен і невелику кількість (<10%) олігомерів. Цей процес дуже зручний для одержання мономеру в лабораторних умовах. Незвичайні властивості фторопласту-4 унеможливають застосування для нього традиційних методів переробки термопластів.

Порошки фторопласту-4, одержані суспензійним та емульсійним способом, здатні спікатися в монолітні вироби при 360-380°C. Пасту дрібнодисперсного фторопласту-4 можна переробляти методом екструзії в труби та наносити у вигляді тонких плівок на метали.

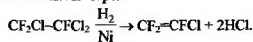
Унікальні властивості фторопласту-4 на подив різноманітні. Їм незвичайно високі діелектричні властивості: питомий електричний опір його сягає 10^{18} Ом, що на 3 порядки вище, ніж у поліетилену та полістиролу, причому цей опір практично не залежить від температури зберігання до 260°C. Фторопласт-4 має найменший серед відомих матеріалів коефіцієнт тертя. Хімічна стійкість фторопласту перевершує стійкість усіх інших полімерів, благородних металів, антикорозійної кераміки; він не розчиняється і не набухає в жодному відомих розчинників. Лише при 300°C він починає розчинятися фторорганічних сполуках. Фторопласт-4 самий важкий з усіх відомих органічних полімерів. Його питома маса становить 2,2 г/см³.

Фторопласт-4 нестійкий до дії радіоактивного випромінювання. В цих умовах іде його деструкція по зв'язках C-C з утворенням крихких олігомерів та CF₄.

Політрифторхлоретилен (фторопласт-3). Трифторхлоретилен (фреон-113) – газ без запаху з т.кип. -26,8°C і т.пл. -157°C одержують деклоруванням 1,1,2-трифтор-1,2,2-трихлоретану цинком спиртовому або водному середовищі з виходом 80-90%:



Іншим методом синтез ведуть у трубчатому реакторі нержавіючої сталі при 550°C. Хлор тут відщеплюється під дією водню над нікелевим каталізатором:



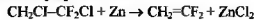
Полімеризацію трифторхлоретилену проводять у тих же умовах що й тетрафторетилену – у водних суспензії та емульсії. Фторопласт-3 – білий полімер з густиною 2,11-2,15 г/см³, що відповідає ступеню кристалічності 40-70% і молекулярною масою від 20000 до 36000. Широкий молекулярно-масовий розподіл у фторопласт-3 пов'язан

з присутністю в мономері атома хлору, що уможливило, на відміну від тетрафторетилену, реакцію передачі ланцюга на мономер:

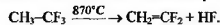


Саме ця реакція не дозволяє одержати фторопласт-3 з молекулярною масою вище 360000. Фторопласт-3 плавиться при 210°C і переробляється як термопласт при 240-300°C. Температура сколування його 50°C, але нижче цієї температури кристалізація не проходить протягом багатьох місяців. Без навантаження фторопласт-4 може експлуатуватися в інтервалі температур -195... +160°C. Під навантаженням цей інтервал лежить в межах від -60... + 70°C. Фторопласт-3 поступається фторопласту-4 у хімічній стійкості, але вона все одно вище, ніж в інших полімерів. Застосування фторопласту-3 таке ж, як і фторопласту-4, але вироби з нього дешевші завдяки звичайним методам переробки.

Полівініліденфторид (фторопласт-2) та полівінілфторид (фторопласт-1). Вініліденфторид – газ із т.кип. -85°C та т.пл. -144°C одержують з дифтордихлоретану у присутності пнякового пилю та NaI у розчині ацетаміду при 145°C:



Крім того, цей мономер одержують піролізом трифторетану:



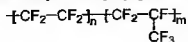
Полівініліденхлорид – кристалічний полімер бівого кольору з густиною 1,76г/см³, т.пл. 171-180°C, т.скл.-40°C, $\bar{M}_n \geq 100000$, розчиняється в диметилсульфоксиді та диметилформаміді. Його одержують радикальною полімеризацією у суспензії, емульсії, розчині та масі. Фторопласт-2 стійкий до механічних навантажень, УФ- та іонізуючого випромінювання, а також до дії мінеральних кислот, за винятком 98%-ї сірчаної. Полімер не змінює своїх властивостей при температурі +150°C протягом року. Застосовується в тих же напрямках, що й фторопласт-4.

Вінілфторид кипить при -72°C, замерзає при -160°C. Одержують його, подібно вінілхлориду, з ацетилену та фтороводню (у співвідношенні 1:1,5) у присутності HgCl₂:



Вінілфторид на відміну від вінілхлориду спонтанно не полімеризується. Його активність до полімеризації менша, ніж у етилену і полімеризується він в подібних для етилену умовах тиску до 2000 атм. та в присутності пероксидних ініціаторів або редокс-систем. Густина полівінілфториду 1,39г/см³, т. пл. 198°C, т. крижкості -180°C. Молекулярна маса 28000-50000. При температурах вижче 110°C фторопласт-1 не розчиняється в органічних розчинниках. Полівінілфторид сильно поглинає в ІЧ діапазоні (в інтервалі 770-1430 см⁻¹). У його полімерному ланцюзі помітна кількість аномальних з'єднань типу "голова-голова" та "хвіст-хвіст". Найбільш цінні вироби фторопласту-1 – гнучкі й прозорі у видимому та УФ-діапазоні плівки з коефіцієнтом заломлення 1,45. Такі плівки залишаються прозорими гнучкими при будь-яких погодних умовах до 20 років! Вони застосовуються як антикорозійні покриття алюмінієвих та оцинкованих сталевих листів.

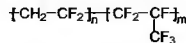
Кополімери фторолефінів. Унікальні властивості фторопласту-4 та фторопласту-3 не завжди можна використати завдяки складності переробки цих полімерів у вироби. У зв'язку з цим протягом 50-60-х рр. головним чином в США, проводився інтенсивний пошук нових фторвмісних полімерів. Найкращі властивості виявились у кополімерів тетрафторетилену з гексафторпропіленом:



Такі кополімери містять до 20% гексафторпропілену і мають ступінь кристалічності 40-50%. За комплексом властивостей ці кополімери майже не відрізняються від фторопласту-4, але плавляться при 280-290°C і мають досить невелику в'язкість розплаву, що дозволяє їх легко переробляти як звичайні термопласти.

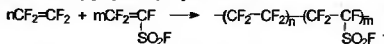
Кополімери тетрафторетилену з вініліденфторидом та етиленом поступаються йому теплостійкістю та хімічною стійкістю, але перевершують його за механічною міцністю та стійкістю до іонізуючого випромінювання.

Кополімери вініліденфториду с гексафторпропіленом

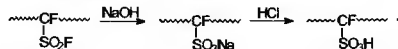


залежно від складу можуть бути повністю аморфними і використовуються як каучуки для одержання термостійких гум з робочою температурою 300°C.

Особливу групу складають кополімери тетрафторетилену з фторангідридом перфторвінілсульфоїкислоти:



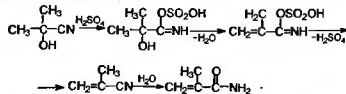
Висока реакційна здатність бічних фторсульфонових груп дозволяє їх перетворювати в сульфогрупи:



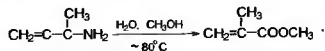
Оброблені таким чином плівки кополімерів стають іонообмінними мембранами, які під торгового назвою "нафійон" (nafion) застосовуються як перепони в промислових електролізерах, а також як електроліти в паливних елементах.

3.6. Поліметилметакрилат

Метилметакрилат – прозора рідина, що кипить при 100,6° і замерзає при -48°C, одержується в промисловості з ацетондіангідриду. На першій стадії при дії сірчаної кислоти утворюється метакриламід. Реакцію проводять при 90°C протягом 2 год. Співвідношення сірчаної кислоти (моногідрату) та ацетондіангідриду дорівнює 2:1. Дегідратація та десульфатування іде при 135°C протягом 30 хв.

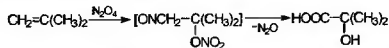


Розчин метакриламиду в сірчаній кислоті гідролізують і естерифікують метанолом.

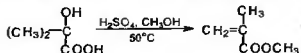


Мономер відганяють з водяною парою та ректифікують. Одержаний таким чином метилметакрилат містить 99% основної речовини.

У США розроблено двостадійний метод одержання метилметакрилату. Ізобутилен окиснюють оксидом азоту (IV) до α -оксизомасляної кислоти (вихід 80%):



з наступною одночасною дегідратацією та естерифікацією в дихлоретані:



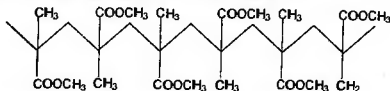
У лабораторних умовах найкращий спосіб одержання метилметакрилату – деполімеризація його полімеру. Для цього подрібнене органічне скло намагають у термостійку колбу Вюрца з холодильником і нагрівають відкритим вогнем вище 300°C . Вихід – 60-70%. При деполімеризації у вакуумі ($\leq 2\text{ мм р.с.}$) вихід – кількісний.

Метилметакрилат можна полімеризувати у масі, розчині, суспензії та емульсії, але 90% виробництва цього мономеру йде на одержання органічного скла. Для цього його полімеризацію проводять у масі у формах з листового силікатного скла. Форми виготовляють з двох однакових листів полірованого скла, по периметру між ними прокладається гумова або полівінілхлоридна трубка, після чого краї форми обклеюються папером. Відстань між листами скла визначають товщиною блочного поліметилметакрилату. У верхній частині форми закривають отвір для заливання метилметакрилату. Для зменшення тепловиділення та усадки у форми заливають не чистий мономер, а так звані "форполімер", або "сироп" – 5-20%-й розчин полімеру мономери. Для виготовлення сиропу використовують відходи поліметилметакрилату, які роздрібнюють у "крупку". Крупку спочатку піддають термообробці для зменшення молекулярної маси й після цього розчиняють у мономері. Щоб запобігти отриманню

пухирів, сироп дегазують під вакуумом. До сиропу також додають 0,1-1,0% ініціатора (найчастіше перексид бензоїлу), та 5-8% пластифікатору (наприклад дибутилфталату). Останній зменшує адгезію поліметилметакрилату до силікатного скла. Полімеризацію ведуть у спеціальних камерах, де температуру поступово підвищують гарячим повітрям від 40 до 100°C . Процес триває від 20 до 100 год. залежно від товщини скла.

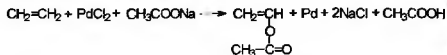
Для одержання матового органічного скла до сиропу додають 6-9% суспензійного полістиролу (бісеру), який утворює мікрогетерогенні вкраплення, що розсіюють світло (полістирол термодинамічно несумісний з поліметилметакрилатом).

Поліметилметакрилат – термопластичний полімер з молекулярною масою від 30000 до 200000. Цікаво, що можна одержати цей полімер з молекулярною масою в декілька мільйонів (!), якщо проводити процес у блоці під впливом УФ-випромінювання. Поліметилметакрилат – аморфний полімер з температурами склування 115 і текучості 200°C , густиною $1,19\text{ г/см}^3$ та коефіцієнтом заломлення $n_D^{20} 1,492$. Він пропускає до 99% сонячного світла, при цьому УФ-променів – до 75%, у той час як силікатне скло пропускає тільки 0,6% останніх. Присутність двох замісників з різними об'ємами біля α -вуглецевого атома приводить до значного ступеня стереорегулювання ланцюга поліметилметакрилату, який містить 80% синдіотактичних послідовностей ланок:



3.7. Полівінілацетат та полівініловий спирт

Вінілацетат кипить при $72,5^\circ\text{C}$ та замерзає при -120°C . У промисловості його одержують з етилену та оцтової кислоти. За цим методом суміш етилену з киснем пропускають через суспензію хлориду паладію та ацетату натрію в оцтовій кислоті в присутності хлоридів міді I і II. Етилен із сіллю паладію утворює π -комплекс ($\text{PdCl}_2 \cdot \text{CH}_2=\text{CH}_2$), який далі легко окиснюється:



Металевий паладій в присутності редокс-системи $\text{Cu}^{1+} \rightarrow \text{Cu}^{2+}$ знову окиснюється до Pd^{2+} , а одновалентна мідь, що утворилася, доокиснюється киснем:



Процес іде безперервно і вихід вінілацетату становить 97%.

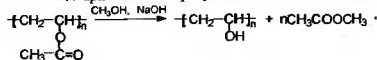
Вінілацетат полімеризують у розчині, суспензії та емульсії. Полімеризація в розчині (лаковий спосіб) найбільш розповсюджений метод одержання полівінілацетату (ПВА). Цей метод використовується для одержання ПВА у вигляді лаків, клеїв, а також для подальшого одержання полівінілового спирту. Для виготовлення лаків і клеїв полімеризацію проводять у нетоксичних розчинниках, таких як етанол, етилацетат, ацетон та ін. Якщо ПВА буде висаджуватися із розчину, або підлягати подальшому перетворенню, то розчинниками служать метанол, бензол, толуол та ін. Ініціаторами можуть бути дивіз або пероксид бензойлу. Вищу молекулярну масу має ПВА, одержаний у бензолі, де найменша швидкість передачі ланцюга на розчинник.

ПВА — прозорий аморфний полімер з температурою склування 28°C і текучості 120°C . Полімер нетоксичний. Його молекулярна маса залежно від умов одержання може бути в межах від 10000 до 150000. Промислові види ПВА вигукаються з молекулярними масами від 50000 до 140000. ПВА стійкий до світла і старіння при температурах до 100°C . При 120°C він починає незворотно деформуватися, при 170°C починається деструкція ПВА з відщепленням оцтової кислоти і утворенням нелеткого шнитого крихкого залишку.

ПВА як полярний полімер трохи набухає у воді й добре розчиняється в кетонах, естерах, спиртах та хлорованих вуглеводнях. Розчинність ПВА зменшується в ряду: хлороформ, дихлоретан, ацетон, метанол. Не розчиняється ПВА в бензині, скипидарі, гліколі, гліцерині і в деяких інших схожих розчинниках.

Головна сфера застосування ПВА — лаки та клеї. Особливо поширений клей ПВА у вигляді водної дисперсії. Його одержують емульсійною полімеризацією вінілацетату.

Значна кількість ПВА переробляється на полівініловий спирт (ПВС). Для цього його метанольний розчин (лак) омилюють протягом 3-5 год. при $40-50^\circ\text{C}$ в присутності 6-9% їдкого натру:



Одержаний ПВС може містити залежно від умов омилення від 0,05 до 5% неомиленних ацетатних груп. Він утворює суспензію в метанолі, з якої порошок ПВА виділяють центрифугуванням з наступною промивкою метанолом.

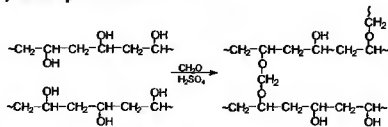
ПВС — білий кристалічний полімер з температурою склування 85°C і плавлення 230°C . Одночасно з плавленням іде і деструкція ПВС. При кімнатній температурі 80% гідроксильних груп зв'язані між собою водневими зв'язками. Практично повне руйнування водневих зв'язків відбувається при 150°C . ПВС розчиняється лише в гарячій воді з перемішуванням при $80-100^\circ\text{C}$ протягом 2-4 год. Такі розчини нестабільні й після охолодження, через декілька годин в них починається гелеутворення. Для розчинення гелю знову треба нагрівати. Зі збільшенням в ПВС ацетатних груп швидкість розчинення підвищується і полімер, що містить 8-10% таких груп, уже розчиняється у воді при кімнатній температурі.

ПВС застосовується як захисний колоїд для емульгування мономерів та стабілізації водних дисперсій полімерів, як згущувач водних розчинів і латексів, для виготовлення водорозчинних ліків. Спеціальні марки ПВС застосовують як плазмозамінник при переливанні крові, а також для виготовлення багатьох ліків.

Уперше полівініловий спирт було синтезовано В.О.Германом та В.Генелем у Німеччині в 1924 р.

При пропусканні водних розчинів ПВС через фільтри в осаджувальні ванни одержують полівінілспиртове волокно. Крапкі осаджувачі для ПВС — водні розчини сульфатів натрію та амонію, ацетон, спирти та інші органічні розчинники, крім багатокислих спиртів та диметилформаміду. Щоб волокно було м'яким, його піддають термічній витяжці в гарячому повітрі при $230-260^\circ\text{C}$. Ступінь витяжки може бути від 1,5 до 2,5 для штапельного волокна і 3-5 — для технічних ниток. Для надання волокну водостійкості його

зшивають (ацетилюють) формальдегідом у водному розчині в присутності сірчаної кислоти:



Волокно з ПВС є найбільш гігроскопічним серед синтетичних волокон. Завдяки високій стійкості до світлопогодних умов та обмеженому набуханню такі волокна – найкращий матеріал для виготовлення парусини, брезентів, туристського та спортивного спорядження. Штапельні волокна з ПВС застосовують також для виготовлення канатів та рибальських снастей.

ПРЕДМЕТНИЙ ПОКАЖЧИК

Абсолютна константа швидкості	Вінілхлорид
-- ініціювання 37	полімеризація 125
-- росту 68	кополімеризація 127
-- обриву 57	Вулканізація 120
Азеотропна кополімеризація 97	Гель-ефект 70
Азо- <i>bis</i> -ізобутиронітрил (див.: Диніз)	Гідропероксида як ініціатори 40
Акрилонітрил	Гомополімери 13
полімеризація 53	Деполімеризація 83
кополімеризація 100	Диніз 35
Активність	Диспропорціонування 55
мономерів 30	Дифенілкрилгідразил (ДФГГ) 27
радикалів 29	Дифузний фактор 56
Активний центр 16	Довжина кінетичного ланцюга 66
Аліфатична полімеризація 63	Елементарна ланка 10
Бісерна полімеризація (див.: Суспензійна полімеризація)	Емульсійна полімеризація
Блок-кополімери 13, 92	ініціювання 89
Бутадієн	кінетика 90
полімеризація 52	молекулярна маса 90
кополімеризація 123	обрив ланцюга 90
Вінілацетат	полімерно-мономерні частинки (ПМЧ) 89
полімеризація 52, 136	ріст ланцюга 90
кополімеризація 103, 137	теорія Медведєва 91
Вініліденфторид 131	– Сміта – Еварта 90
Вініліденхлорид 127	Енергія активації
Вінілкарбазол 56	– ініціювання 77
Вінілфторид 131	– росту ланцюга 77
	– обриву ланцюга 77
	Ентальпія полімеризації 79

- Етилену полімеризація 107
 Ефективна константа швидкості радикальної полімеризації 75
 Ефект клітки (Рабіновича) 35
 Ефект передостанньої ланки в кополімеризації 97
 Ефект стеричний
 -- в активності радикалів 30
 -- мономерів 30
 -- при кополімеризації 104
 Ізотактичні полімери 13
 Інгібування полімеризації 60
 Інгібітори 60
 Ініціювання радикальної полімеризації
 ефективність 32, 37
 кінетика 34, 36
 ---- гязомою 45
 ---- радіаційне 44
 ---- редокс-системами 39
 ---- термічне 37
 ---- у присутності ініціаторів 31
 фотохімічне 41
 Квазістаціонарний стан (див.: Стаціонарний стан)
 Кінетика
 -- радикальної полімеризації 65
 -- кополімеризації 100
 Кінетичний ланцюг 48, 57
 Кінцеві групи 43, 89
 Класифікація полімерів 16
 Константи кополімеризації визначення 99
 Константа швидкості (див. також: Абсолютна константа швидкості)
 ---- гомолітичного розкладу 31
 ---- деполімеризації 83
 ---- інгібування 60
 ---- обриву 54
 ---- передачі ланцюга 57
 ---- росту 68
 Кополімери альтернантні 92
 -- блочні 13, 92
 -- прищеплені 13, 92
 -- статистичні 13, 92
 Кополімеризація 92
 -- азеотропна 97
 -- альтернантна 96
 -- бинарна 92
 -- бутадієну 123
 -- вінілацетату 136
 -- вінілхлориду 127
 -- етилену 111
 -- ефект передостанньої ланки 97
 ідеальна 95
 кінетика 93
 константи 94, 102
 метилметакрилату 134
 стиролу 123
 Латекси 119
 Лінійні полімери 11
 Макромолекула 10
 Макрорадикал 53
 Метилметакрилат
 полімеризація 133
 кополімеризація 135
 α-Метилстирол
 полімеризація 84
 гранична концентрація 84
 Молекулярна маса
 -- середньов'язкісна 22
 -- середньомасова 21
 -- середньочислова 21
 -- Z-середня 22
 Молекулярно-масовий розподіл
 Номенклатура полімерів
 -- за способами синтезу 16
 -- ПОПАК 19
 Обрив ланцюга 54
 -- рекомбінацією 54
 -- диспропорціюванням 54
 Окиснювальна полімеризація 62
 Окисно-відновні системи як ініціатори 39
 Передача ланцюга
 -- на ініціатор 57
 -- мономер 57
 -- полімер 64
 -- розчинник 59
 Полівінілацетат 135
 Полівініліденфторид 131
 Полівініліденхлорид 131
 Полівініловий спирт 137
 Полівінілфторид 131
 Полівінілхлорид 124
 Поліконденсація 16, 17
 Полімеризація 16, 17
 -- у блоці (масі) 85
 -- у розчині 85
 -- у суспензії 87
 -- в емульсії 88
 Поліметилметакрилат 133
 Полістирол 112
 Поліетилен 107
 Пост-ефект 68
 Рівновага полімеризація -- деполімеризація 83
 Рівноважна концентрація мономеру 83
 Радикали
 активність 30
 живучість 29
 стабільність 27
 Радикальна полімеризація
 -- акрилонітрилу 53
 -- бутадієну 122
 -- вінілацетату 135
 -- вінілхлориду 124
 вплив замісника 57
 -- температури 77
 -- емульсійна 89
 ентропія 79
 -- етилену 107
 -- інгібування 62
 -- ініціювання 30, 31
 -- кінетика стаціонарного стану 65
 -- нестаціонарного стану 69
 -- метилметакрилату 133
 -- стиролу 112
 теплота 79
 термодинаміка 78
 -- тетрафторетилену 129
 Реакційна здатність
 -- мономерів 30
 -- радикалів 29
 Регулятори полімеризації 59
 Рекомбінація 54
 Рівняння складу кополімеру 94
 Ріст ланцюга 47
 Розподіл Флорі 72
 Сітчастий полімер 11
 Синдіотактичні полімери 13
 Способи проведення полімеризації 84
 Статистичні кополімери 92
 Стаціонарний стан 49, 65
 Стереорегулярні полімери 13
 Стирол
 полімеризація 112, 123
 кополімеризація 123
 Ступінь полімеризації 20, 64
 Структура полімерів 11
 Схема Q - e 101
 Теломер 106
 Теломеризація 106
 Теплота полімеризації 79
 Термічна полімеризація у відсутності ініціаторів 37
 Термічна полімеризація у присутності ініціаторів 31
 Термодинаміка полімеризації 78
 Термополімеризація 100
 Фторопласти 128
 Час існування ("життя") кінетичного ланцюга 66
 Час існування одиничного радикала 66
 Чергування при кополімеризації 96

ЗМІСТ

ПЕРЕДМОВА	3
УМОВНІ ПОЗНАЧЕННЯ	4
1. ВСТУП	5
1.1. Від "полімеру" Берцеліуса до макромолекули Штаудінгера	5
1.2. Будова полімерів	9
1.3. Методи синтезу полімерів	14
1.4. Класифікація та номенклатура полімерів	16
1.5. Молекулярна маса та ступінь полімеризації полімерів	20
2. РАДИКАЛЬНА ПОЛІМЕРИЗАЦІЯ	25
2.1. Дещо про радикали	25
2.2. Генерація радикалів – ініціювання полімеризації	30
2.2.1. Термічне ініціювання в присутності ініціаторів	31
2.2.2. Термічне ініціювання у відсутності ініціатора	37
2.2.3. Ініціювання в присутності окисно-відновних систем	39
2.2.4. Фотолінійовання	41
2.2.5. Радіаційне ініціювання та ініціювання плазмою	43
2.3. Реакції росту та обриву матеріального та кінетичного ланцюгів	47
2.3.1. Як ростуть макромолекули	47
2.3.2. Реакції обриву в радикальній полімеризації	54
2.3.3. Реакції передачі ланцюга макрорадикалами	57
2.4. Швидкість радикальної полімеризації	65
2.4.1. Кінетика радикальної полімеризації при низьких ступенях перетворення	65
2.4.2. Полімеризація при глибоких ступенях перетворення	69
2.5. Молекулярно-масовий розподіл при радикальній полімеризації	72
2.6. Як виміряти швидкість радикальної полімеризації та одержати полімер потрібної молекулярної маси	73
2.7. Термодинаміка полімеризації	78
2.7.1. Тепло та ентропія полімеризації	78
2.7.2. Рівновага полімеризація–деполімеризація	82
2.8. Способи проведення полімеризації	84
2.8.1. Полімеризація в масі	85
2.8.2. Полімеризація в розчині	85

2.8.3. Суспензійна полімеризація (бісерна)	87
2.8.4. Емульсійна полімеризація	88
2.9. Кополімеризація	92
2.10. Радикальна теломеризація	106
3. ВИРОБНИЦТВО ПОЛІМЕРІВ МЕТОДАМИ РАДИКАЛЬНОЇ ПОЛІМЕРИЗАЦІЇ	107
3.1. Поліетилен високого тиску (ПЕВТ)	107
3.2. Полістирол	112
3.3. Бутадиєн–стирольний каучук	119
3.4. Полівінілхлорид	124
3.5. Фторопласти	128
3.6. Поліметилметакрилат	133
3.7. Полівінілацетат та полівініловий спирт	135
ПРЕДМЕТНИЙ ПОКАЖЧИК	139