

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова

Химический факультет

кафедра высокомолекулярных соединений

М. Ю. Заремский

**«Кинетика и механизм образования макромолекул»
Часть 1.**

**Методическое пособие для студентов и аспирантов химического
факультета МГУ, обучающихся по специальности
«Высокомолекулярные соединения»**

**Под редакцией
проф., д.х.н. Черниковой Е.В.**

Москва 2022 г.

УДК 66.095.26

Заремский М.Ю. «Кинетика и механизм образования макромолекул. Часть 1». Методическое пособие для студентов и аспирантов химического факультета МГУ, обучающихся по специальности «Высокомолекулярные соединения». Москва, 2022, 71 с.

Методическое пособие предназначено для углубленного изучения синтеза полимеров в рамках одноименной дисциплины «Кинетика и механизм образования макромолекул» студентами и аспирантами химического факультета МГУ, специализирующимися на кафедре «Высокомолекулярные соединения» (специальность 040501 "Фундаментальная и прикладная химия" и направление подготовки в аспирантуре 040601 "Химические науки", направленность "Высокомолекулярные соединения"). Первая часть пособия посвящена вопросам термодинамики полимеризации, основным кинетическим закономерностям радикальной полимеризации и сополимеризации.

Утверждено методической комиссией кафедры высокомолекулярные соединения.

Оглавление

Глава 1. Термодинамика полимеризационных процессов	5
1.1. Факторы, определяющие ΔH и ΔS при полимеризации.....	6
1.2. Верхняя и нижняя предельные температуры полимеризации	9
1.2.1. Факторы, влияющие на $T_{\text{пред}}$	11
1.3. Методы определения ΔH° и ΔS° при полимеризации	12
Литература к главе 1	13
Глава 2. Радикальная полимеризация.....	14
2.1. Реакции инициирования.....	15
2.1.1. Вещественное инициирование.....	15
2.1.2. Фотохимическое инициирование	18
2.1.3. Окислительно-восстановительное инициирование	21
2.1.4. Радиационное инициирование	22
2.1.5. Экспериментальные методы определения скорости инициирования.....	22
2.2. Рост цепи при радикальной полимеризации	23
2.2.1. Теория идеальной реакционной способности (ТИР).....	24
2.2.2. Полярные и стерические эффекты в реакциях роста цепи	27
2.3. Обрыв цепи в радикальной полимеризации.....	29
2.3.1. Диффузионный механизм обрыва цепи.....	30
2.3.2. Влияние различных факторов на константу обрыва	31
2.3.3. Определение элементарных констант роста и обрыва цепи.....	32
2.4. Передача цепи при радикальной полимеризации.....	34
2.4.1. Передача цепи на растворитель	35
2.4.2. Практическая важность передатчиков	37
2.4.3. Передача цепи на мономер.....	37
2.4.4. Передача цепи на инициатор	38
2.4.5. Передача цепи на полимер	39
2.4.6. Некоторые особые виды передачи цепи в радикальной полимеризации	40
2.5. Реакции ингибирования радикальной полимеризации	43
2.5.1. Общие сведения об ингибировании	43
2.5.2. Слабые ингибиторы радикальной полимеризации	43
2.5.3. Сильные ингибиторы	44
2.6. Количественное описание кинетики радикальной полимеризации.....	48
2.6.1. Полимеризация с квадратичным обрывом цепи	49
2.6.2. Полимеризация с мономолекулярным обрывом цепи.....	50
2.6.3. Полимеризация с деградиационной передачей цепи.....	51

2.6.4. Молекулярно-массовое распределение продуктов радикальной полимеризации	51
2.7. Основные сведения о кинетике радикальной полимеризации на глубоких конверсиях	53
2.8. Радикальная сополимеризация	56
2.8.1. Концевая модель Майо-Льюиса	56
2.8.2. Полярные эффекты в реакциях радикальной сополимеризации	58
2.8.3. Особые случаи радикальной сополимеризации	60
2.8.4. Методы определения констант сополимеризации	61
2.8.5. Кинетические особенности элементарных актов сополимеризации	62
2.8.6. Композиционные характеристики сополимеров	64
2.8.7. Терполимеризация	67
2.9. Дополнение. Нецепная радикальная полимеризация	69
Литература к главе 2	71

Глава 1. Термодинамика полимеризационных процессов

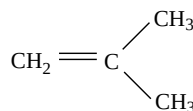
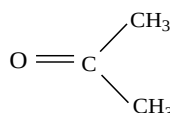
В описании процессов полимеризации термодинамическим параметрам обычно отводят второстепенную роль по сравнению с кинетическими. Не в каждом полимерном учебнике есть такой раздел. Тем не менее, знание термодинамических законов полимеризационных процессов также необходимо, как и кинетических закономерностей. Термодинамические параметры реакции характеризуют возможность ее протекания в данных конкретных условиях и определяют изменение энергетических состояний частиц в ходе превращения мономера в полимер. Если "Кинетика полимеризации" отвечает на вопросы: по какому механизму и с какой скоростью пойдет полимеризация, то "Термодинамика полимеризации" решает вопрос: пойдет ли она вообще, и если пойдет, то в каких условиях.

Важность термодинамического подхода в описании полимеризации определяется следующими положениями.

Во-первых, термодинамические параметры являются функциями начального и конечного состояния реакционной системы – химических потенциалов мономера (μ_m) и полимера (μ_n). Они зависят от физических свойств мономера и полимера и не зависят от механизма реакции, применяемых катализаторов и т.п. В этом состоит универсальность термодинамического подхода к анализу возможности полимеризации того или иного соединения.

Большинство виниловых мономеров хорошо полимеризуется. Однако среди них есть и такие, полимеризация которых в ряде случаев весьма затруднительна или вообще невозможна в силу термодинамических ограничений. Так, стирол и многие его замещенные производные легко полимеризуются по радикальному, катионному и анионному механизму. Но α -метилстирол и α -метоксистириол не полимеризуются при повышенных температурах (выше 70 – 80 °C их полимеры не стабильны).

Термодинамический подход приобретает важное значение для установления возможности полимеризации по связи C=O (альдегидов и кетонов). Например, он позволяет ответить на вопрос: почему полимеризация ацетона по связи C=O не идет, хотя изобутилен, имеющий аналогичную структуру, один из наиболее активных мономеров.



Второй важный момент – термодинамика дает информацию о тепловых эффектах полимеризации. В технологическом плане – это очень важная информация.

В третьих, термодинамические параметры позволяют ответить на очень важный вопрос о наличии остаточного мономера в полимере. Эта проблема весьма актуальна для многих полимеров медицинского назначения, так как в ряде случаев мономеры весьма токсичны.

Наконец, значение термодинамических величин позволяет ответить на вопрос о температурных пределах, выше или ниже которых полимеризация данного мономера в принципе не возможна.

Термодинамический подход к описанию полимеризации (подробно см. [5, с.199-202] связывает равновесную концентрацию мономера, температуру реакции и значение термодинамических функций ΔH и ΔS полимеризационно–деполимеризационного равновесия:

$$T_{\text{рав}} = \frac{\Delta H^\circ}{\Delta S^\circ + R \ln[M]_{\text{рав}}}$$

$$\text{и} \quad [M]_{\text{рав}} = \exp\{\Delta G^\circ / RT_{\text{рав}}\} = \exp\left\{\frac{\Delta H^\circ - T_{\text{рав}} \Delta S^\circ}{RT_{\text{рав}}}\right\} \quad (1.1)$$

Остановимся на двух важных следствиях этого рассмотрения.

Во-первых, для любой температуры всегда существует равновесная концентрация мономера, ниже которой реакция полимеризации не идет. Иными словами, любая полимеризация при любых условиях никогда не идет "нацело". Этот процесс возможен лишь до тех пор, пока текущая концентрация мономера не достигнет равновесного значения $[M] = [M]_{\text{рав}}$; и далее при $[M] < [M]_{\text{рав}}$ превращение мономера в полимер становится уже не возможным. На самом деле этот вывод не столь пессимистичен: для большинства виниловых мономеров равновесная концентрация остаточного мономера ничтожно мала 10^{-3} – 10^{-9} моль/л, и предельная конверсия определяется не термодинамическими, а кинетическими параметрами (см. гл. 2.7).

Во-вторых, чем выше по абсолютному значению теплота полимеризации (чем экзотермичнее реакция), тем меньше равновесная концентрация мономера.

1.1. Факторы, определяющие ΔH и ΔS при полимеризации

В реакциях полимеризации могут участвовать два типа мономеров: во-первых, мономеры с различными кратными связями ($C=C$, $C=C-C=C$, $C=O$, $C\equiv N$ и т.д.) и во-вторых, – циклического строения. Термодинамика их полимеризации различается принципиально.

При полимеризации мономеров с кратными связями в большинстве случаев реакция экзотермична $\Delta H < 0$ ($Q > 0$). Тепловой эффект этой реакции в первую очередь определяется разностью энергий двойной и двух одинарных связей с поправкой на энергию сопряжения электронов (λ) заместителя в мономере и радикале:

$$Q = 2 E_{C-C} - E_{C=C} + \lambda_R - \lambda_M = Q_0 - \lambda_M,$$

где Q_0 – теплота полимеризации этилена.

Ниже приведены значения тепловых эффектов при полимеризации по кратной $C=C$ связи ряда мономеров (табл. 1.1).

Таблица 1.1. Тепловые эффекты полимеризации виниловых мономеров

Мономер	Q, кДж/моль
этилен	94
пропилен	86
бутен-1	86
гептен-1	86
стирол	70
метилакрилат	75
метилметакрилат (ММА)	57
α -метилстирол	35
винилхлорид	96
винилфторид	130
тетрафторэтилен	155

Видно, что

- для всех виниловых мономеров полимеризация – реакция экзотермичная (энтальпийно выгодная);
- величина Q существенно зависит от природы заместителя при двойной связи;
- для мономеров с объемными заместителями Q понижается, что связано со стерическими затруднениями (по этой причине тепловой эффект полимеризации винилиденовых мономеров всегда меньше виниловых; бромистый и иодистый винилидены вообще не полимеризуются);
- для хлор- и еще более для фтор-замещенных мономеров наблюдаются аномально высокие значения Q . Возможны две причины этой аномалии – высокий энергетический

уровень мономера за счет отталкивания π -электронов двойной связи и электронов электроотрицательного заместителя и низкий энергетический уровень полимера, обусловленный резонансной стабилизацией вследствие диполь-дипольного взаимодействия.

Изменение энтропии при полимеризации находится как разность энтропии полимера и мономера $\Delta S_{\text{пм}} = S_{\text{п}} - S_{\text{м}}$, где $S_{\text{п}}$ и $S_{\text{м}}$ определяются вкладами, связанными с поступательными, вращательными, колебательными и другими степенями свободы. В первую очередь, $\Delta S_{\text{пм}}$ определяется потерей поступательных степеней свободы мономерных звеньев, входящих в полимерные цепочки $\Delta S_{\text{пм}} \approx \Delta S_{\text{пост}}$. Поэтому изменение энтропии слабо зависит от природы мономера.

Поскольку энтропия при полимеризации убывает, то полимеризация виниловых соединений с энтропийной точки зрения невыгодна ($\Delta S_{\text{пм}} < 0$). Для виниловых мономеров в большинстве случаев $\Delta S_{\text{пм}}$ составляет от -105 до -125 Дж/моль град.

Чем меньше молекулярная масса (ММ) мономера, тем больше энтропийные потери в ходе полимеризации.

Для всех виниловых мономеров $\Delta G^\circ < 0$ (табл. 1.2).

Таблица 1.2. Значение термодинамических функций для полимеризации виниловых мономеров

Мономер	ΔH° , кДж/моль	ΔS° , Дж/моль·град	ΔG° , кДж/моль
этилен	-95	-140	-50
винилацетат	-88	-110	-56
пропилен	-86	-116	-43
стирол	-69	-105	-38
ММА	-57	-117	-20
α -метилстирол	-35	-105	-4.2
Винилхлорид	-96	-90	-42

Тепловые эффекты полимеризации по другим кратным связям, прежде всего по $\text{C}=\text{O}$ связи, значительно ниже, чем по $\text{C}=\text{C}$ связи. В таблице 1.3 приведены значения ΔH , рассчитанные по средним значениям энергий разрыва гетеро-связей. Видно, что реакция экзотермична только при раскрытии связей $\text{C}=\text{O}$ и $\text{C}\equiv\text{N}$; во всех остальных случаях полимеризация энтальпийно невыгодна.

Таблица 1.3. Тепловые эффекты полимеризации по кратным гетеро-связям

связь	$E_{\text{C-X}}$, кДж/моль	$E_{\text{C-X}}$, кДж/моль	$\Delta H(\text{расч})$, кДж/моль	мономер	$\Delta H(\text{эксп})$, кДж/моль
$\text{C}=\text{O}$	717	357	-23	формальдегид ацетальдегид ацетон	-70 – -30* -46 >0
$\text{C}=\text{S}$	540	272	4		-
$\text{S}=\text{O}$	435	232	29		
$\text{C}\equiv\text{N}$	890	$\text{C}=\text{N}$ 615	-33		
$\text{C}=\text{N}$	615	305	5		

*расхождения связаны с фазовым состоянием формальдегида (см. ниже)

По той же причине, что и для виниловых мономеров, полимеризация по кратным гетеро-связям энтропийно невыгодна. Так для карбонильных соединений потеря энтропии в ходе полимеризации составляет примерно те же 120 Дж/моль град.

В ходе полимеризации циклических мономеров природа химических связей не меняется, и тепловой эффект определяется напряженностью цикла и, следовательно, зависит от размера цикла (табл. 1.4, 1.5). Так, для малых циклов (3 – 4 атома) искажения валентных углов создают большие напряжения циклов. Для 5-членных циклов напряжения малы, а в 6-членных их вообще нет. При числе атомов 7–9 напряжение в цикле слегка возрастает; а при достаточно больших размерах цикла $\Delta H_{\text{макромолекулы}} = \Delta H_{\text{цикла}}$. Замена в цикле атомов С на другие атомы, например на О, N, -C(=O)-O-, -C(=O)-NH- и др. мало влияет на теплоту полимеризации.

Значение ΔS также зависит от размера цикла, оно монотонно растет по мере увеличения числа атомов в цикле. В больших циклах число степеней свободы практически не отличается от такового в линейной макромолекуле.

Таблица 1.4. Термодинамические параметры полимеризации циклоалканов при 25°C

число атомов С в цикле	ΔH , кДж/моль	ΔS , Дж/моль град	ΔG , кДж/моль
3	-116	-69	-92
4	-105	-55	-89
5	-22	-42.7	-9.2
6	2.9	-10.5	5.8
7	-21	-15.9	-16
8	-35	-3.3	-34
14 и более	-8.4	0	-8.4

Интересно заметить, что с точки зрения термодинамики, полимеризация циклопропана и циклобутана также выгодна, как например, этилена или пропилена. Однако осуществить ее до сих пор не удалось. Почему? – здесь вступают в силу кинетические законы – слишком велика энергия активации роста цепи.

В отличие от алкановых циклов, гетероциклы вступают в полимеризацию. В данном случае термодинамические параметры определяются не только размером цикла, но и природой и числом гетероатомов (табл. 1.5)

Таблица 1.5. Термодинамические параметры полимеризации гетероциклов при 25°C.

Мономер	число атомов в цикле	ΔH , кДж/моль	ΔS , Дж/моль град	ΔG , кДж/моль
этиленоксид	3	-94.5	-174	-42.6
ТГФ	5	-23.4	-82.4	-1.1
1,3-диоксалан	5	-17.6	-47.7	+3.4
триоксан	6	-4.5	-18	-0.8
1,3-диоксепан	7	-15.14	-8.1	+12.7
ε-капролактан	7	-13.8	-4.6	-12.5
ε-капролактон	7	-28.8	-53.9	-12.7
1,3,6-триоксокан	8	-13.0	-21.3	-6.6
1,3,6,9-тетраоксациклоундекан	11	-31.1	-79.2	-7.4

1.2. Верхняя и нижняя предельные температуры полимеризации

По типу температурной зависимости ΔG полимеризации можно выделить 4 класса систем.

1. Первый характеризуется $\Delta H < 0$, $\Delta S < 0$. Это означает, что полимеризация идет с потерей энтропии, но с выделением тепла. Чтобы протекала полимеризация, необходимо чтобы энергетическая составляющая процесса была по абсолютной величине больше энтропийной: $|\Delta H| > |T \Delta S|$. Поскольку с ростом температуры вклад энтропийного члена возрастает, то при некоторой температуре $T_{в.пред.}$ вклад энтальпийного и энтропийного факторов выравниваются. При температурах более высоких, чем $T_{в.пред.}$ полимеризация становится невозможной. В этом случае говорят, что система характеризуется верхней предельной температурой полимеризации. В англоязычной литературе такой тип полимеризации получил обозначение C (от ceiling = потолок).

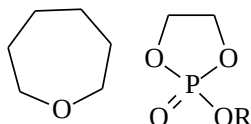
Таких реакций большинство, сюда относятся все разобранные выше примеры полимеризации виниловых и карбонильных соединений с раскрытием двойной связи, а также полимеризации с раскрытием напряженных циклов. Если тепловой эффект полимеризации велик ($Q > 50$ кДж/моль), то $T_{в.пред.}$ лежит намного выше обычных условий синтеза полимеров (табл. 1.6). Чем меньше теплота полимеризации, тем ниже $T_{в.пред.}$. Именно поэтому α -метилстирол можно запolyмеризовать с высоким выходом только при комнатной температуре или ниже.

Для карбонильных соединений, как уже отмечалось выше, теплота полимеризации еще меньше, чем у α -метилстирола. Из большого числа соединений данного класса в обычных условиях способны полимеризоваться только некоторые альдегиды (см. гл. 3 и 4).

Таблица 1.6. Параметры полимеризационно–деполимеризационного равновесия некоторых мономеров

Мономер	$-\Delta H^\circ$, кДж/моль	$[M]_{рав}$, моль/л (25 °C)	$T_{в.пред.}$, °C
винилацетат	88.0	1×10^{-9}	–
стирол	69.0	1×10^{-6}	310
ММА	57.0	1×10^{-3}	220
α -метилстирол	34.3	2.2	61

2. Известны процессы, для которых $\Delta H > 0$ и $\Delta S > 0$; это реакции с поглощением тепла, но термодинамически выгодные по энтропийным соображениям. Образование полимера в этих системах возможно только при температуре, выше некоторой критической, когда вклад энтропийного члена превышает вклад энтальпийного. Такая температура называется нижней предельной температурой полимеризации, в англоязычной литературе – тип F (от floor = пол). Эти системы весьма малочисленны, к ним можно отнести циклические соединения – серу и селен (S_8 и Se_8), а также оксепан и эфиры фосфорной кислоты:



Возрастание энтропии при полимеризации перечисленных циклов связана с увеличением вращательных степеней свободы молекул. $T_{н.пред.}$ для циклической серы составляет 159 °C (при $[M] = 3.9$ моль/л), для циклического селена соответствующий переход возможен при температурах выше 83°C.

Следует иметь в виду, что факт того, что полимеризация невозможна выше (класс C) или ниже (класс F) предельной температуры не означает, что полимер не может существовать выше или ниже этой температуры. Хотя полимер в этих условиях

термодинамически не устойчив, он в чистом виде может существовать и в неравновесном состоянии, т.к. для того чтобы запустить обратный процесс – деполимеризацию – необходимо наличие активных центров.

3. В случае $\Delta H_{\text{пм}} \leq 0$ и $\Delta S_{\text{пм}} > 0$, реакция термодинамически выгодна и по изменению энтропийного члена, и по изменению энтальпии. Полимеризация возможна во всем интервале температур (в англоязычной классификации тип A (all temperatures)). Этот класс процессов самый ограниченный. Сюда относят полимеризацию триоксана ($\Delta H = -4.6$ кДж/моль, $\Delta S_{\text{пм}} = 18$ Дж/К моль) и некоторых циклоацеталей, а также гексаметилциклотрисилоксана и октаметилциклотетрасилоксана.

4. Если же $\Delta H > 0$, а $\Delta S < 0$, то полимеризация не возможна ни при каких температурах (класс N (no polymerization)). Примером подобных систем можно назвать карбоновые кислоты, кетоны, которые не полимеризуются по C=O связи, а также 6-членные циклы (кроме триоксана и α -пиперидона, см. ниже).

Перечисленные выше примеры иллюстрирует рис 1.1, на котором показано, какой тип предельной температуры реализуется в зависимости от химического потенциала мономера и полимера.

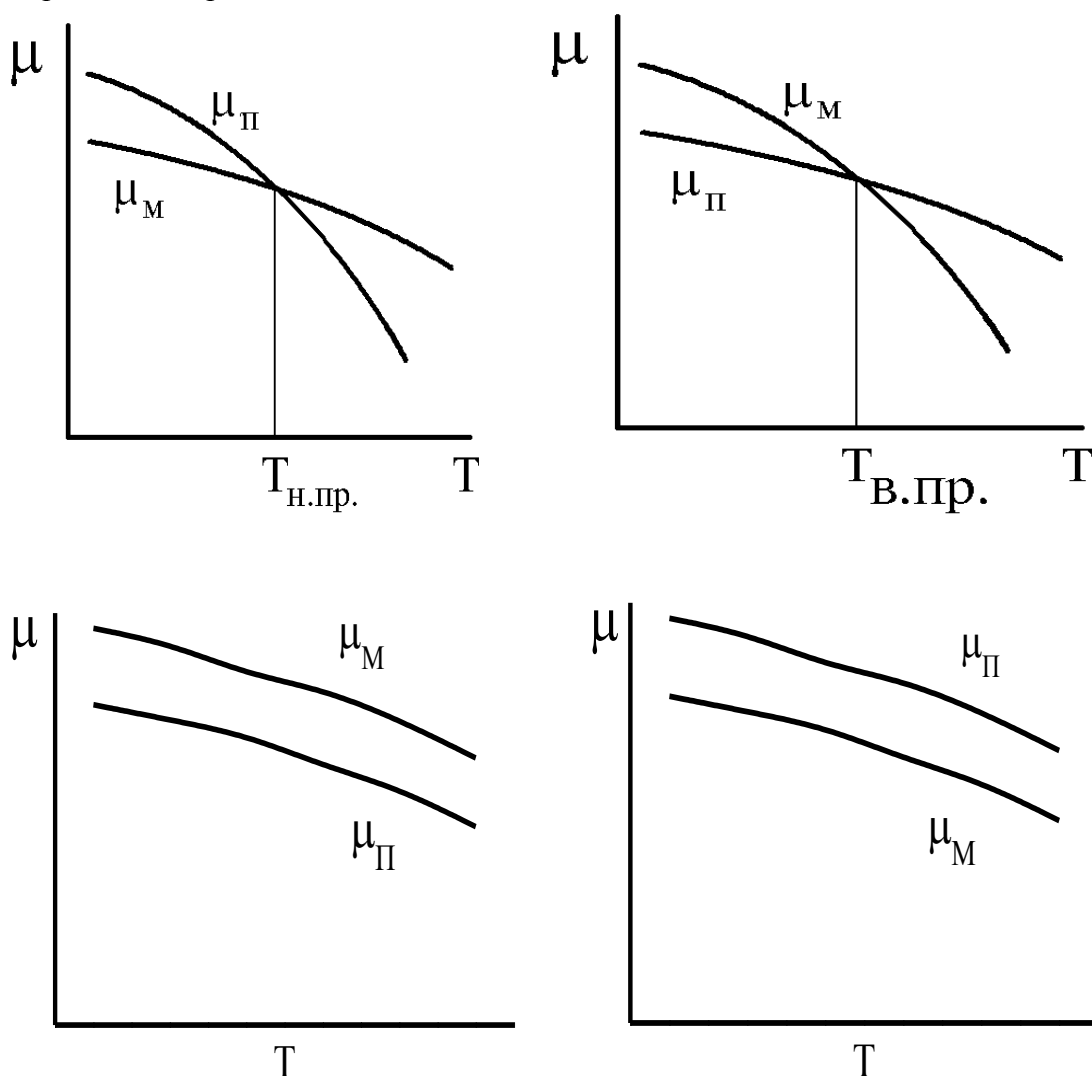


Рисунок 1.1. Тип F (а), С (б), А (в) и N (г) реализации предельных температур полимеризации

1.2.1. Факторы, влияющие на $T_{\text{пред}}$

Влияние давления

Полимеризация в конденсированной фазе обычно идет с уменьшением объема, например, для виниловых мономеров контракция ΔV (степень уменьшения объема при полном превращении мономера в полимер) составляет 10 – 25%. Поэтому справедливо выражение:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + p\Delta V = \Delta H + p\Delta V - T\Delta S$$

Согласно общим законам равновесных процессов (принцип Ле-Шателье) повышение давления для таких систем должно приводить к сдвигу равновесия в сторону полимера, т.е. к повышению $T_{\text{пред}}$.

Для количественного описания связи $T_{\text{пред}}$ и давления, используют подход, который описывает связь тех же переменных при фазовом переходе¹. Для этого известное уравнение Клапейрона – Клаузиуса:

$$dP/dT = \Delta H_{\text{фп}} / T\Delta V_{\text{фп}}$$

преобразуют в обратную зависимость

$$d(T_{\text{пр}})/dP = T_{\text{пред}} (\Delta V/\Delta H),$$

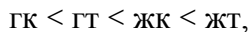
где ΔV – вышеупомянутая контракция при полимеризации.

Понять, насколько давление может изменить предельную температуру полимеризации, помогает следующий пример. Как уже упоминалось, полимеризация α -метилстирола имеет низкий тепловой эффект и ограничена "сверху" температурой 61° С. Она характеризуется контракцией $\Delta V = -14.1$ мл/моль и $\Delta H = -35$ кДж/моль. Чтобы повысить $T_{\text{пред}}$ на 80° С, надо поднять давление до 4500 атм, а на 110° С – до 6500 атм. Это означает, что давление – очень слабый рычаг в повышении предельной температуры полимеризации виниловых мономеров. Однако это – сильный рычаг при полимеризации альдегидов. Невозможная полимеризация высших альдегидов при нормальных условиях становится возможной при давлении 5 – 20 атм.

Влияние агрегатного состояния

Изменение агрегатного состояния в ходе полимеризации отражается как на энтропийном, так и на энтальпийном факторе.

Энтропия при полимеризации виниловых и карбонильных мономеров растет в ряду:

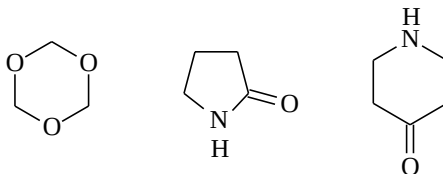


где символы г, т, ж, к – отражают газообразное, твердое не кристаллическое, жидкое и кристаллическое состояние; первый символ относится к мономеру, второй к полимеру.

Превращение мономерного газа в кристаллический полимер сопровождается максимальными энтропийными потерями, а жидкого мономера в аморфный полимер – минимальными. Для полимеризации олефинов указанный перепад энтропий довольно ощутим – около 100 Дж/моль·град.

В этом ряду возрастает и теплота полимеризации (соответственно экзотермичность падает). Например, для формальдегида ΔH полимеризации равна –61 и –31 кДж/моль при превращении газообразного мономера в кристаллический и жидкого – в аморфный. Для олефинов эта разница составляет 20 кДж/моль.

Для ненапряженных циклических мономеров различие в $\Delta G_{\text{жк}} < \Delta G_{\text{жт}}$ оказывается достаточным, чтобы ΔG полимеризации стало отрицательным. Именно эта особенность – кристаллизация образующихся полимеров – позволяет полимеризоваться ненапряженным циклам: триоксану, α -пирролидону и α -пиперидону.



¹ Здесь и далее мелким шрифтом приводится материал, не входящий в спецкурс, но представляющий интерес для любознательного читателя

Прочие 5-и 6-членные циклы, при полимеризации которых образуется аморфный полимер, не склонны к полимеризации в обычных условиях.

Комплексообразование с мономером

Еще один пример вовлечения в полимеризацию 6-членных циклов был открыт на нашей кафедре полвека назад. Полимеризация устойчивых 6-членных циклов пиридина и хинолина, в обычных условиях не идет. В ранних работах В.А. Кабанова, В.П. Зубова и А.А. Бердина была показана возможность полимеризации названных аминов в присутствии $ZnCl_2$, образующего комплексы с исходными мономерами, но высвобождающегося в ходе полимеризации. Причина понижения энергии Гиббса в данном случае – энтропийный выигрыш за счет выделения молекул комплексообразователя при полимеризации. В этих процессах ΔH составляет около -50 кДж/моль, а $\Delta S_{\text{пм}}$ равна -80 Дж/моль·град.

1.3. Методы определения ΔH° и ΔS° при полимеризации

Большинство прежних данных по теплотам полимеризации, приведенных в справочниках, получено по закону Гесса из теплот сгорания полимеров и мономеров. Если таковые отсутствуют, теплоту полимеризации обычно оценивают при помощи полуэмпирического расчета по методу групп.

В настоящее время тепловой эффект полимеризации все чаще измеряют прямым методом, проводя реакцию непосредственно в калориметре.

Определение энтропии полимеризации намного сложнее. Один из способов экспериментального определения энтропии полимеризации основан на применении третьего закона термодинамики и подробно описан в пособии [2] на примере полимеризации триоксана. Чтобы понять всю сложность эксперимента, и соответственно, низкую точность конечного результата, перечислим лишь стадии этого метода. Он включает определение 1) теплот сгорания мономера и 2) полимера; 3) энтропии газообразного триоксана; 4) энтропии кристаллического триоксана и 5) полимера; 6) теплоты сублимации мономера; 7) теплот плавления мономера и 8) полимера; 9) энтропии плавления мономера и 10) полимера; 11) теплоты испарения мономера и 12) энтропии испарения мономера. При этом каждый пункт, как правило, содержит несколько экспериментов, например третий – 4 опыта.

Простой и надежный метод, одновременного нахождения энтальпии и энтропии полимеризации (получивший название кинетического) основан на измерении остаточного содержания мономера в полимере. Для этого проводят полимеризацию мономера при различных температурах так, чтобы каждый раз устанавливалось равновесие. Затем строят температурную зависимость $\ln[M]_{\text{рав}}$ в координатах уравнения (1.1). Графически находят тангенс угла наклона ($\Delta H/R$) и отрезок ($-\Delta S/R$), отсекаемый прямой на оси ординат.

Чтобы повысить точность измерения энтальпии и энтропии полимеризации, обычно проводят две серии опытов: "снизу" – как описано выше, и "сверху", проводя деполимеризацию при различных температурах, и также определяя равновесную концентрацию мономера.

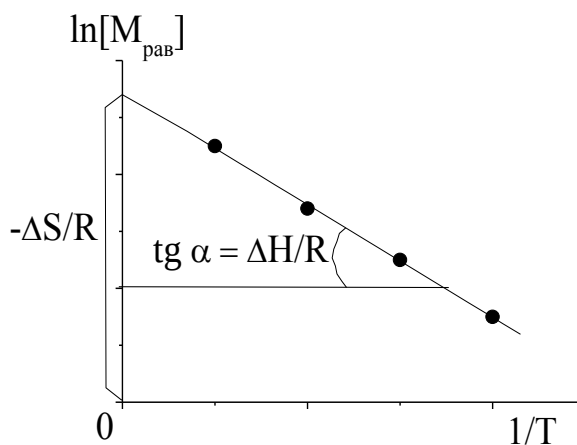


Рисунок 1.2. Определение теплоты и энтропии полимеризации (на примере 1,4-диоксан-2-она)

Литература к главе 1

1. Х. Савада. Термодинамика полимеризации. М.: «Химия», 1979, 312 С.
2. Комаров В.М., Бакеева И.В., Бырихин В.С., Прокопов Н.И. Термодинамика полимеризационных процессов. Учебное пособие 2008 г. www.mitht.ru/e-library
3. Реакционная способность, механизмы реакций и структура в химии полимеров, под ред. А. Дженкинса и А. Ледвиса. М. 1977, глава 16.
4. В.А.Никифоров, Е.А.Панкратов, Е.И.Лагусева, Н.Ю.Старовойтова. Химические процессы в производстве полимеров. Учебное пособие Тверь 2005, Глава 2. <http://window.edu.ru/resource/619/58619/files/tstu-tver26.pdf>

Глава 2. Радикальная полимеризация

Половину (по объему) всех производимых полимеров получают радикальной полимеризацией, и в ближайшие десятилетия вряд ли это соотношение существенно изменится.

Если говорить о преимуществах радикальной полимеризации², то необходимо отметить следующее.

– В первую очередь, универсальность. Ни один другой метод не позволяет получить такое разнообразие полимеров. Некоторые из них синтезируют исключительно методами радикальной полимеризации, среди них мега-тоннажные полиэтилен высокого давления (ПЭВД или ПЭНП) и поливинилхлорид (ПВХ). Этим же методом производят большинство сополимеров виниловых, винилиденовых, (мет)акриловых, стирольных и других рядов мономеров. Практически все полиэлектролиты также получают радикальной полимеризацией.

– Радикальная гомо- и сополимеризация отличаются простотой проведения и доступностью реагентов.

– Радикальную полимеризацию можно проводить в эмульсии, дисперсии и суспензии. Это обеспечивает ей технологическое будущее, как методу "зеленой" химии.

– Радикальная полимеризация наименее чувствительна к природе растворителя, инициатора, изменению других условий, наличию примесей.

– Только радикальная полимеризация может "похвалиться" наличием общих законов кинетики процесса и формирования ММР продуктов, а радикальная сополимеризация – к тому же и общих законов формирования состава и распределения звеньев в сополимере. Существуют справочники с табулированными значениями констант элементарных актов в радикальной гомополимеризации, а также констант сополимеризации, что позволяет легко подобрать оптимальные условия получения полимеров и сополимеров.

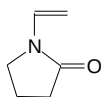
Все это обеспечивает радикальной полимеризации лидерство в лабораторных и промышленных процессах синтеза полимеров.

К недостаткам радикальной полимеризации стоит отнести:

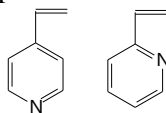
- отсутствие контроля молекулярно-массовых характеристик продуктов и стереоконтроля звеньев в полимерной цепи;
- широкое ММР полимеров, особенно на глубоких степенях превращения;
- отсутствие средств макромолекулярного дизайна;
- невозможность запolyмеризовать целые классы мономеров, например карбонильные, циклические, в том числе гетероциклические.

Рассмотрим круг мономеров, участвующих в радикальной гомо- и сополимеризации. Это прежде всего:

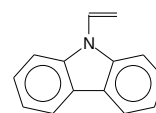
- 1) виниловые соединения общей формулы $\text{CH}_2=\text{CHX}$, где $\text{X} = \text{H}, \text{Ph}, \text{Ph-Y}, \text{Hal}, \text{COOH}, \text{COOR}, \text{OC(O)R}, \text{CN}, \text{COONH}_2, \text{COONR}_2$, а также винил-гетероциклы, среди которых наиболее известны



N-винилпирролидон,



винилпиридины,



N-винилкарбазол

- 2) дизамещенные или винилиденовые мономеры $\text{CH}_2=\text{CXY}$, где $\text{Y} = \text{X}$, или $\text{Y} \neq \text{X}$, в первую очередь – метакриловая кислота и ее производные (эфиры, амиды, нитрил);
- 3) фторированные алкены, прежде всего тетрафторэтилен;

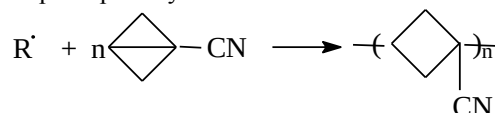
² В этом и последующих разделах III и IV мы не касаемся случаев контролируемой (живой/псевдоживой) радикальной и ионной полимеризации. Здесь речь будет идти только о "классическом" варианте радикальной полимеризации.

4) дивиниловые мономеры с сопряженными двойными связями: $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ бутадиен (дивинил), хлоропрен, изопрен.

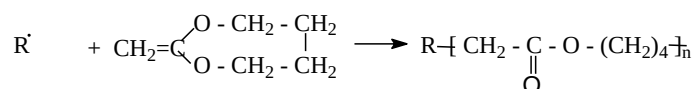
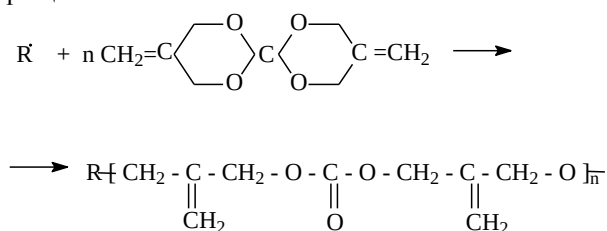
Кроме вышеупомянутых карбонильных и циклических мономеров по радикальному механизму не могут полимеризоваться α -олефины (пропилен, изобутилен и т.д.), простые виниловые эфиры, а также виниленовые мономеры общей формулы $\text{CHX}=\text{CHX}$, тризамещенные и тетразамещенные виниловые мономеры, кроме фторированных.

Обычные циклоалканы и гетероциклы, как уже отмечалось, заполимеризовать по радикальному механизму не удастся. Радикальная полимеризация цикло-мономеров возможна в двух исключительных случаях. Необходимо, чтобы цикл, а лучше бицикл, содержал

1) активирующую группу, например нитрильную



2) либо двойную связь при цикле:



Такие мономеры интересны тем, что их полимеризация идет не с уменьшением удельного объема, как у большинства других мономеров, а без изменения объема или с некоторым его увеличением, что может быть важно для ряда практических целей.

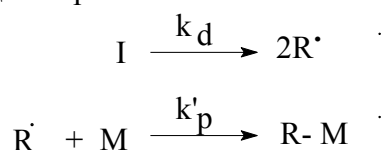
2.1. Реакции иницирования

Радикальная полимеризация – это цепная реакция, включающая ряд элементарных стадий: иницирование, рост цепи, передачу и обрыв цепи.

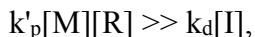
Рассмотрение этих стадий начнем с реакции иницирования. Радикальную полимеризацию в лабораторной и промышленной практике чаще всего запускают добавлением в реакционные системы специальных веществ – инициаторов.

2.1.1. Вещественное иницирование

Вещественные (термические) инициаторы полимеризации содержат лабильную связь, по которой они способны распадаться при повышенной температуре. Иницирование радикальной полимеризации при термическом распаде вещественных инициаторов идет в две стадии. На первой стадии реакции происходит гомолитический распад инициатора по лабильной связи на два одинаковых или различных радикала. На второй стадии каждый из радикалов инициатора присоединяет молекулу мономера и превращается в первичный радикал роста:



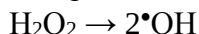
Обычно активность радикалов настолько велика, что второй акт происходит практически мгновенно по сравнению с первым. Выполняется неравенство



поэтому скорость радикального инициирования в подавляющем числе случаев определяется скоростью распада инициатора.

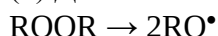
Типичные радикальные инициаторы – перекисные вещества, распадающиеся по связи O–O. Количество их огромно, перечислим их основные классы.

(а) Простейший представитель из перекисей – пероксид водорода, применяемый для инициирования полимеризации в водных растворах:



Он работает в интервале 60 – 80 °C

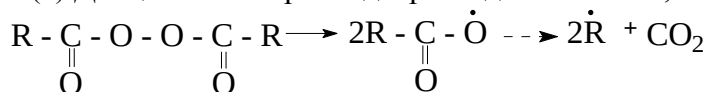
(б) Диалкильные пероксиды распадаются по следующей схеме



Они инициируют полимеризацию в интервале 100 – 150 °C. Наиболее часто используют пероксид кумола $PhC(Me)_2-O-O-C(Me)_2Ph$

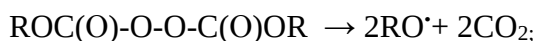
и пероксид *трет*-бутила $Me_3C-O-O-C(Me)_3$

(в) Диацильные пероксиды распадаются легче, чем диалкильные:



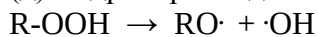
В среде мономера инициирующим радикалом обычно служит ацильный, а не алкильный. Правая реакция преимущественно происходит в отсутствие мономера. Самые известные инициаторы этого ряда – пероксиды бензоила и лаурила (60 – 80 °C).

(г) Перкарбонаты – еще более активный класс инициаторов:



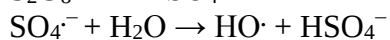
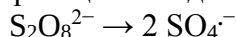
Их рабочий интервал температур инициирования 10 – 40°C, типичный инициатор – дициклогексилпероксидкарбонат (ЦПК), в котором R – циклогексильный заместитель; ЦПК распадается с заметными скоростями уже при комнатной температуре.

(д) Гидропероксиды – вещества, содержащие группу -OOH



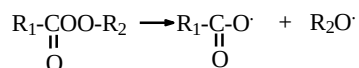
Типичные инициаторы радикальной полимеризации – гидропероксид кумола и гидропероксид *трет*-бутила. Диапазон их рабочих температур – самый высокий 130 – 200 °C.

(е) Персульфаты (калия или аммония) – основные инициаторы радикальной полимеризации в водных средах (50 – 70 °C)



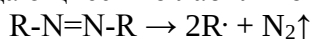
Механизм этой реакции до сих пор оспаривается. В пользу приведенного здесь говорит то, что образующийся полимер не содержит атомов серы.

(ж) Перэффиры распадаются по следующей схеме:

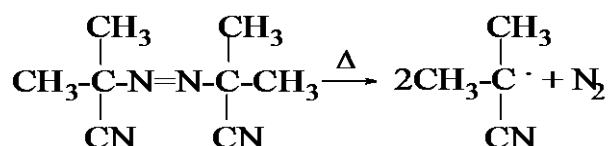


По строению и по температуре распада – это промежуточные соединения между ацильным и алкильным пероксидами; типичный пример – *трет*-бутилпербензоат

Следующая большая и не менее важная группа инициаторов – это азосоединения, распадающиеся по лабильной C–N связи с выделением азота.



Интервал рабочих температур азосоединений весьма широк от 50 до 200°C. К этой группе относится один из наиболее часто используемых в лабораторной практике инициаторов – 2,2'-азо-*бис*-изобутиронитрил (иначе: ДАК, АИБН, АДН, "порофор"),



который работает при 50 – 70°C.

Выбор инициатора осуществляют из сопоставления времени полураспада инициатора $\tau_{1/2}$ и времени полимеризации $t_{\text{пм}}$.

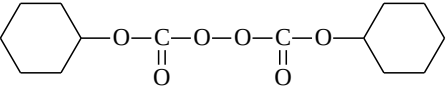
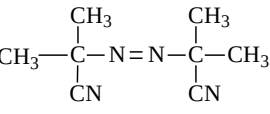
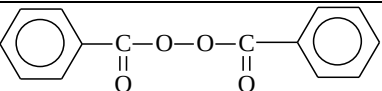
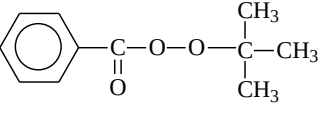
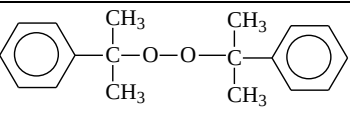
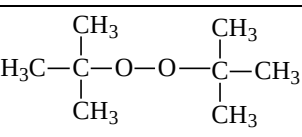
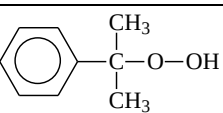
а) Если $\tau_{1/2} \ll t_{\text{пм}}$, то происходит быстрое "выгорание" инициатора и остановка реакции; при этом остается высокая остаточная концентрация мономера в продуктах реакции.

б) При $\tau_{1/2} \gg t_{\text{пм}}$ скорость инициирования мала, и соответственно мала скорость полимеризации.

Поэтому инициатор подбирают так, чтобы период его полураспада был сопоставим с продолжительностью полимеризации.

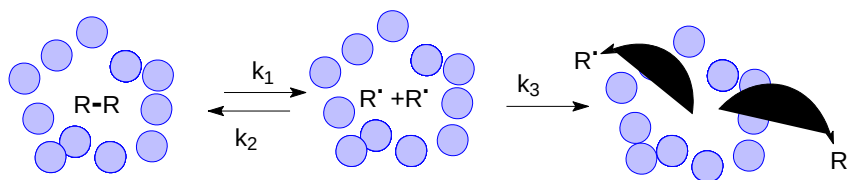
Сравнить активность инициаторов позволяет таблица 2.1.

Таблица 2.1. Инициаторы и температуры, при которых период полураспада инициатора составляет 10 ч

Инициатор	химическая формула	T, °C ($\tau_{1/2}=10$ ч)
Дициклогексилпероксидкарбонат (ЦПК)		40
Пероксид лаурила	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3$	61
АИБН (ДАК)		64
Пероксид бензоила		71
трет-бутилпероксибензоат		103
Пероксид кумила		112
Ди-трет-бутилпероксид		121
Гидропероксид кумила		159

Энергия активации радикального инициирования перекисными и азо-соединениями лежит в интервале 130 – 140 кДж/моль. что отвечает правилу возрастания скорости инициирования в 2 – 3 раза на каждые 10 градусов.

Скорость вещественного инициирования, как уже говорилось, определяется скоростью термического распада инициатора, однако она с ней не совпадает. Первая скорость всегда ниже второй. Это связано с так называемым эффектом клетки или эффектом Франка–Рабиновича. Под клеткой понимается окружение молекулы инициатора соседними молекулами мономера, растворителя, полимера.



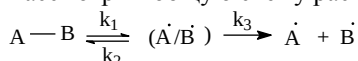
Эффект состоит в том, что не все радикалы, которые образуются при распаде инициатора, присоединяются к мономеру. Часть из них вступает в побочные реакции. Продуктами этих реакций могут быть исходная молекула инициатора, либо иные нерадикальные частицы, образующиеся за счет реакций диспропорционирования, изомеризации и т.п. Коэффициент, который связывает скорость распада инициатора и скорость инициирования w_i , называется эффективностью инициирования (f), показывающей долю радикалов инициатора, присоединяющихся к мономеру:

$$w_i = 2f k_d [I], \quad f \leq 1 \quad (2.1)$$

Эффективность инициирования зависит не только от природы инициатора, но и от природы мономера, для ДАК f растет в ряду

метилметакрилат < винилацетат < стирол < винилхлорид < акрилонитрил
от 0,6 до 1.

Рассмотрим общую схему распада инициатора в конденсированной фазе



где (A/B) – образовавшиеся при распаде, но еще не вышедшие из клетки, радикалы.

Из условия стационарности имеем:

$$\frac{d[(A/B)]}{dt} = k_1[A-B] - k_2[(A/B)] - k_3[(A/B)] = 0$$

Откуда

$$[(A/B)] = \frac{k_1[A-B]}{k_2 + k_3}$$

$$-\frac{d[A-B]}{dt} = k_3[(A/B)] = \frac{k_1 \cdot k_3}{k_2 + k_3} [A-B]$$

Если $k_3 \gg k_2$, то клеточного эффекта нет и скорость инициирования равна скорости распада инициатора

$$-\frac{d[A-B]}{dt} = k_1[A-B]$$

если наоборот, велика вероятность рекомбинации, т.е. $k_2 \gg k_3$, то

$$-\frac{d[A-B]}{dt} = k_1 \cdot \frac{k_3}{k_2} [A-B]$$

т.е. скорость инициирования тем ниже, чем меньше отношение k_3/k_2 .

2.1.2. Фотохимическое инициирование

В ряде случаев инициирование радикальной полимеризации проводят под действием различных видов облучения, чаще всего – УФ-света. Основных преимуществ фотоиницирования два.

а) Это безактивационный процесс ($E_a = 0$). Как известно, энергия поглощенного света зависит от длины волны и не зависит от температуры реакции. Следовательно, проводить фотохимическую полимеризацию можно и при весьма низких температурах.

б) Это безинерционный процесс с мгновенным запуском и прекращением реакции зарождения радикалов путем включения или выключения источника облучения.

Фотоиницирование бывает трех видов

- прямое фотоиницирование,
- инициирование при распаде фотоинициаторов,
- инициирование под действием фотосенсибилизаторов.

Прямое фотоиницирование подразумевает такой процесс, при котором радикалы зарождаются при непосредственном облучении мономера, т.е. при поглощении молекулой мономера кванта света. Такая реакция возможна для любого винилового мономера,

поскольку двойная связь поглощает в УФ-области. Именно поэтому не стоит хранить виниловые мономеры на свету (особенно на солнечном).

Скорость фотоинициирования описывается выражением:

$$w_i = \beta I_{\text{пог}},$$

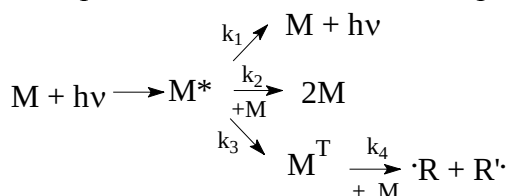
(где $I_{\text{пог}}$ – количество адсорбированных мономером квантов света в единице объема в единицу времени с размерностью моль/л·с, т.е. величина, пропорциональная интенсивности облучения; β – эффективность инициирования которая в данном случае совпадает с квантовым выходом реакции. Она зависит от длины падающей волны и от природы мономера (таблица 2.2).

Таблица 2.2. Эффективность фотоинициирования (квантовый выход)

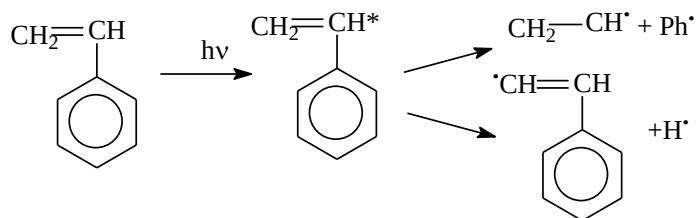
Мономер	Эффективность инициирования при $\lambda = 310$ нм	Эффективность инициирования при других λ
метилметакрилат	0.1	0.01 (260нм)
метилакрилат	0.1	
винилацетат	0.01	0.08 (365 нм) 10^{-4} - 10^{-5} (290-365 нм)
стирол	0.001	
изопрен	–	

Понять физический смысл квантового выхода позволяет следующая схема. При поглощении молекулой мономера кванта света, она переходит в возбужденное синглетное состояние M^* . У него есть вилка из трех возможностей:

- 1) спонтанно дезактивироваться с константой скорости k_1 ,
 - 2) передать энергию в виде тепла при столкновении с другой молекулой мономера с константой k_2 ,
 - 3) перейти в триплетное состояние M^T , т.е. бирадикал, с константой k_3 .
- Последний взаимодействует с очередной молекулой мономера с константой скорости k_4 , что приводит к возникновению первичных радикалов роста:



Например, для стирола фотоинициирование протекает с разрывом связи $CH-Ph$, или с отщеплением β -атома H от винильной группы:



Следует отметить, что мономер в триплетном состоянии менее стабилен, чем в возбужденном синглетном и живет на несколько порядков меньше ($k_3[M^*] \ll k_4[M^T][M]$), поэтому скорость фотоинициирования будет определяться скоростью третьей реакции

$$w_i = k_3[M^*]$$

Учитывая, что

$$I_{\text{пог}} = k_1[M^*] + k_2[M^*][M] + k_3[M^*]$$

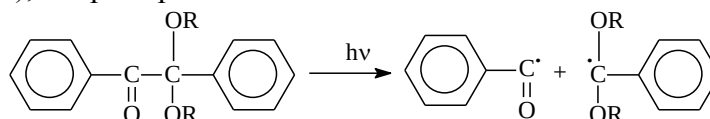
получаем

$$w_i = k_3[M^*] = \frac{k_3 I_{\text{пог}}}{k_1 + k_2[M] + k_3} \quad \text{или} \quad \beta = \frac{k_3}{k_1 + k_2[M] + k_3}$$

Отсюда следует неожиданный вывод, что квантовый выход обратно пропорционален концентрации мономера, что подтверждается экспериментом. Физический смысл этого феномена заключается в реакции деактивации возбужденных молекул на молекулах мономера.

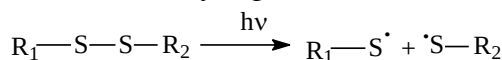
Чаще для проведения фотополимеризации используют не прямое инициирование, а с участием фотоинициаторов, распадающихся на радикалы под действием света. Эффективность инициирования молекулами фотоинициаторов гораздо выше, чем молекулами мономеров за счет наличия у первых хромофорных групп. К хорошим фотоинициаторам относятся азоинициаторы – ДАК, диазометан и др. ($\lambda = 365$ нм), напротив, Bz_2O_2 практически не используют в этом качестве.

К широко применяемым фотоинициаторам относятся бензоины (соединения общей формулы PhC(=O)R), например:

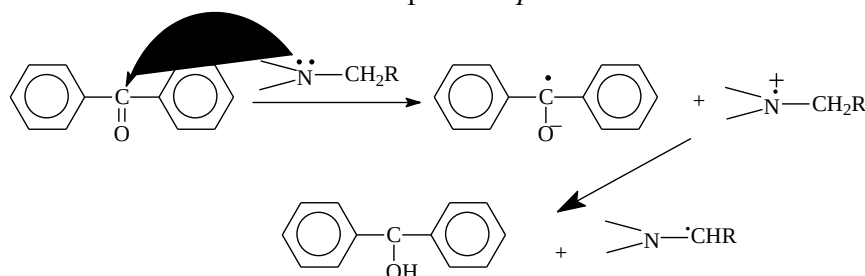


Квантовый выход у таких инициаторов близок к 1.

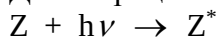
– ароматические дисульфиды



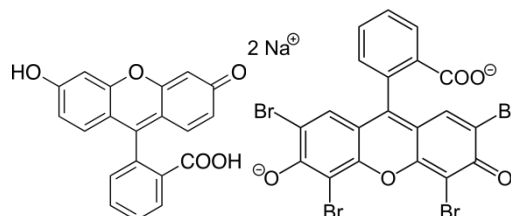
–двухкомпонентные системы бензофенон/*трет*-амин.



Наконец, существует еще один вид фотоиницирования – фотосенсибилизация. Фотосенсибилизатор Z, в отличие от фотоинициаторов, при поглощении кванта света сам не распадается, а обеспечивают перенос энергии кванта света на молекулу мономера. Далее процесс происходит так же, как в случае прямого фотоиницирования:



Типичные фотосенсибилизаторы – полиароматические красители, например флуоросцеин и эозин:



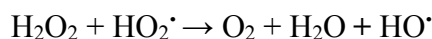
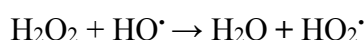
Их преимущества – в том, что можно использовать и видимую область облучения, в которой сами виниловые соединения не поглощают.

Фотоиницированная полимеризация в настоящее время активно используется в производстве полимерных стекол, в лакокрасочной технологии при отверждении ненасыщенных полиэфиров, в трехмерной печати, при светоотверждении зубных пломб.

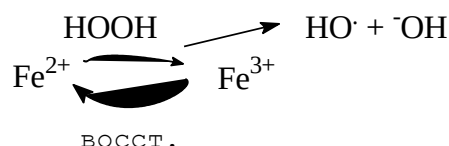
2.1.3. Окислительно-восстановительное инициирование

Второй способ осуществить низкотемпературное инициирование – использовать окислительно-восстановительные реакции с низкой энергией активации (50 – 80 кДж/моль), которые можно проводить при температурах $\leq 50^\circ\text{C}$.

Рассмотрим специфику этого типа инициирования на примере реактива Фентона – водного раствора пероксида водорода и сульфата двухвалентного железа. Его широко используют для инициирования полимеризации в водных средах. В отсутствие мономера идет следующая цепная редокс-реакция:

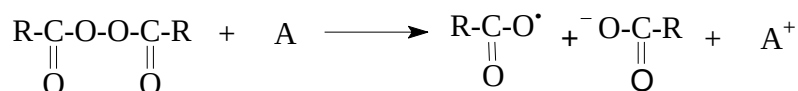


Введение мономера обрывает цепное окисление на первой стадии, так как активные гидроксильные радикалы присоединяются к молекулам мономера и инициируют полимеризацию. Однако образующиеся ионы Fe^{3+} приводят к ингибированию полимеризации, поэтому в реакционную среду вводят третий компонент – восстановитель для обратного перевода ионов Fe^{3+} в Fe^{2+} :



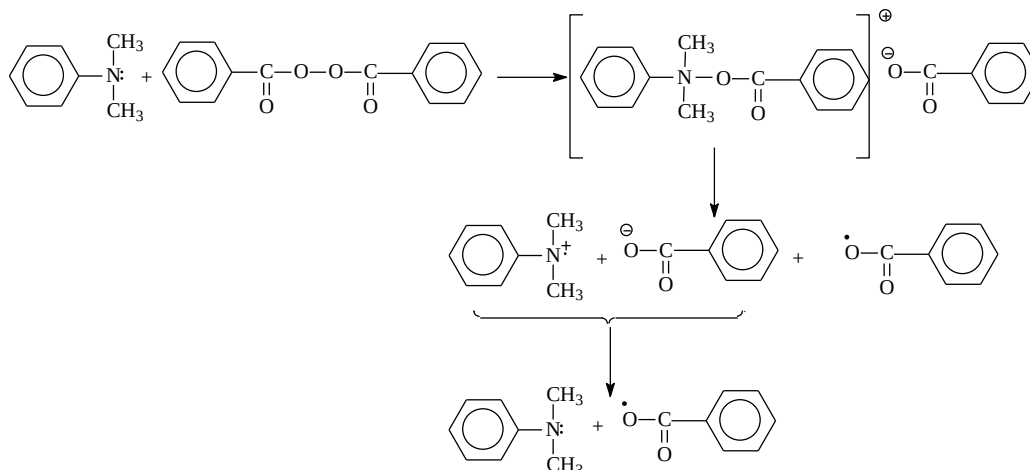
В качестве таких восстановителей можно использовать аскорбиновую, диоксималеиновую и т.п. кислоты, которые кроме восстановительной функции выполняют также нейтрализацию гидроксил-ионов.

Другой важный пример использования редокс-иницирования – индуцированный (каталитический) распад перекисей. Скорость распада пероксидов и гидропероксидов заметно увеличивается при добавлении некоторых восстановителей. Этот прием широко используется в лабораторной и промышленной практике при осуществлении радикальной полимеризации для увеличения скорости инициирования или снижения температуры реакции. В общем виде реакцию с восстановителем А можно записать в виде:



Чаще всего в качестве восстановителя используют соли металлов переменной валентности (Fe^{2+} , Cu^+ , Ti^{3+} и др.), либо органические восстановители – амины.

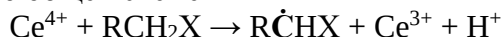
Наиболее известен каталитический распад пероксида бензоила под действием диметиланилина:



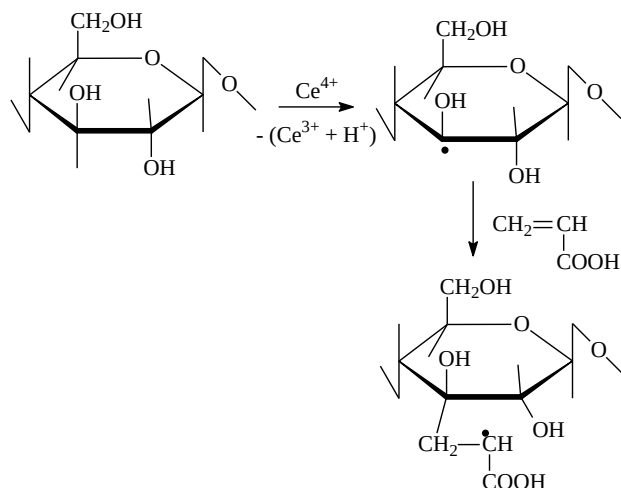
Персульфатные инициаторы тоже чаще используют в паре с восстановителями – тиосульфатами (сульфитами, метабисульфитами, дитионатами и др.):



Широкое применение для инициирования радикальной полимеризации в водных средах находят бинарные системы на основе солей Ce^{4+} . Ионы церия окисляют большое количество органических соединений – спиртов, альдегидов, гликолей, аминов. Реакция идет по общей схеме



Практическое значение имеет редокс-иницирование с участием Ce^{4+} привитой полимеризации на целлюлозу, хитин и другие полисахариды с целью получить водорастворимые полимеры. В качестве примера изображена прививка полиакриловой кислоты на целлюлозу



2.1.4. Радиационное инициирование

К безинерционным видам инициирования относится ионизирующее облучение. Оно включает различные виды электромагнитного – γ -кванты, рентгеновские лучи, а также корпускулярного излучения – электроны, позитроны, нейтроны, α -частицы, т.е. все виды излучения, которые характеризуется более высокими энергиями, чем ультрафиолетовое.

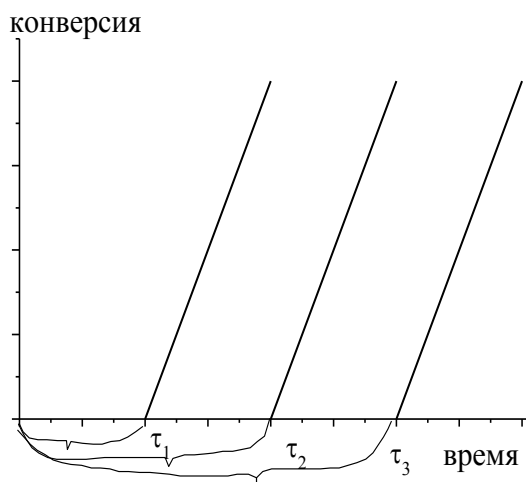
Механизм этого инициирования далеко не всегда радикальный; он будет подробно рассмотрен в разделе “Катионная полимеризация”.

2.1.5. Экспериментальные методы определения скорости инициирования

В измерении скорости инициирования полимеризации (не обязательно радикальной) чаще всего используют метод ингибирования. В своей основе этот метод очень прост и универсален, дает наиболее точные и достоверные данные.

Для этого проводят полимеризацию, добавляя сильные ингибиторы в различной концентрации. Пока в системе есть ингибитор, все образующиеся радикалы будут захватываться ингибитором, и полимеризация идти не будет. Процесс полимеризации начнется только после полного расхода ингибитора. Время от начала реакции до начала полимеризации называют индукционным периодом τ . Измеряя продолжительность τ в зависимости от концентрации ингибитора $[\text{Ing}]$ (рис. 2.1), рассчитывают скорость инициирования w_i по простой формуле:

$$[\text{Ing}] = w_i \tau$$



$$[\text{Ing}]_1 < [\text{Ing}]_2 < [\text{Ing}]_3$$

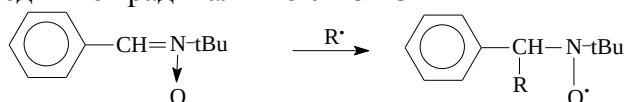
$$\tau_1 < \tau_2 < \tau_3$$

Рисунок 2.1. Определение скорости иницирования методом ингибирования

Определить скорость иницирования можно было бы напрямую, измеряя скорость зарождения радикалов в полимеризате. Однако время жизни активных радикалов слишком мало, чтобы их можно было зафиксировать инструментальными методами.

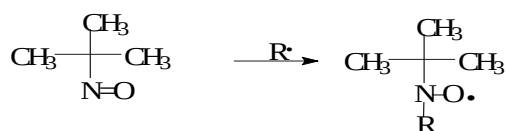
Решить эту проблему можно методом спиновых ловушек. Спиновыми ловушками называют вещества, которые захватывают активные короткоживущие радикалы, превращаясь в стабильные радикалы, время жизни которых неограничено и концентрацию которых можно измерить с помощью метода ЭПР спектроскопии. Наиболее распространенные классы спиновых ловушек – нитроны и нитрозо-соединения.

Нитроны присоединяют радикалы по связи $\text{CH}=\text{N}$



фенил-*трет*-бутилнитрон

Нитрозо-соединения – по связи $\text{N}=\text{O}$



2-метил-2-нитрозопропан

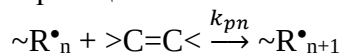
В обоих случаях образуются стабильные нитроксильные радикалы. Измеряя скорость накопления нитроксильных радикалов при распаде инициатора в присутствии спиновой ловушки, находят скорость иницирования.

Эффективность иницирования определяют, измеряя скорость распада инициатора обычными методами органической аналитической химии (например, ЯМР спектроскопия) и сопоставляя ее со скоростью иницирования. Эту величину можно найти также, сравнивая количество распавшихся молекул инициатора и количество осколков инициатора, вошедших в состав макромолекул.

2.2. Рост цепи при радикальной полимеризации

Элементарная стадия роста цепи осуществляется путем последовательного, многократного присоединения молекул мономера к активным центрам, ведущим реакцию.

Важно, что именно эта стадия ответственна за превращение мономера в полимер, именно ее скорость и есть скорость полимеризации:



Согласно принципу Флори, константы скорости роста для последовательных актов не зависят от длины цепи, или:

$$k_{p1} = k_{p2} = \dots k_{pn} = k_p,$$

С учетом последнего замечания можно записать

$$w_p = \sum_{i=1}^{\infty} k_{pi} [M] [R_i^\bullet] = k_p [M] [R^\bullet]$$

В большинстве жидкофазных процессов на k_p не влияют диффузионные факторы, поскольку реакция находится в кинетической области, и зависит в первую очередь от природы мономера и условий реакции.

2.2.1. Теория идеальной реакционной способности (ТИР)

Эта теория было разработана с целью связать реакционную способность мономеров, точнее значение константы скорости роста, с тепловым эффектом полимеризации. Иными словами, связать кинетику полимеризации с термодинамическим состоянием мономеров и радикалов роста.

Давно было замечено, что чем больше тепловой эффект химической реакции, тем выше ее скорость. Для установления этой взаимосвязи в ТИР использовали два хорошо известных соотношения: уравнение Аррениуса и уравнение Поляни-Семенова (Поляни-Эванса-Семенова). Первое из них

$$k_p = B \exp(-E_a/RT)$$

связывает константу скорости реакции с ее энергией активации E_a и температурой эксперимента. Второе – энергию активации реакции с ее тепловым Q .

$$E_a = A - \alpha Q \quad (2.1),$$

Поляни нашел эмпирически это уравнение для радикальных реакций, Эванс и Семенов обобщили его и для других процессов.

В уравнении (2.1) A и α – эмпирические коэффициенты, являющиеся константами в ряду однотипных реакций. Так, для реакций радикального присоединения $A = 48$ кДж/моль, $\alpha = 0.25$ для любых радикальных экзотермических реакций, а для эндотермических реакций 0.75 (т.е. $1 - \alpha_{экз}$).

1) Описание реакции роста цепи в рамках ТИР, удобнее начать с простейшей модельной реакции присоединения метильного радикала к молекуле этилена с получением пропильного радикала:



Определим значение E_a и Q через энергию связей и энергию сопряжения электронов λ :

$$Q = 2E_{C-C} - E_{C=C} + \lambda_{CH_3-CH_2-CH_2} - \lambda_{CH_2=CH_2} - \lambda_{CH_3} \cong 2E_{C-C} - E_{C=C} = Q_0$$

Поскольку энергия сопряжения электронов во всех трех частицах предельно мала, получаем тепловой эффект реакции $Q_0 = 93$ кДж/моль. Экспериментальная величина теплоты полимеризации этилена 94-96 кДж/моль практически совпадает с данным предсказанием. Из величины Q_0 можно найти энергию активации реакции

$$E_a = A - \alpha Q_0 = E_{a0} = 25 \text{ кДж/моль} \quad (2.2)$$

Графической иллюстрацией ТИР служит диаграмма 2.2. Кривая R+M отражает отталкивание электронных облаков невзаимодействующих частиц – радикала и мономера. Кривая R – потенциальная кривая свободного радикала

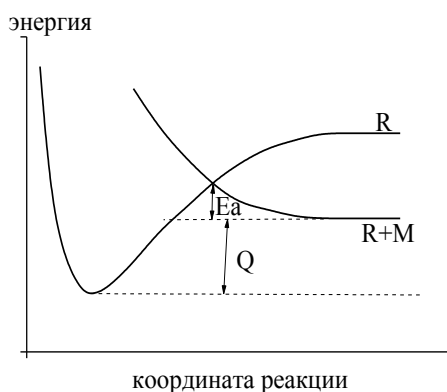
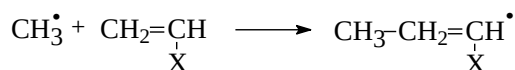


Рисунок 2.2. Энергетическая диаграмма реакции присоединения радикала к мономеру

2) Введем заместитель X в молекулу мономера, и определим, как изменятся Q и E_a , и соответственно, константа роста этой реакции в предположении, что введенный заместитель X изменяет только энергию сопряжения в мономере и в получающемся радикале:



В этом случае в выражении для теплового эффекта появятся два дополнительных слагаемых – энергия сопряжения электронов в мономере λ_M и в получающемся радикале λ_R :

$$Q^{(2)} = Q_0 + \lambda_R - \lambda_M$$

Поскольку $\lambda_R > \lambda_M$ (например, для стирола эти величины равны соответственно ~17 и ~85 кДж/моль), то можно записать:

$$Q^{(2)} \cong Q_0 + \lambda_R$$

В результате, тепловой эффект увеличится на величину λ_R , а энергия активации соответственно понизится на величину $\alpha\lambda_R$:

$$E_a^{(2)} = E_{a0} - \alpha\lambda_R$$

и k_p соответственно возрастет в $\exp(-\alpha\lambda_R)$ раз. Таким образом, заместитель активирует двойную связь в мономере, и тем больше, чем больше энергия сопряжения его электронов с двойной связью (табл. 2.3).

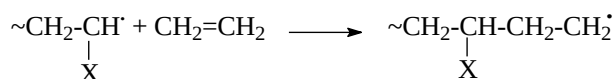
Таблица 2.3. Влияние заместителя на теплоту присоединения метильного радикала к виниловому мономеру с заместителем X

Мономер	этилен	ММА	винилхлорид	акрилонитрил	стирол
X	H	C(O)OCH ₃	Cl	CN	Ph
Q, кДж/моль	96	102	104	130	143
ΔD^*	0	23	24	34	58

* ΔD – разность энергий связей C–H в этилене и C–X в мономере.

Отсюда следует важный вывод: в ряду реакций присоединения одного и того же радикала к различным мономерам константа скорости тем выше, чем больше энергия сопряжения в этом мономере и в получающемся радикале. Иными словами, мономер тем активнее, чем выше в нем энергия сопряжения электронов заместителя с двойной связью.

3) Теперь рассмотрим влияние заместителя в радикале, атакующем этилен, на параметры реакции Q и E_a



Применяя тот же ход рассуждений, что и в предыдущем примере, получаем, что

$$Q^{(3)} = Q_0 + \lambda_{\sim\text{CH}_2} - \lambda_{\text{M}} - \lambda_{\text{R}} \cong Q_0 - \lambda_{\text{R}}$$

$$E_{\text{a}}^{(3)} = E_{\text{a}0} + \alpha\lambda_{\text{R}}$$

заместитель в радикале снижает теплоту присоединения к мономеру (таблица 2.4), повышает энергию активации на величину $\alpha\lambda_{\text{R}}$, и уменьшает k_p в $\exp(\alpha\lambda_{\text{R}})$ раз.

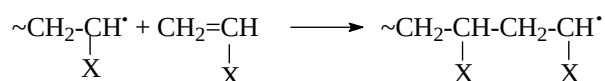
Таблица 2.4. Влияние заместителя в радикале на теплоту его присоединения к этилену

радикал	H	CH ₃	Me ₂ CH	Cl	PhCH
Q, кДж/моль	150	96	92	82	63

Это означает, что константа скорости присоединения ряда однотипных радикалов, содержащих заместители, к одному и тому же мономеру тем выше, чем меньше энергия сопряжения соответствующих заместителей в исходном радикале. Иными словами, радикал тем активнее, чем ниже в нем энергия сопряжения электронов заместителя с двойной связью.

Полученные закономерности представляют собой так называемое **правило антибатности**: чем выше активность мономера, тем ниже активность соответствующего радикала, и наоборот.

4) Наконец, переходя к реальной реакции роста цепи,



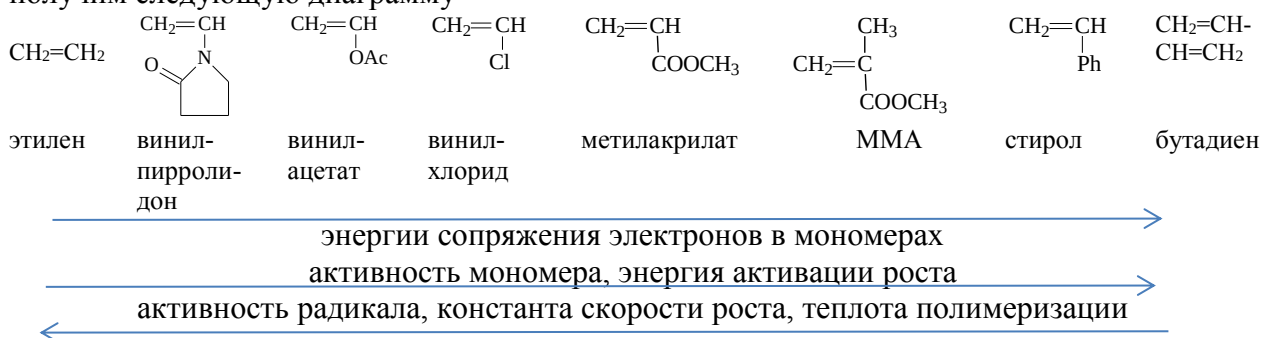
т.е. к случаю наличия заместителя и в мономере, и в радикале, получаем,

$$Q^{(4)} = Q_0 + \lambda_{\text{R}} - \lambda_{\text{M}} - \lambda_{\text{R}} \cong Q_0 - \lambda_{\text{M}}$$

$$E_{\text{a}}^{(4)} = E_{\text{a}0} + \alpha\lambda_{\text{M}}$$

что наличие заместителя способствует повышению энергии активации и соответственно – снижению k_p по сравнению со стандартной реакцией (2.2). Причем чем выше сопряжение электронов заместителя с двойной связью, тем больше этот эффект. Совокупность полученных выводов (1) – (4) и составляет основу теории идеальной реакционной способности, согласно которой Q и E_{a} определяются лишь энергиями сопряжения электронов в мономере и образующемся радикале.

Итак, если мы имеем ряд мономеров с различными заместителями X, и расположим их в порядке увеличения энергии сопряжения электронов в мономере и радикале, то получим следующую диаграмму



Важно запомнить, что скорость роста цепи и в целом радикальной полимеризации виниловых мономеров изменяется симбатно с активностью их радикалов.

Так предсказывает теория идеальной реакционной способности. Эксперимент показывает ту же тенденцию (таблица 2.5), хотя легко заметить некоторые расхождения. Ряд активности мономеров несколько отличается от описанного выше. Эти расхождения можно объяснить влиянием двух факторов – полярного и стерического.

Таблица 2.5. Экспериментальные значения параметров уравнения Аррениуса для скорости роста некоторых мономеров в радикальной полимеризации

Мономер	E_a , кДж/моль	k_p , 10^3 л/моль (60°C)
1,3-бутадиен	24.3	0.100
стирол	26.0	0.165
2-винилпиридин	33.0	0.186
этилен	18.4	0.242
ММА	26.4	0.515
акрилонитрил	16.2	1.96
метилакрилат	29.7	2.09
винилацетат	18.0	2.30
тетрафторэтилен	17.4	9.10 (83°)
винилхлорид	16.0	11.0 (50°)

2.2.2. Полярные и стерические эффекты в реакциях роста цепи

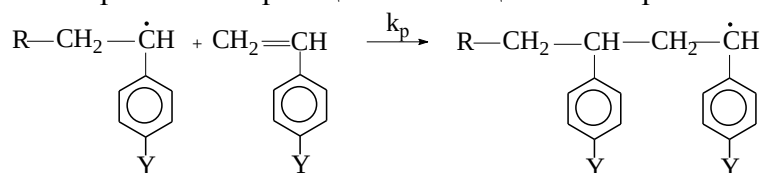
1) Полярный эффект

Введение в мономер гетероатомов (N, O, S, Hal), являющихся более электроотрицательными, чем атомы C и H, вызывает смещение σ -связей в сторону гетероатомов (индуктивный эффект), электронные пары p-электронов гетероатомов также вносят изменение в распределение электронной плотности мономеров и их радикалов, что приводит к мезомерному эффекту. Действие этих факторов проявляется одновременно, они приводят к отклонению от теории идеальной реакционной способности.

Для оценки влияния полярного заместителя на константу скорости химической реакции используют ряд эмпирических подходов. Среди них наиболее известно уравнение Гаммета :

$$\lg k - \lg k_0 = \rho\sigma$$

Это уравнение изначально было предложено для расчета изменения кинетических констант или констант равновесия для реакций, протекающих в ароматических соединениях при введении заместителя X в *орто*-, *мета*- или *пара*-положение бензольного кольца, например – диссоциации *пара*-бензойных кислот. В этой формуле k_0 – значение константы в отсутствие заместителя ($X=H$), ρ – постоянная для данной реакции, σ – постоянная данного заместителя X, характеризующая его индуктивный эффект. Если заместитель электронодонорный, значение σ отрицательное, если акцепторный – положительное. В качестве примера влияния полярности заместителя на константу роста рассмотрим полимеризацию п-замещенных стиролов.



Как видно из таблицы 2.6, введение электроноакцепторных заместителей (для которых параметр $\sigma > 0$) в бензольное кольцо мономера, увеличивает константу роста на 1/3, а электронодонорных – настолько же уменьшает.

Таблица 2.6. Сопоставление константы роста в радикальной полимеризации п-замещенных стиролов с параметром Гаммета σ заместителя

заместитель Y	σ	k_p , л/моль с (40° C)
—	0	160
OMe	−0.29	94
Me	−0.16	112
F	0.05	160
Cl	0.22	200
Br	0.23	210

Наиболее значимый вклад полярного фактора наблюдается в галоген-замещенных мономерах. Сильное электростатическое отталкивание π -орбиталей двойной связи и р-орбиталей галогена приводит к облегчению раскрытия двойной связи и как результат – к снижению энергии активации и повышению константы роста. Это же является причиной anomalно высокой теплоты полимеризации галогенированных олефинов (см. гл. 1).

2) Стерические напряжения

Формально учесть этот фактор можно и в рамках ТИР, вычтя энергетические потери ($U_{стер}$), которые возникают в конечном продукте из-за стерических напряжений в цепи

$$Q = Q_0 - \lambda_M - U_{стер}; \quad E_a = E_{a0} + \alpha(\lambda_M + U_{стер})$$

Эти энергетические потери приводят к тому, что в одностипных парах виниловый–винилиденный мономер (метилакрилат – ММА, акриловая кислота – метакриловая кислота) второй всегда имеет тепловой эффект полимеризации, следовательно, скорость роста цепи ниже, чем первый (табл. 2.7).

Таблица 2.7. Сравнение константы роста в радикальной полимеризации акриловых и метакриловых эфиров

Мономер	формула	k_p , л/моль·с, (60° C)
метилакрилат	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\ \\ \text{COOCH}_3 \end{array}$	2100
ММА	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2=\text{C} \\ \\ \text{COOCH}_3 \end{array}$	515
метил-2-этилакрилат	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_2=\text{C} \\ \\ \text{COOCH}_3 \end{array}$	8.6

Значение констант роста в радикальной полимеризации различных хлорированных этиленов позволяет сравнить вклад полярного и стерического факторов (табл. 2.8). С точки зрения активирующего влияния электроотрицательных заместителей первый мономер должен полимеризоваться хуже, чем остальные, причем второй – четвертый изомеры должны быть примерно одинаково активны. На самом деле, в силу стерических ограничений винилиденхлорид имеет константу роста в 300 раз ниже, чем винилхлорид, а два последних мономера вообще не полимеризуются. Следовательно, роль стерического фактора в радикальной полимеризации – преобладающая.

Таблица 2.8. Значения константы скорости роста в радикальной полимеризации хлорированных этиленов

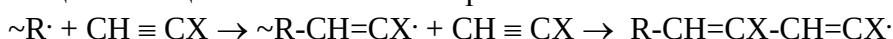
мономер	Формула	k_p , л/моль·с (25°C)
винилхлорид	$\text{>C=C}\begin{smallmatrix} \diagup \\ \text{Cl} \end{smallmatrix}$	3000
винилиденхлорид	$\text{>C}=\text{C}\begin{smallmatrix} \diagup \text{Cl} \\ \diagdown \text{Cl} \end{smallmatrix}$	9
цис-1,2-дихлорэтилен	$\begin{smallmatrix} \diagup \text{C} \\ \text{Cl} \end{smallmatrix}=\begin{smallmatrix} \diagdown \text{C} \\ \text{Cl} \end{smallmatrix}$	0
транс-1,2-дихлорэтилен	$\begin{smallmatrix} \diagup \text{C} \\ \text{Cl} \end{smallmatrix}=\begin{smallmatrix} \diagup \text{C} \\ \text{Cl} \end{smallmatrix}$	0

2.3. Обрыв цепи в радикальной полимеризации

Обрыв цепи – стадия необратимой гибели реакционных центров. Чаще всего, это химическая реакция, но иногда возможна гибель за счет физических процессов, например, застревание или окклюдование макрорадикалов при полимеризации в гетерогенных условиях или на глубоких стадиях превращения в высоковязких средах.

Химический обрыв при радикальной полимеризации обычно протекает за счет бимолекулярного взаимодействия двух растущих цепей. Однако в некоторых случаях возможен и мономолекулярный обрыв цепи:

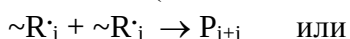
- на первичных радикалах при высокой скорости инициирования,
- за счет образования полисопряженных связей, например при полимеризации монозамещенных ацетиленовых мономеров:



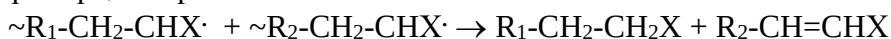
(незамещенный ацетилен не полимеризуется, а тримеризуется с образованием бензола). Упомянутый выше физический обрыв – также мономолекулярная реакция. Все это можно назвать "исключением из общего правила".

В подавляющем большинстве реакций радикальной полимеризации обрыв – бимолекулярный при взаимодействии двух макрорадикалов. Он осуществляется путем:

а) рекомбинации (основной тип обрыва)



б) диспропорционирования.



В первом случае из двух радикалов роста формируется одна макромолекула, во втором – две. Первый тип обрыва – безактивационный, второй имеет низкую, но ненулевую энергию активации (8 – 15 кДж/моль). В обоих случаях скорость обрыва цепи будет выражаться уравнением:

$$w_o = k_o [R_n]^2$$

в котором концентрация радикалов роста входит в квадрате. Поэтому бимолекулярный обрыв чаще называют квадратичным.

Реакции обрыва обоих типов происходят практически равновероятно для радикалов произвольной длины i и j . В этом заключается основная причина большой полидисперсности полимера.

Диспропорционирование макрорадикалов происходит путем отрыва подвижного атома водорода (намного реже – группы), при этом на конце одной цепи возникает двойная связь, а на конце другой – предельная. Такой механизм обрыва реализуется в двух случаях:

- при наличии стерических препятствий к рекомбинации, например, при полимеризации ММА;
- при взаимодействии высокоактивных радикалов (например, винилацетата, винилхлорида) легко преодолевающих энергетический барьер реакции.

Как на практике определить, по какому пути идет бимолекулярный обрыв?

Самый надежный способ – с использованием меченых (третичной или C^{14} меткой) инициаторов. Если в продукте полимеризации в среднем на одну макромолекулу приходится один фрагмент инициатора, то обрыв растущих цепей происходит путем диспропорционирования, если – два, то реакция обрыва протекает по рекомбинационному механизму. У этого метода есть ограничение – необходимость точно знать эффективность инициирования. Другой способ определения вклада рекомбинации в суммарную скорость обрыва, основан на анализе числа концевых $C=C$ связей в макромолекулах, например методом ЯМР. Он также имеет ограничение – по степени полимеризации, так как содержание концевых групп в высокомолекулярном полимере находится за пределами чувствительности спектральных приборов. Есть еще один косвенный метод определения типа обрыва из анализа полидисперсности образующегося полимера, он будет рассмотрен ниже.

Поскольку диспропорционирование, в отличие от рекомбинации, характеризуется ненулевой энергией активации, с ростом температуры его вклад в реакцию обрыва повышается. Графически это хорошо видно на примере полимеризации ММА (рис. 2.3).

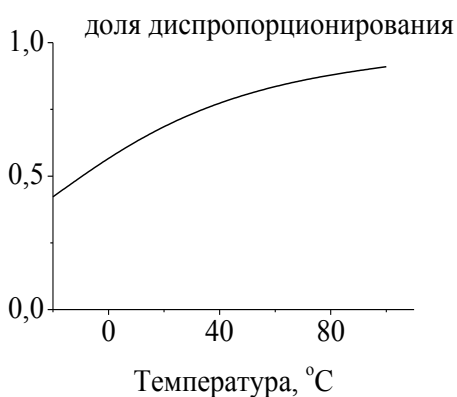


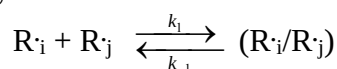
Рисунок 2.3. Доля радикалов роста ММА, обрывающихся путем диспропорционирования

2.3.1. Диффузионный механизм обрыва цепи

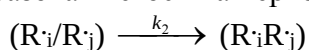
Мы рассмотрели химический механизм взаимодействия двух радикалов, рассмотрим теперь физическую составляющую этого процесса.

Прежде чем активные центры вступят в химическую реакцию, необходимо чтобы обрывающиеся клубки сблизилась, и их растущие концы нашли друг друга. Эти диффузионные процессы протекают во времени параллельно. Но для наглядности обычно обрыв рассматривают как последовательную реакцию, состоящую из 3 стадий:

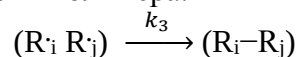
Первая – диффузия макромолекул целиком, т.е. трансляционное перемещение 2 клубков с образованием объединенного клубка:



Вторая стадия – диффузия концов макромолекул в клубке или сближение активных концов до положения, в котором активные центры растущих клубков способны взаимодействовать между собой. Этот процесс определяется сегментальной подвижностью внутри клубка, образовавшегося на первом этапе:



Третья стадия – непосредственное химическое взаимодействие сблизившихся концов с образованием мертвой цепи полимера:



Поскольку величина k_3 для реакции радикалов обычно велика, то лимитирующими стадиями могут быть либо трансляционная диффузия макромолекул как целого, либо сегментальная диффузия внутри клубка. В предположении принципа стационарности по объединённым клубкам и с учетом того, что $k_3 \gg k_2$, несложно показать, что

$$k_0 = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2}$$

Если лимитирующая стадия – трансляционная подвижность, то $k_{-1} \ll k_2$, и k_0 совпадает с k_1 . Если лимитирующая стадия – сегментальная подвижность, то k_0 – сложная

функция, $k_{-1} \gg k_2$, и $k_0 = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}}$

Чтобы ответить на вопрос, что вносит основной вклад в константу обрыва – поступательная или сегментальная диффузия, оценим трансляционную составляющую константы обрыва по формуле Смолуховского, которая связывает число столкновений частиц в жидкой фазе с коэффициентом диффузии D и расстоянием r между центрами частиц при столкновении

$$k_1 = 4\pi N_A D r,$$

Расчет дает величину $k_1 \approx 10^{9-10}$ л/моль·с. В реальных же системах константа обрыва на два-три порядка меньше (табл. 2.9). Это означает, что скорость обрыва определяется не трансляционной подвижностью макрорадикалов, которая в невязких условиях достаточно высока, а сегментальной.

Таблица 2.9. Константа бимолекулярного обрыва цепи при радикальной полимеризации виниловых мономеров

Мономер	$k_0 \cdot 10^{-7}$ л/моль·с
винилхлорид	210
этилен	50
акрилонитрил	8
метилакрилат	7
винилацетат	5
ММА	3
стирол	1

Следующий пример служит хорошей иллюстрацией этого факта. Как изменится константа обрыва при переходе от хорошего растворителя к плохому? Если она определяется трансляционной диффузией – то возрастет, так как в плохом растворителе клубки поджаты и их трансляционная подвижность выше. Если сегментальной – то уменьшится, поскольку в поджатых клубках сегментальная подвижность ограничена. В эксперименте наблюдается снижение k_0 .

2.3.2. Влияние различных факторов на константу обрыва

В числе наиболее значимых факторов, влияющих на величину константы обрыва, следует выделить вязкость среды и степень полимеризации макрорадикала. Поскольку коэффициент диффузии обратно пропорционален вязкости, должно выполняться правило $k_0 \eta = \text{const}$.

В работах нашей кафедры (Королев Б.А., Лачинов М.Б.) было показано, что для полимеризации ММА это действительно так. Однако для высших алкилметакрилатов эта зависимость менее выражена, и $k_0 \sim \eta^{-n}$, где $n < 1$. В гомологическом ряду алкилметакрилатов по причине возрастания вязкости мономера k_0 уменьшается на 2 порядка (табл. 2.10).

Таблица 2.10. Изменение константы бимолекулярного обрыва цепи при радикальной полимеризации в ряду алкилметакрилатов.

алкил	$k_0, 10^7 \text{ л/моль с (30°C)}$	$\eta, \text{ сПз}$
метил	2.1	0.53
бутил	1.0	0.91
октил	0.26	1.92
лаурил ($\text{C}_{12}\text{H}_{25}$)	0.06	3.96
цетил ($\text{C}_{16}\text{H}_{33}$)	0.016	7.52

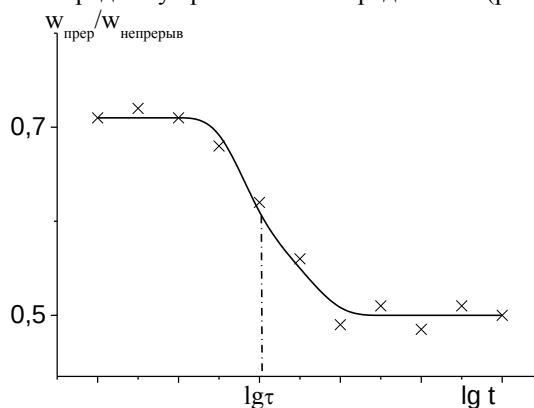
С увеличением вязкости связана одна важная черта радикальной полимеризации – падение константы обрыва цепи по ходу полимеризации. На этой особенности мы остановимся ниже.

Для величины константы обрыва важным фактором является степень полимеризации N радикала. Эта зависимость не монотонная. В области от 1 до 30 – 50 звеньев происходит быстрое падение k_0 по закону $k_0 \sim 1/N^{0.5-0.65}$, затем зависимость выполаживается, и $k_0 \sim 1/N^{0.15-0.3}$ (можно считать, что здесь выполняется принцип Флори). Такой характер зависимости еще раз подтверждает, что константа обрыва определяется главным образом сегментальной подвижностью звеньев. Пока длина цепи меньше величины сегмента эта зависимость более "крутая"; когда длина цепи становится много больше размера сегмента, влияние степени полимеризации становится незаметным. В целом, при переходе от $N=1$ к $N=10000$ k_0 падает на два порядка от 10^9 до 10^7 л/моль с.

2.3.3. Определение элементарных констант роста и обрыва цепи

Напрямую из данных по скоростям полимеризации и ММ продуктов, как известно, можно определить лишь отношение $k_p/k_0^{1/2}$.

Начиная с опыта Мелвиля 1937 г., и вплоть до конца 90-х годов 20 века основным методом определения констант роста и обрыва цепи был метод вращающегося сектора. Название метода связано с тем, что он основан на измерении скорости полимеризации под действием пучка света, на пути которого находится вращающийся диск с вырезом в виде сектора. Измеряют скорость фотополимеризации (дилатометрически), меняя скорость вращения диска. Нетрудно показать (см Багдасарьян, с 109), что если времена освещения t и темноты равны (вырез составляет половину диска), то скорость $w_{\text{пер}}$ прерывистой полимеризации при высокой частоте вращения будет составлять 0.71 от непрерывной $w_{\text{непрерыв}}$, а при низкой – 0.5. Середина промежуточной области, в которой происходит падение скорости полимеризации отвечает среднему времени жизни радикала τ (рис).



Из величины τ по формуле $\tau = \frac{k_p}{k_o} * \frac{[M]}{w_{непер}}$ находят отношение констант k_p/k_o , и сопоставляя с величиной $k_p/k_o^{1/2}$, вычисляют индивидуальные константы.

Точность в определении k_p и k_o таким способом невысока.

Основным современным методом (рекомендованным ИЮПАК) определения константы скорости роста служит импульсная лазерная полимеризация (PLP). Метод основан на облучении короткими импульсами лазера полимеризационной смеси, содержащей фотоинициатор. Время импульса составляет наносекунды, что намного меньше времени между импульсами (десятые – сотые доли секунды). За время импульса происходит мгновенное инициирование полимеризации и зарождается большое число радикалов роста. Далее, в течение темнового периода небольшая часть радикалов гибнет по реакции квадратичного обрыва, но основная часть успевает дорасти до следующего импульса. В результате второго импульса, часть вновь возникших коротких первичных радикалов обрывает большую часть прежних радикалов роста, меньшая часть продолжает расти до третьего импульса, а основная часть – это новые радикалы роста, зародившиеся после второго импульса; и т.д. Таким образом, основная масса макрорадикалов растет в продолжении между двумя соседними импульсами (рис 2.4). Поэтому для степени полимеризации N макромолекул в этих условиях выполняется простое соотношение:

$$N = k_p [M] \Delta t,$$

где Δt – время между импульсами, т.е. величина обратная частоте облучения.

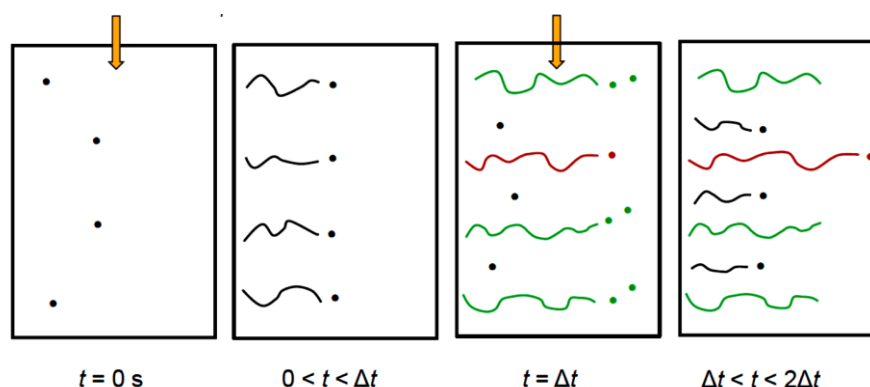


Рисунок 2.4. Схема роста и гибели радикалов в импульсной лазерной полимеризации

Степень полимеризации макромолекул, которые успели вырасти между импульсами, определяют, анализируя ММР продукта облучения с помощью ГПХ. При этом ММ, отвечающую времени Δt , находят как точку перегиба на кривой ММР (рис. П.5). Для этого строят ее производную (пунктир). В примере на рис 2.5 наблюдаются две точки перегиба N_1 и N_2 , отвечающие времени роста цепи Δt и $2\Delta t$.

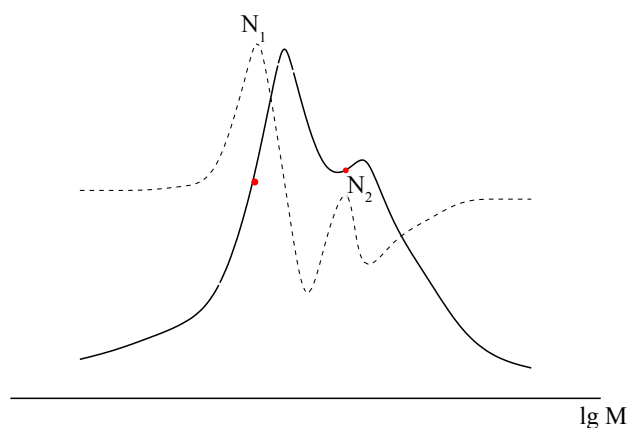


Рисунок 2.5. Нахождение точки перегиба на кривой ММР для определения константы роста

Основное ограничение метода PLP – непригодность для реакций высокоактивных радикалов (винилацетата, винилхлорида и т.п.), у которых велика вероятность квадратичного обрыва в интервалах между импульсами лазера.

Еще один метод прямого измерения константы роста – ЭПР. Современное развитие техники ЭПР позволяет напрямую измерить концентрацию радикалов роста до 5×10^{-7} моль/л. Это примерно на порядок ниже, чем в условиях обычной радикальной полимеризации. Однако такую концентрацию можно искусственно создать при фотополимеризации под действием ламп высокой мощности (500 Вт). В этом случае можно определить константу скорости роста цепи, если известна общая скорость полимеризации:

$$w = k_p [M] [R]$$

Сочетание методов ЭПР и импульсной лазерной полимеризации используют для определения константы обрыва. Для этого применяют однократное лазерное облучение полимеризата. После мощного лазерного импульса происходит зарождение большого количества радикалов роста, которые затем гибнут вследствие бимолекулярного обрыва. За убывлюю радикалов следят с помощью ЭПР (рис. 2.6.).

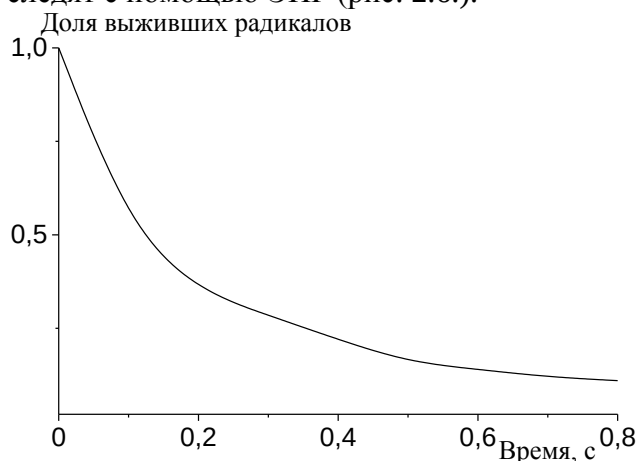


Рисунок 2.6. Гибель радикалов роста после однократного лазерного импульса.

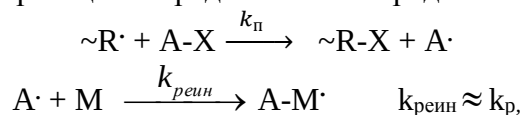
Экспериментальную кривую расхода радикалов аппроксимируют теоретической гиперболой и находят искомую величину константы обрыва:

$$-\frac{d[R]}{dt} = 2k_o[R]^2, \quad [R](t) = \left(2k_o t + \frac{1}{[R]_0}\right)^{-1}$$

2.4. Передача цепи при радикальной полимеризации.

Передача цепи также, как и ее обрыв, относится к элементарным актам ограничения цепи. Принципиальное отличие заключается в том, что во втором случае происходит гибель и кинетической, и материальной цепи, а в первом – только материальной.

Реакция передачи цепи происходит, если при взаимодействии активного центра на конце макрорадикала с какой-либо частицей АХ происходит перенос активного центра на эту частицу. В результате рост макромолекулы прекращается, а новый радикал начинает свой рост. В общем случае реакцию передачи можно представить следующим образом:



Если константа скорости реинициирования сопоставима с константой скорости роста (что на самом деле справедливо в большинстве случаев), то скорость полимеризации при наличии передачи цепи не меняется.

Скорость передачи цепи $w_n = k_n[R\cdot][AX]$ характеризуют двумя параметрами:

- константой скорости передачи цепи k_n с размерностью второго порядка л/моль·с
- константой передачи цепи – безразмерным отношением $C_n = k_n/k_p$.

Последний параметр удобен тем, что он показывает, сколько актов передачи цепи происходит на один акт роста, если концентрации мономера и передатчика равны.

Поскольку при реакции передачи происходит ограничение материальной цепи, то с ростом концентрации передатчика степень полимеризации полимера уменьшается. Ее можно найти как отношение скорости роста цепи к сумме всех реакций ограничения цепи.

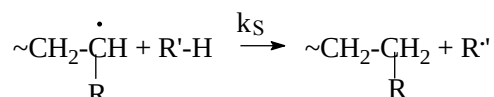
$$P_n = \frac{w_p}{w_o + w_n} \quad (2.3)$$

Это выражение характеризует, сколько актов роста произойдет до первого акта ограничения цепи.

В радикальной полимеризации возможно протекание нескольких реакций передачи цепи: на мономер, полимер, инициатор, растворитель, примеси и т.д.

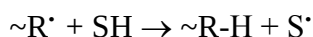
2.4.1. Передача цепи на растворитель

Механизм реакции передачи на растворитель зависит как от структуры и реакционной способности макрорадикала, так и растворителя. Чаще всего эта реакция идет с отрывом подвижного атома Н:



Какой именно атом (группа) отрывается от молекулы растворителя, находят методом изотопного эффекта. Замена реакционного атома Н на D приводит к изменению константы скорости реакции в несколько раз (обычно $k_H/k_D = 2-6$). Так, было показано, что при передаче цепи стирола на изопропанол, происходит отщепление водорода от СН-группы $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{OH}$, а на трет-бутанол – от гидроксильной $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{OH}$.

Для предсказания скорости передачи цепи можно воспользоваться подходом ТИР. Рассмотрим реакцию одного и того же радикала роста с различными передатчиками цепи, подобно тому как мы это делали для реакции одного и того же радикала с различными мономерами (см. п. 2.2):



Используя те же подходы, получаем выражение для теплоты реакции передачи цепи:

$$Q_n = E_{R-H} - E_{S-H} - \lambda_R + \lambda_S,$$

где E – энергия связей, а λ – энергия сопряжения электронов. Обозначая первые три члена как Q_0 (тепловой эффект реакции радикала роста этилена с незамещенным передатчиком, например бензолом) имеем для энергии активации данной реакции:

$$E_a = E_0 - \alpha\lambda_S,$$

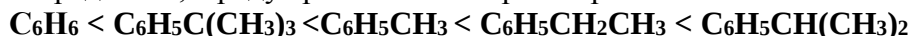
где $E_0 = A - \alpha(E_{R-H} - E_H - \lambda_R)$.

Чем выше энергия сопряжения электронов в радикале передатчика, тем выше теплота передачи, тем ниже энергия активации процесса и тем выше скорость передачи цепи. Иными словами, передачи цепи тем вероятнее, чем более стабильный радикал образуется в результате передачи цепи (табл. 2.11).

Таблица 2.11. Передача цепи при полимеризации стирола (60 °C).

растворитель	$C_s, 10^{-5}$	$E_s - E_p$, кДж/моль	Радикал передачи
бензол	0.18	62	Ph
толуол	1.25	42	Ph C H ₂
этилбензол	6.7	23	Ph C H(CH ₃)
изопропилбензол	8.2	23	Ph C (CH ₃) ₂
трет-бутилбензол	0.6	52	PhC (CH ₃) ₃

Константа передачи цепи возрастает симбатно с увеличением стабильности образующегося радикала, в ряду ароматических растворителей



При этом передача цепи для первых двух членов ряда идет по механизму образования фенильного радикала, а для трех последних – более стабильного бензильного.

Аналогично рассмотрим реакцию передачи цепи различных радикалов роста на один и тот же передатчик. Согласно ТИР, теплота и энергия активации передачи выражаются как:

$$Q_p = E_{R-H} - E_{S-H} + \lambda_S - \lambda_R = Q_0 - \lambda_R$$

$$E_a = E_0 + \lambda \alpha_R,$$

Для всех передатчиков, величина C_s растет с уменьшением сопряжения в радикале, т.е. изменяется симбатно с активностью радикала:



Между первым и последним членом ряда разница в величине C_s составляет два порядка (первая строка таблицы 2.12).

Если сравнить активность мономеров и передатчиков согласно ТИР, то легко заметить общее правило: и мономер, и передатчик тем активнее, чем стабильнее образующийся в реакции роста/передачи цепи радикал.

Таблица 2.12. Величины C_s (в скобках указаны величины e в схеме $Q-e$), 60 °C

Передатчик	стирол (–0.8)	ММА (+0.4)	акрилонитрил (+1.2)	винилацетат (–0.2)
бензол	2.3×10^{-6}	3×10^{-6}	2.5×10^{-4}	3×10^{-4}
Et ₃ N (донор)	7.1×10^{-2}	0.19	0.38	37×10^{-2}
CCl ₄ (акцептор)	1.1×10^{-2}	2.4×10^{-4}	8.5×10^{-5}	1.1

Общими являются и исключения из этого правила. Во-первых, оно нарушается при переходе к полярным передатчикам, содержащим гетероатомы. При использовании электронно-акцепторных передатчиков, таких как CCl₄ и CBr₄, константа передачи оказывается максимальной для донорных мономеров, а для донорных передатчиков, например, аминов – наоборот (вторая и третья строка таблицы 2.12).

Во-вторых, на активность передатчиков оказывают влияние стерические ограничения. Это легко заметить, сравнивая величину C_s при передаче цепи на изомеры бутилацетата (табл. 2.13). Во всех указанных растворителях при передаче цепи отрывается подвижный протон от ацетильной группы, но скорость этого отрыва существенно зависит от строения алкильного фрагмента, который экранирует ацетильную группу.

Таким образом, реакционная способность передатчиков определяется резонансным, полярным и стерическим факторами.

Таблица 2.13. Константы передачи цепи на различные изомеры бутилацетата при полимеризации винилацетата (25 °С)

растворитель	$C_s \times 10^4$
н-бутилацетат	13.2
изобутилацетат	6.1
втор-бутилацетат	4.4
трет-бутилацетат	1.5

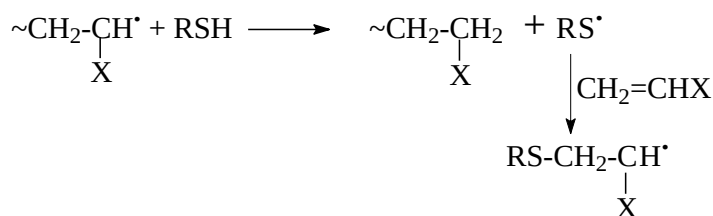
2.4.2. Практическая важность передатчиков

Выше мы называли передатчиком любое вещество, принимающее участие в реакции передачи цепи. На практике "передатчиком" обычно называют те соединения, у которых величина $C_s > 1$. Они служат регуляторами молекулярного веса полимеров в радикальной полимеризации. Если выполняется указанное неравенство, то достаточно добавить в полимеризат несколько процентов передатчика, чтобы заметно снизить ММ полимера. Важно, что это снижение прямо пропорционально количеству добавленного передатчика. Это позволяет получать радикальной полимеризацией полимеры с нужной молекулярной массой. В качестве передатчиков используют в основном два класса соединений – меркаптаны и полигалогеналканы (табл. 2.14).

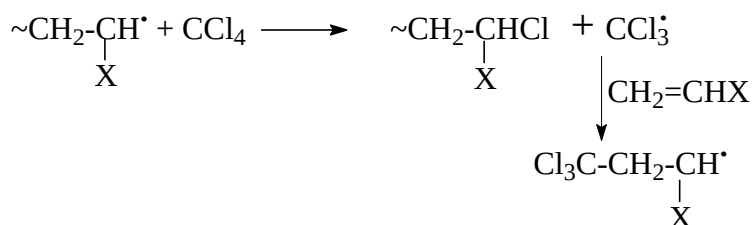
Таблица 2.14. Величины C_s для практически значимых передатчиков

Передатчик цепи	стирол	винилацетат
BuSH	21	48
$C_7H_{15}SH$	15	
$C_{12}H_{25}SH$	19	
CBr_4	2.2	2.9

Передача цепи на меркаптаны идет с отрывом протона от тиольной группы,



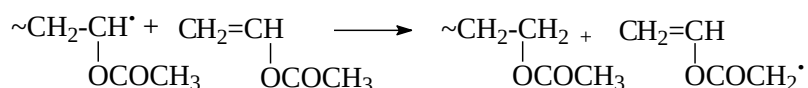
на полигалогениды – с отрывом атома галогена:



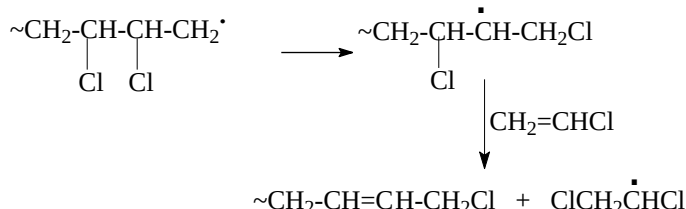
2.4.3. Передача цепи на мономер

Данная реакция происходит при любой радикальной полимеризации. Однако она наиболее вероятна при полимеризации с участием активных радикалов роста, таких как винилацетатный или винилхлоридный.

Как и передача цепи на растворитель, она чаще всего идет с отрывом подвижного протона. Например, при полимеризации винилацетата происходит передача цепи через ацетильную группу:



При полимеризации винилхлорида передача цепи на мономер протекает по сложному механизму. Она происходит, если образуется концевой "дефектный" радикал типа голова-голова, который изомеризуется с последующим отщеплением атома хлора. В этом процессе подвижный атом (хлора) отщепляется не от мономера, а от макрорадикала:



Реакция передачи цепи на мономер практически очень значима, так как она определяет своего рода кинетический барьер для степени полимеризации, который цепь не может преодолеть. Допустим, нам удалось полностью избежать реакции бимолекулярного обрыва, (например, предельным снижением концентрации растущих макромолекул), а также убрать все возможные примеси, способные участвовать в ограничении цепи. Тогда уравнение (2.3) примет вид:

$$P_n = \frac{w_p}{w_M}$$

и в знаменателе останется только скорость передачи цепи на мономер. По закону действующих масс получаем:

$$P_n = \frac{w_{\text{пм}}}{w_M} = \frac{k_p[M][R]}{k_M[M][R]} = \frac{1}{C_M},$$

что степень полимеризации обратно пропорциональна константе передачи цепи на мономер. Иными словами, макрорадикал не может расти до бесконечности; рано или поздно его рост прекратится из-за передачи цепи на мономер. И чем выше будет значение C_M , тем меньше будет предельно возможная степень полимеризации. Реальные примеры значений C_M и предельных степеней полимеризации приведены в таблице 2.15.

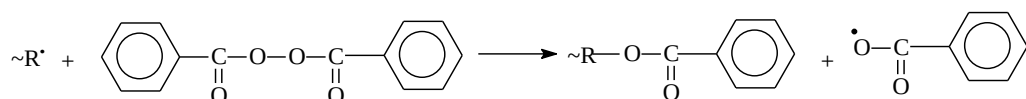
Таблица 2.15. Величины C_M и максимально возможная степень полимеризации для различных мономеров

Мономер	$C_M \times 10^4$ при 60 °C	$P_{n,\text{max}}$
Винилацетат	3	3000
винилхлорид	1.5	6000
стирол	0.5	20 000
акрилонитрил	0.3	30 000
ММА	0.1	100 000

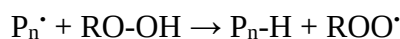
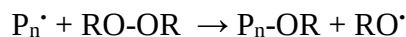
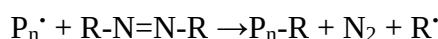
2.4.4. Передача цепи на инициатор

С одной стороны, константа передачи на инициатор C_I на порядки выше, чем на обычные растворители (бензол, толуол) и мономеры; но с другой стороны, из-за очень низкой концентрации инициатора в полимеризационной смеси (доли – единицы процентов) вклад этой реакции в кинетику радикальной полимеризации – самый незначительный среди всех видов передачи цепи. Долгое время вообще считали, что для азо-инициаторов такой реакции не существует.

Наиболее известная реакция передачи цепи на инициатор – индуцированный распад пероксида бензоила:



В общем виде реакцию передачи цепи на азо-, перокси- и гидроперокси-инициаторы можно записать в виде:



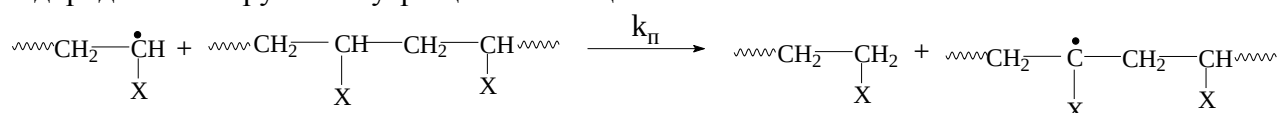
Представление об активности инициаторов в реакции передачи цепи дает таблица 2.16.

Таблица 2.16. Константа передача цепи радикалом стирола на инициаторы 60 °С

инициатор	C_I
ДАК	0.1
пероксид бензоила	0.05 – 0.1
пероксид лаурила	0.02
пероксид трет-бутила	0.0003 – 0.0009
гидропероксид трет-бутила	0.04

2.4.5. Передача цепи на полимер

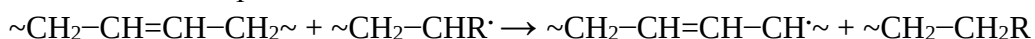
Обычно реакция передачи цепи на полимер происходит путем отрыва атома водорода от СН-группы внутри цепи по общей схеме



При такой передаче цепи на полимер образуются трифункциональные узлы. В результате этой реакции формируются разветвленные полимеры. Это единственный тип передачи цепи, в которой молекулярный вес продуктов не уменьшается, а увеличивается.

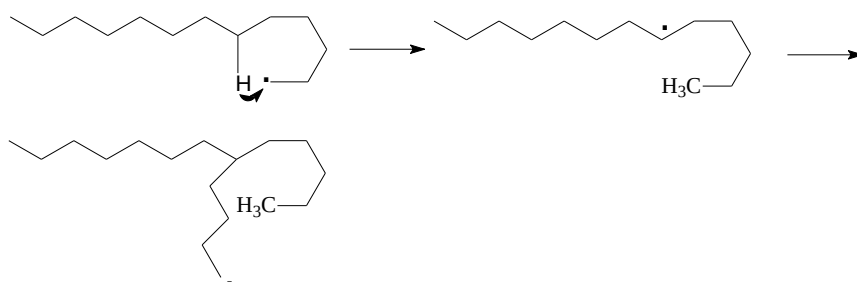
Как правило, реакции передачи на полимер начинают играть заметную роль при полимеризации на глубоких стадиях, когда концентрация макромолекул становится высокой.

Кроме того, реакция передача цепи на полимер с высокой вероятностью протекает при радикальной полимеризации диенов.



При этом образуются радикалы аллильного типа внутри цепи. Поэтому радикальная полимеризация диенов идет с низким выходом (см ниже "деградационная передача цепи".)

Для радикальной полимеризации этилена характерен иной тип передачи цепи на полимер – внутримолекулярный, когда растущий конец цепи "кусает сам себя". Обычно боковые ответвления представляют собой короткие цепи $C_4 - C_7$ через 15 атомов углерода основной цепи, т.е. на 100 атомов основной цепи в среднем приходится по 7 – 8 коротких разветвлений, нарушающих линейную структуру ПЭ.



При этом получается так называемый ПЭ низкой плотности (ПЭНП, LDPE), или иначе – ПЭ высокого давления (ПЭВД), поскольку процесс полимеризации ведут под давлением 150 – 300 атм. Разветвления ПЭНП препятствуют его кристаллизации, что приводит к низкой степени кристалличности полимера. Из этого полимера производят всем известную пленку ПЭ.

2.4.6. Некоторые особые виды передачи цепи в радикальной полимеризации

1) Деградационная передача цепи

Такой вид передачи характерен для аллиловых мономеров общей формулы $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{X}$ (например, аллилового спирта, аллилхлорида, аллилацетата, пропилена) с подвижным атомом водорода в α -положении к двойной связи. Такой протон легко отщепляется и образуется неактивный делокализованный по трем атомам углерода аллильный радикал. Это и обуславливает высокую вероятность передачи цепи.

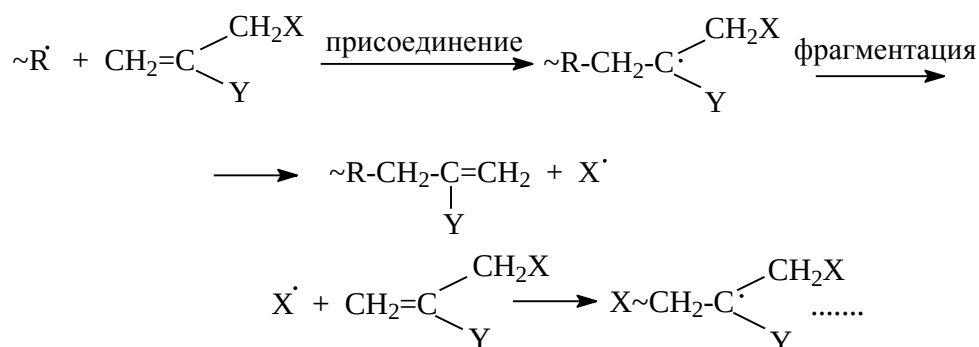


Аллильный радикал не способен запустить рост нового макрорадикала, поэтому процесс получил название деградационной (вырожденной) передачи цепи. Данную передачу можно рассматривать как псевдомономолекулярный обрыв цепи. Типичное значение S_m для аллиловых мономеров составляет 0.1 – 0.2. Это отвечает предельной конверсии мономера 10 – 15 % и степени полимеризации 5 – 10 звеньев. По этой причине пропилен и изобутилен не могут полимеризоваться по радикальному механизму.

В MMA и других метакриловых мономерах также могла бы идти деградационная передача цепи на α - CH_3 группу, однако радикал роста не достаточно активен чтобы вступить в эту реакцию.

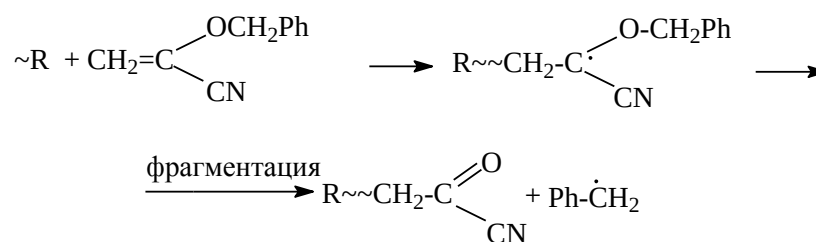
2) Передача цепи по механизму присоединения–фрагментации

В этой передаче цепи также участвуют аллильные соединения, но в отличие от рассмотренных выше, имеющие дополнительный заместитель в α -положении к двойной связи. Реакция была открыта на австралийской фирме CSIRO в 90-е годы 20 века. Она идет в две последовательные элементарные стадии:



Далее радикал $\text{X}\cdot$ может вести полимеризацию или участвовать в других реакциях, характерных для радикалов. В этой схеме $\text{Y} = \text{Ph}, \text{COOR}, \text{CN}$ – группа, активирующая двойную $\text{C}=\text{C}$ связь для роста цепи, а $\text{X} = \text{Br}, \text{SR}, \text{SnR}_3, \text{SO}_2\text{Ar}$ – легко отщепляющаяся (фрагментирующая) по радикальному механизму группа.

Кроме α -замещенных аллильных соединений в реакцию присоединения–фрагментации вступают также винилбензиловые эфиры, в которых роль уходящей группы играет бензильный радикал:



Поскольку значения констант передачи цепи по механизму присоединения-фрагментации велики (табл. 2.17), продукты представляют собой олигомеры. Данный тип передачи представляет практический интерес, как способ получения макромономеров и функциональных олигомеров.

Таблица 2.17. Величины констант передачи цепи C_S по механизму присоединения-фрагментации для некоторых мономеров.

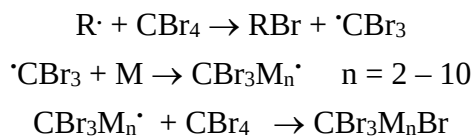
Агент передачи цепи	Мономер		
	ММА	стирол	метилакрилат
$CH_2=C(CH_2Br)CO_2C_2H_5$	1.45	-	2.33
$CH_2=C(CH_2Br)CO_2CH_3$	0.93	2.34	2.93
$CH_2=C(OCH_2Ph)Ph$	0.76	0.26	5.7
$CH_2=C(OCH_2Ph)CN$	0.081	0.036	0.3
$CH_2=C(OCH_2Ph)CO_2CH_3$	0.16	0.046	0.54

3) Теломеризация

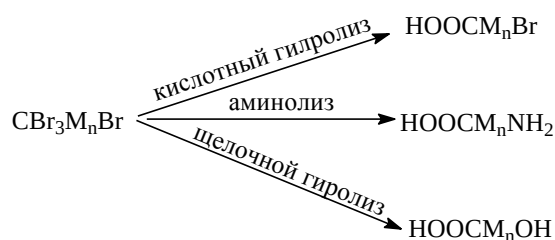
Выше говорилось о классе передатчиков, для которых константа скорости передачи выше, чем константа скорости роста цепи, т.е. $C_S > 1$. Если такой передатчик берется в качестве растворителя, то образуются низкомолекулярные полимеры со степенью полимеризации в несколько звеньев, и такой процесс называется теломеризацией, агенты передачи цепи – телогенами, а сами низкомолекулярные продукты полимеризации – теломерами. Типичными телогенами служат полигалогеналканы, например, четырехбромистый углерод.

Среди процессов теломеризации стоит отметить два, которые находят практическое применение.

а) Получение оксикислот и аминокислот под действием четыреххлористого или четырехбромистого углерода:

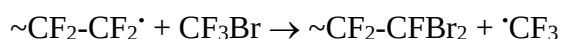


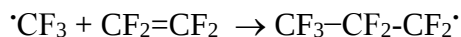
Далее проводят химическую модификацию продукта:



В результате чего получают гомологические ряды галогено-, amino- и окси-кислот.

б) Получение растворимого политетрафторэтилена полимеризацией тетрафторэтилена в растворе телогена CF_3Br . Передача цепи протекает по схеме:

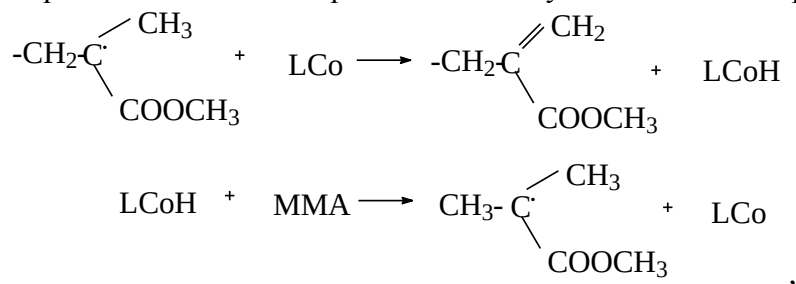




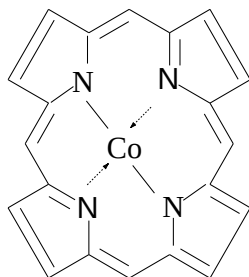
В отличие от высокомолекулярного тефлона, теломеры растворимы, что существенно облегчает их переработку.

4) Каталитическая передачи цепи

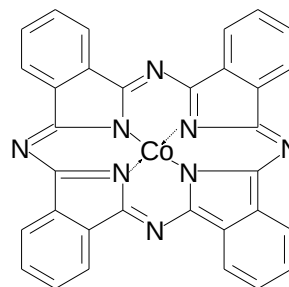
Катализ передачи цепи при радикальной полимеризации ММА был открыт в середине 1970-х годов Смирновым Б.Р. и Марченко А.И. (ИХФ АН СССР) при полимеризации ММА в присутствии Со-порфириновых комплексов. Подробные исследования этой реакции позволили предложить следующий механизм реакции:



где LCo – кобальт-порфириновый или другие похожие комплексы



Со-порфирин



Со-фталочианин

Катализ передачи на мономер отличается рядом особенностей.

1. Характерно, что при обычной передаче цепи протон или другая подвижная группа отрывается в ходе реакции от передающего агента. При каталитической передаче цепи отрыв атома водорода происходит в обратном направлении – с конца растущей цепи.

2. Катализатор ускоряет передачу цепи на ММА в 10^8 раз, каждая молекула катализатора осуществляет 10^6 актов, т.е. в синтезе возможно использовать миллионные доли катализатора.

3. Полученные макромолекулы содержат концевую двойную С=С связь.

4. В результате процесса получают низкомолекулярные продукты: ди-, тримеры ПММА или других алкилметакрилатов.

5. Степень полимеризации продуктов определяется уравнением

$$P_n = 2 + \frac{k_p[M]}{k_t[\text{LCo}]}$$

Несмотря на большой научный интерес, практического применения каталитическая передача цепи не нашла. Однако она открыла путь к радикальной псевдоживой (контролируемой) полимеризации, правда, с участием других мономеров.

2.5. Реакции ингибирования радикальной полимеризации

2.5.1. Общие сведения об ингибировании

Ингибирование (и не только радикальное) – необязательная стадия полимеризации. Оно возможно только при наличии в реакционной системе специальных добавок – ингибиторов, химических соединений, предотвращающих или заметно замедляющих полимеризацию.

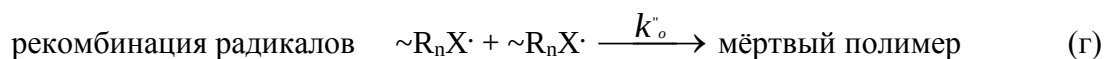
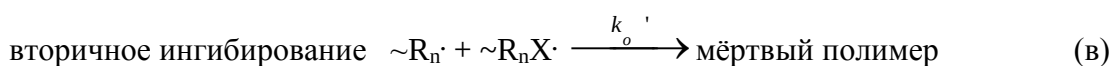
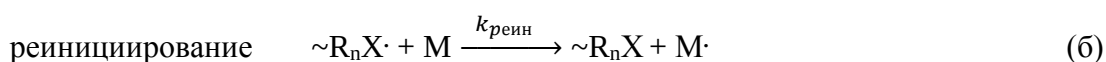
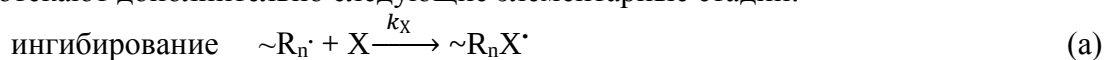
Вообще, ингибирование имеет большое научное и практическое значение.

- 1) С его помощью можно доказать механизм полимеризации (радикальные ингибиторы подавляют радикальную полимеризацию, анионные – анионную и т.д.).
- 2) Методом ингибирования определяют кинетические параметры полимеризации. (Выше мы уже рассматривали метод ингибирования и его частный случай – метод спиновых ловушек для определения элементарных кинетических констант).
- 3) На практике ингибиторы используют для предотвращения нежелательной полимеризации при синтезе, транспортировке, хранении и очистке мономеров, а также для стабилизации полимерных продуктов от обратных реакций деполимеризации.

Существует два типа ингибиторов – сильные, которые полностью подавляют полимеризацию и слабые, которые только замедляют скорость реакции полимеризации, но не исключают ее.

2.5.2. Слабые ингибиторы радикальной полимеризации

Рассмотрим схему радикальной полимеризации в общем случае ингибирования соединением X, которое присоединяя радикал роста, дает малоактивные радикалы $R_nX\cdot$. Кроме обычных реакций инициирования, роста и обрыва цепи в присутствии ингибитора X протекают дополнительно следующие элементарные стадии:



Можно заметить, что реакции (а) и (б) напоминают реакцию передачи цепи, в которой акт (б) протекает существенно медленнее, чем акт (а). Иными словами слабое ингибирование – это передача цепи с замедлением. Замедление полимеризации происходит из-за того, что образующиеся радикалы $R_nX\cdot$ неактивны, и далеко не все регенерируют новую цепь. Часть из них вступает еще в одну реакцию – вторичного ингибирования (в); существует также вероятность рекомбинации/диспропорционирования радикалов $R_nX\cdot$ (г).

Для количественного выражения вероятности реиницирования вводят коэффициент регенерации цепи q:

$$q = \frac{k_{\text{реин}} [R_nX\cdot] [M]}{k_x [\sim R_n\cdot] [X]}$$

Если протекает обычная передача цепи, то $q=1$, если – слабое ингибирование, q всегда <1 . Как и для передатчиков цепи, для количественного описания активности ингибиторов используют безразмерную константу ингибирования $S_x = k_x/k_p$. Кроме того, для описания процесса ингибирования используют коэффициент ингибирования α , который характеризует количество обрывающихся макрорадикалов вследствие одного

акта ингибирования (а). Если реакции (в) и (г) отсутствуют, то это не что иное, как обычная передача цепи и $q=1$, $\alpha=0$. Если отсутствует реакция (б), то ингибирование переходит в режим сильного и $q=0$, $1<\alpha<2$. Все остальные случаи, когда $0<q<1$, а $0<\alpha<2$, относятся к слабому ингибированию.

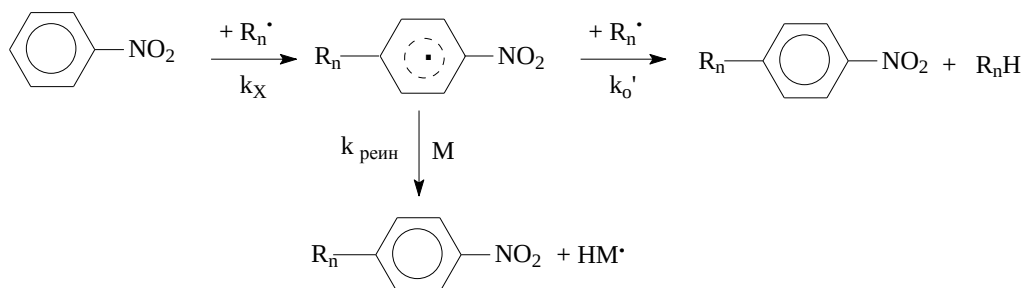
Скорость ограничения цепи с участием слабых ингибиторов – сумма двух слагаемых: скоростей квадратичного обрыва и обрыва на слабом ингибиторе.

$$w_0 = k_0[\sim R_n\cdot]^2 + \alpha k_x[\sim R_n\cdot][X]$$

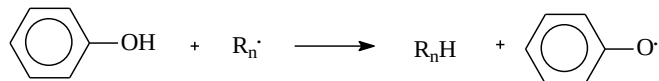
Последнее слагаемое отвечает за понижение скорости полимеризации с участием слабых ингибиторов.

К наиболее известным классам слабых ингибиторов относятся нитросоединения и ароматические спирты. При ингибировании нитросоединением (например, нитробензолом) протекают следующие реакции:

- ингибирование с образованием неактивного фенильного макрорадикала,
- реиницирование при передаче цепи на мономер и
- вторичное ингибирование за счет диспропорционирования радикала роста с фенильным макрорадикалом.



Ингибирование под действием ароматических спиртов (фенолов, гидрохинонов) протекает по общей схеме

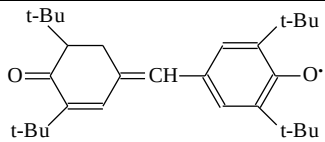
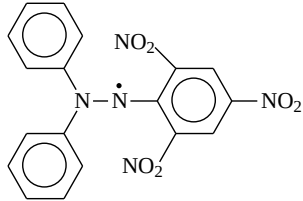


При этом образуются малоактивные делокализованные феноксильные радикалы, судьба которых зависит от природы полимеризующегося мономера. Они практически не присоединяются к неактивным мономерам (не реиницируют полимеризацию), зато легко реиницируют полимеризацию активного стирола. Полимеризация последнего вообще не ингибируется фенолами, и в частности гидрохиноном. Значение константы ингибирования для слабых ингибиторов лежит в интервале $S_X=10^{-3} - 10^{-1}$.

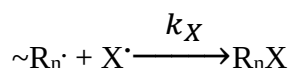
2.5.3. Сильные ингибиторы

В настоящее время основным классом сильных ингибиторов, используемых в радикальной полимеризации служат стабильные (в первую очередь нитроксильные) радикалы, примеры которых даны ниже:

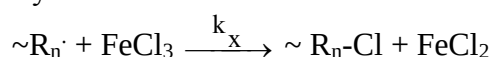
радикалы-ингибиторы	Строение	Название
нитроксильные		ТЕМПО
		изоиндолиновый нитроксил
	$(NaSO_3)_2N-O\cdot$	Соль Фреми

радикалы-ингибиторы	Строение	Название
феноксильные		гальвиноксил
ароматические азот-центрированные		дифенилпикрилгидразил

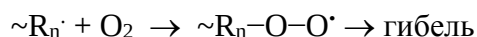
В этом случае ингибирование происходит по типу рекомбинации радикала роста с стабильным радикалом:



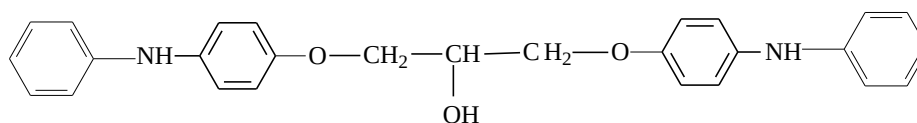
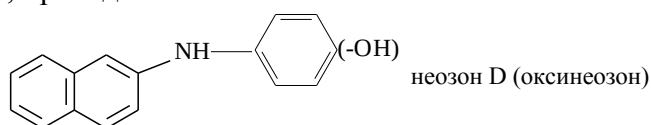
Значение k_X для этой реакции на несколько порядков выше, чем для слабых ингибиторов, и отвечает величине $C_X = 10^3 - 10^4$. В качестве сильных ингибиторов радикальной полимеризации могут использоваться соли металлов переменной валентности в высшей степени окисления; среди них – соли железа (III), меди (II), других металлов (Ce, Co, Ni и др.). Ингибирование происходит по окислительно-восстановительному механизму:



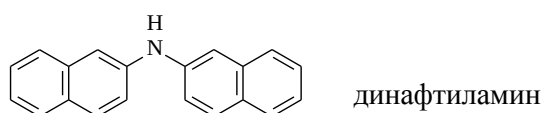
Самым сильным ингибитором радикальной полимеризации является кислород. Механизм этой реакции до сих пор дискутируется, условно его можно изобразить как:



Кинетическая константа этой реакции имеет порядок 10^{8-9} л/моль·с, что отвечает значению $C_X = 10^4 - 10^5$. Для задач сильного ингибирования часто используют так называемые антиоксиданты – стабилизаторы, добавляемые в полимеры для предотвращения их окислительной деструкции. К ним относятся полиароматические амины, такие как фенил-β-нафтиламин (неозон D) или его – его гидрокси-производное (оксинеозон) и другие, приведенные ниже:

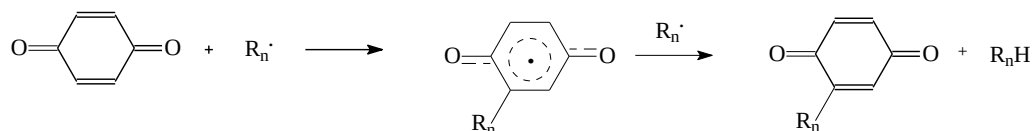


2-окси-1,3-ди(п-фениламинофенокси)пропан



Принцип их ингибирующего действия в радикальной полимеризации – тот же, что и в предотвращении окисления полимеров, – отрыв радикалом роста подвижного протона от атома азота с образованием "мертвой" цепи.

Еще одним классом сильных ингибиторов служат хиноны. В этом случае коэффициент ингибирования равен 2, поскольку продуктом ингибирования является ароматический семихиноидный радикал, который сам вступает в реакцию вторичного ингибирования:



Выше мы говорили, что гидрохинон является слабым ингибитором. Однако это справедливо только в инертной атмосфере. На воздухе гидрохинон частично окисляется до сильного ингибитора бензохинона. Поэтому гидрохинон часто используют в лабораторной и промышленной практике как ингибирующую добавку при хранении мономеров.

Типичным примером сильных ингибиторов с протеканием вторичного ингибирования служат спиновые ловушки нитрозо-соединения и нитроны (см. п. 2.1). Нитроксилы, образуемые при захвате ловушкой радикала роста, являются еще более сильными ингибиторами, чем сами ловушки. Скорость ограничения цепи с участием сильных ингибиторов описывается простым выражением:

$$w_0 = \alpha k_x [\sim R_n \cdot] [X],$$

где $\alpha=2$ или 1 при протекании или отсутствии реакции вторичного ингибирования.

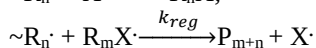
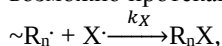
Сравнить ингибирующую активность некоторых соединений дает возможность таблица 2.18.

Таблица 2.18. Значение констант ингибирования в радикальной полимеризации виниловых мономеров (50°C)

Ингибитор	$C_x = k_x / k_p$		
	Стирол	ММА	Винилацетат
нитробензол	0.3	0.004	11
бензохинон	520	6	
FeCl ₃	540	5000	
кислород	15000	33000	
нитроксил ТЕМПО	15000	4000	

Каталитическое ингибирование

Выше мы рассматривали случаи, когда коэффициент ингибирования α находился в интервале 1–2. Известно одно исключение из этого правила, в котором $\alpha > 2$, и которое получило название каталитическое ингибирование. Оно было открыто в трудах Смирнова Б.Р. и Ильина А.А. (ИХФ АН СССР) на рубеже 70/80-х г. прошлого века. Речь идет о полимеризации перфторалкилметакрилатов под действием нитроксила ТЕМПО и его производных. Обычно взаимодействие ТЕМПО с радикалами роста идет путем рекомбинации или диспропорционирования, в результате которого получается "мертвая" цепь, не принимающая участия в дальнейшей полимеризации. Однако, если в реакцию вступает радикал роста перфторалкилметакрилата, возможно протекание ещё одного акта – регенерации нитроксила:



В результате один и тот же радикал ТЕМПО может принимать участие в нескольких (6–8) актах обрыва цепи. Чем больше атомов фтора содержит алкильный заместитель, тем выше вероятность протекания регенерации нитроксила.

мономер	n	Коэф. Ингибирования
ММА		1,4
стирол		1,4
	1	6.5
	2	8.0
	3	8.2

Причиной такого эффекта по мнению его открывателей служит ослабление связи C–ON в концевой группе полимера под действием электроотрицательного заместителя. Любопытно, что каталитическое ингибирование характерно только для полимеризации мономеров, содержащих в заместителе концевую группу –CF₂H.

2.5.4. Определение констант передачи цепи и ингибирования. Уравнение Майо

Для определения указанных констант используют выражение для длины материальной цепи, которая по определению равна отношению скорости роста цепи к сумме всех скоростей ограничения цепи (т.е. обрыва, передачи и слабого ингибирования):

$$P_n = \frac{w_p}{w_o + w_n + w_{инг}}$$

Для удобства перевернём дробь

$$\frac{1}{P_n} = \frac{w_o}{w_p} + \frac{w_M}{w_p} + \frac{w_S}{w_p}, \quad (2.4)$$

и получим сумму слагаемых, в которой первый член относится к обрыву цепи, второй и третий – к передаче цепи на мономер, последний – к передаче цепи на любую добавку (в т.ч. слабый ингибитор). В это уравнение не входит передача цепи на полимер, потому что она приводит не к ограничению материальной цепи, а к увеличению. Расписывая выражения для скоростей роста и ограничения цепи по закону действующих масс ($w_p = k_p[M][R_n]$, $w_M = k_M[M][R_n]$ и т.д.), получаем уравнение, которое в общем виде можно записать как:

$$\frac{1}{P_n} = \frac{1}{P_{n0}} + C_M + \sum_s C_s \frac{[S]}{[M]}$$

где P_{n0} – степень полимеризации в отсутствие каких-либо реакций ограничения цепи кроме бимолекулярного обрыва, C_M – константа передачи цепи на мономер, последний член учитывает все остальные реакции ограничения цепи. Это уравнение впервые получил американский ученый Франк Майо в 1948 г, и оно носит его имя. Его используют для нахождения констант передачи и ингибирования.

Для определения константы передачи цепи на любую добавку (растворитель, передатчик, ингибитор), варьируют концентрацию этого реагента и строят зависимость степени полимеризации полимера от его концентрации в координатах уравнения Майо (2.4): $1/P_n = \text{const} + C_S[S]/[M]$ (рис. 2.7а). Тангенс угла наклона линейной зависимости дает непосредственно величину C_S .

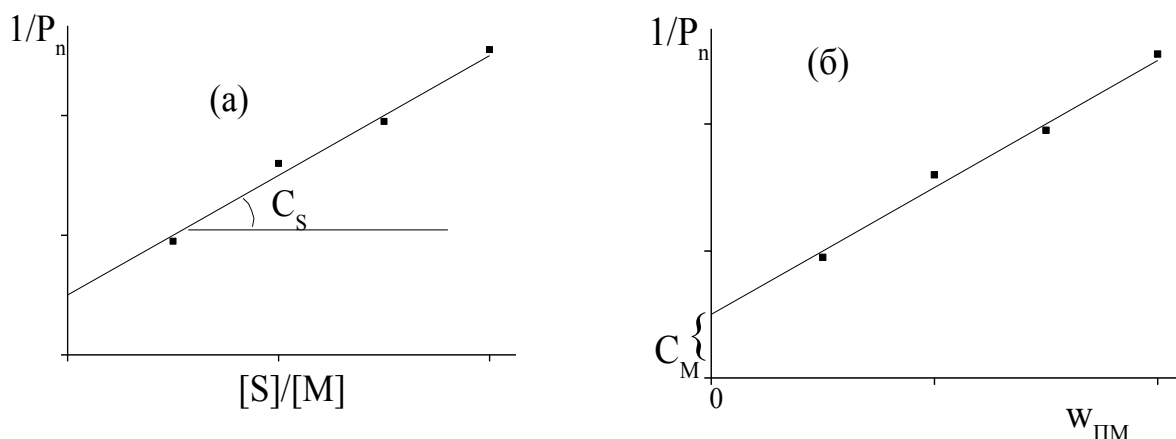


Рисунок 2.7. Нахождение константы передачи цепи на растворитель, слабый ингибитор (а) и мономер (б) по методу Майо

Для нахождения C_M используют радикальную полимеризацию в массе и минимизируют вероятность квадратичного обрыва. Это достигают, снижая скорость полимеризации уменьшением концентрации инициатора. В этом случае первый член в уравнение Майо стремится к 0 и уравнение 2.4 можно записать как:

$$\lim_{w_{ПМ} \rightarrow 0} \frac{1}{P_n} = C_M$$

Графически это означает, что отрезок, отсекаемый по оси ординат зависимостью $1/P_n$ от скорости полимеризации, и есть константа передачи цепи на мономер (рис. 2.76). Константу передачи цепи на мономер или передатчик можно определить также методом линеаризации распределения $P(i)$ макромолекул по длине цепи i (chain length distribution или CLD). Оно связано с приборной ГПХ кривой $G(RT)$ полимера простым соотношением

$$\ln P(i) = \text{const} + \ln \frac{G(RT)}{M^2}$$

Производная этого распределения по длине цепи дает значение константы передачи:

$$\frac{d \ln P(i)}{d i} = -C_s \frac{[S]}{[M]}$$

Для того чтобы определить константу передачи цепи на мономер, анализируется высокомолекулярный участок ММР полимера. Предполагается, что высокомолекулярная фракция представляет собой набор молекул, которым удалось "преодолеть" квадратичный обрыв и которые закончили свой рост вследствие передачи цепи на мономер:

$$\lim_{i \rightarrow \infty} \frac{d \ln P(i)}{d i} = -C_M$$

Подробнее описание метода см. Odian, p.256.

Определить константы передачи цепи на полимер и инициатор методом Майо нельзя. В первом случае – потому что передача цепи на полимер не является реакцией ограничения материальной цепи. Во втором – потому что вклад передачи цепи на инициатор в формирование P_n пренебрежимо мал по сравнению со всеми остальными слагаемыми. Для определения данных констант используют косвенные методы, например, учитывающие изменение ММР полимера.

Все разобранные нами виды ограничения цепи путем передачи цепи и ингибирования можно объединить в пять групп в зависимости от величин константы C и $k_{\text{реин}}$ (таблица 2.19). В верхней строке таблицы объединены процессы, не меняющие скорость полимеризации; в нижней – реакции с уменьшением скорости. В левом столбце образуются полимеры с пониженной, но высокой молекулярной массой; в правом – низкомолекулярные продукты. В особом положении находится сильное ингибирование, которое полностью подавляет полимеризацию.

Таблица 2.19. Сравнительная таблица кинетических типов передачи цепи и ингибирования

I	$C_X \ll 1$	$k_{\text{реин}} \approx k_p$	II	$C_X > 1$	$k_{\text{реин}} \approx k_p$
обычная передача цепи на растворитель, мономер, и т.д.			передача цепи на меркаптаны теломеризация присоединение-фрагментация каталитическая передача		
III	$C_X \leq 1$	$k_{\text{реин}} \ll k_p$	IV	$C_X \leq 1$	$k_{\text{реин}} \rightarrow 0$
слабое ингибирование			деградационная передача цепи		
			V	$C_X > 1$	$k_{\text{реин}} = 0$
			сильное ингибирование		

2.6. Количественное описание кинетики радикальной полимеризации

В этом разделе мы рассмотрим, как выражения для скорости полимеризации и степени полимеризации продукта, а также функции молекулярно-массового распределения (ММР) полимера связаны с значениями констант элементарных актов радикальной полимеризации.

2.6.1. Полимеризация с квадратичным обрывом цепи

Выведение уравнений скорости радикальной полимеризации и степени полимеризации продуктов подробно разобрано в любом учебнике общего курса ВМС на примере полимеризации с квадратичным обрывом. В основу вывода кинетических уравнений положены общие постулаты.

1. Принцип Флори: реакционная способность макрорадикала не зависит от его длины цепи.

2. Принцип квазистационарности: концентрация макрорадикалов постоянна в ходе полимеризации. Это обеспечивается равенством скоростей зарождения радикалов (т.е. инициирования) и их гибели.

3. Кроме того все выкладки делаются для начальных конверсий, когда можно пренебречь

– расходом реагентов по ходу полимеризации,

– и влиянием вязкости на изменение констант элементарных реакций.

Основные уравнения скорости и степени полимеризации принимают вид:

$$w = \frac{2fk_i^{1/2}k_p}{k_o^{1/2}} [I]^{1/2}[M]$$
$$P_n = \frac{k_p[R_n][M]}{1/2(1-\alpha)k_o[R_n]^2 + \alpha k_o[R_n]^2 + k_M[R_n][M] + k_S[R_n][S]}$$

Для удобства анализа перевернем дробь и выразим концентрацию радикалов из уравнения квазистационарности. Получаем

$$\frac{1}{P_n} = \frac{1/2(1 + \alpha)k_o^{1/2}k_i^{1/2}[I]^{1/2}}{k_p[M]} + \frac{k_M}{k_p} + \frac{k_S[S]}{k_p[M]}$$

А с учетом всех видов ограничения цепи, имеем уже известное нам уравнение Майо:

$$\frac{1}{P_n} = \frac{1}{P_{n,0}} + C_M + C_S \frac{[S]}{[M]}$$

Отметим важные практические выводы, к которым приводят полученные уравнения.

Влияние концентрации реагентов

Скорость радикальной полимеризации, равно как и степень полимеризации полимера, прямо пропорциональны концентрации мономера. Это заключение очевидно: чем больше молекул мономера участвуют в полимеризации – тем выше скорость процесса и ММ продукта.

Влияние концентрации инициатора более сложное: с ростом концентрации инициатора скорость полимеризации растет по закону квадратного корня, а степень полимеризации по тому же закону падает. Смысл последнего можно понять из того факта, что с увеличением скорости инициирования возрастает количество активных центров в системе. Поэтому, с одной стороны, увеличивается скорость роста цепей, но с другой, – еще сильнее возрастает скорость их обрыва, поскольку она пропорциональна квадрату концентрации радикалов. В результате длина цепей уменьшается. Иными словами, с увеличением концентрации инициатора растущих цепей становится больше, но сами они оказываются короче.

Влияние температуры

Для выявления температурной зависимости скорости полимеризации надо записать общую энергию активации процесса:

$$E_a = E_p + 1/2E_i - 1/2E_o > 0$$

Энергия активации реакции обрыва настолько мала, что ею можно пренебречь. Энергия активации роста примерно одинакова для всех виниловых мономеров и находится в интервале 20 – 25 кДж/моль. Энергия активации инициирования велика (при использовании ДАК или перекисей она равна 130 – 140 кДж/моль), и даже ее половина превышает в несколько раз вклад акта роста. В результате, общая энергия активации полимеризации составляет 80 – 100 кДж/моль, и ее основная величина обусловлена высокой энергией активации инициирования. Поэтому с ростом температуры скорость полимеризации растет по правилу Вант-Гоффа примерно в 2 – 3 раза на каждые 10 градусов.

Но если используют фото, редокс- или радиационное инициирование, энергия активации которого намного меньше или равна 0, то скорость радикальной полимеризации с ростом температуры будет увеличиваться слабее – только за счет возрастания скорости роста цепи.

Не столь очевидно, что с ростом температуры степень полимеризации полимера, полученного радикальной полимеризацией, снижается. Это происходит потому, что из всех кинетических констант самая чувствительная к температуре – константа инициирования. Энергия активации инициирования в несколько раз выше, чем роста цепи. Поэтому чем выше температура, тем больше радикалов зарождается в полимеризационной системе, и тем ниже P_n . Оговоримся, что речь идет о вещественном инициировании. Для фотополимеризации степень полимеризации с ростом температуры будет слабо расти симбатно с увеличением скорости роста цепи.

Изложенные выше подходы к количественному описанию кинетики радикальной полимеризации в условиях квадратичного обрыва являются универсальными и могут быть применены к описанию любых других процессов радикальной полимеризации. Покажем это на двух примерах.

2.6.2. Полимеризация с мономолекулярным обрывом цепи

Среди процессов с мономолекулярным обрывом в радикальной полимеризации рассмотрим наиболее часто встречающийся – гетерогенную полимеризацию, в которой полимер выпадает в осадок. Это может быть не только полимеризация в плохом растворителе для полимера, но и в массе, например, для акрилонитрила. Сегментальная подвижность в плотно свернутых клубках макрорадикалов минимальна. И активный конец радикала, оказавшись внутри агрегата "слипшихся" макромолекул, недоступен для других радикалов. Это означает кинетическую гибель радикала роста, т.е. мономолекулярный обрыв.

Уравнение квазистационарности по радикалам роста $w_i = w_o$ в этом случае будет выглядеть: $2fk_i[I] = k_o[R_n]$, а общее уравнение для скорости полимеризации соответственно:

$$w = -\frac{d[M]}{dt} = k_p[M][R_n] = \frac{2fk_i k_p}{k_o} [I][M]$$

Аналогично получаем выражение для степени полимеризации:

$$P_n = \frac{k_p[R_n][M]}{k_o[R_n] + k_M[R_n][M] + k_S[R_n][S]} \quad \text{или} \quad \frac{1}{P_n} = \frac{k_o}{k_p[M]} + \frac{k_M}{k_p} + \frac{k_S[S]}{k_p[M]}$$

Из сравнения полученных формул с предыдущими для полимеризации с бимолекулярным обрывом следует, что общим для обоих процессов является лишь прямая пропорциональность скорости и степени полимеризации концентрации мономера.

Принципиальные отличия в кинетике полимеризации с мономолекулярным обрывом заключаются в том, что

- 1) скорость этого процесса прямо пропорциональна концентрации инициатора;
- 2) степень полимеризации не зависит от концентрации инициатора и вообще от скорости инициирования.

Последний, на первый взгляд, странный факт обусловлен тем, что обрыв радикалов роста происходит независимо друг от друга. Образно говоря, все макрорадикалы растут, "не чувствуя" друг друга, поэтому степень полимеризации не зависит от их числа. Забегая вперед заметим, что такая особенность типична для ионной полимеризации.

2.6.3. Полимеризация с деградационной передачей цепи

Этот тип полимеризации характерен для аллиловых мономеров. В этом случае основной реакцией ограничения цепи является передача цепи на мономер. Ее можно рассматривать как мономолекулярный обрыв, так как скорость реинициирования полимеризации аллильными радикалами много меньше скорости роста цепи. Уравнение квазистационарности по радикалам роста $w_i = w_M$ для аллиловых мономеров будет выглядеть: $2fk_i[I] = k_M[R_n][M]$, и общее уравнение для скорости полимеризации соответственно:

$$w = -\frac{d[M]}{dt} = k_p[M][R_n] = \frac{2fk_i}{C_M} [I]$$

А выражение для степени полимеризации предельно упрощается:

$$P_n = \frac{1}{C_M}$$

Таким образом, полимеризации с деградационной передачей цепи свойственны совсем не типичные для радикальных процессов зависимости:

- ее скорость не зависит от концентрации мономера,
- степень полимеризации не зависит ни от концентрации мономера, ни от концентрации инициатора.

Все это связано с тем, что мономер в данном процессе является также ограничителем цепи. Именно этим обусловлены неудачи многочисленных попыток (продолжающихся до сих пор!) повысить скорость полимеризации аллиловых мономеров или степень полимеризации продуктов.

2.6.4. Молекулярно-массовое распределение продуктов радикальной полимеризации

Статистический характер зарождения и гибели растущих цепей является основной причиной дисперсности полимеров по молекулярной массе (или полидисперсности, как чаще пишут в русскоязычной литературе), получаемых методами радикальной полимеризации. Информацию о дисперсности полимера содержат коэффициенты полидисперсности M_w/M_n и M_z/M_w . Полной же и основной характеристикой полидисперсности является функция ММР.

Заметим, что знание полидисперсности полимера не менее важно, чем его степени полимеризации. От этого зависят прежде всего эксплуатационные свойства полимеров – механические свойства, растворимость, вязкость расплава, биосовместимость и др. С другой стороны, функция ММР и отношение моментов распределения (M_w/M_n и M_z/M_w) позволяют извлечь ценную информацию о механизме роста и обрыва цепей. При выводе функции ММР используются те же самые допущения, что и при выводе уравнений скорости полимеризации.

По характеру формирования ММР все реакции радикальной полимеризации можно разделить на два класса. К первому относятся процессы, в которых распределение макромолекул по ММ будет в точности совпадать с распределением радикалов, из которых они получились. Такое ММР формируется, если ограничение цепи происходит путем мономолекулярного обрыва, бимолекулярного обрыва посредством диспропорционирования и любого вида передачи цепи, кроме передачи на полимер. Второй тип формирования ММР – самый распространенный – реализуется при обрыве путем рекомбинации растущих цепей. В этом случае ММР макромолекул будет уже, чем распределение радикалов роста вследствие усреднения их ММ в результате статистического характера рекомбинации цепей.

1) ММР при квазимолекулярном обрыве.

Для нахождения функции распределения радикалов роста по длине цепи введем вероятность гибели цепи $\alpha < 1$, и вероятность продолжения цепи $(1-\alpha)$. Тогда вероятность $q(n)$ образования макромолекулы, длиной в n звеньев будет равна произведению вероятностей продолжения цепи в $n-1$ актах на вероятность гибели цепи в n -ом акте:

$$q(n) = \alpha(1 - \alpha)^{n-1} \quad (2.5)$$

Поскольку при малых значениях аргумента x , функция $(1-x)$ эквивалентна: $\exp(-x)$, для удобства перепишем выражение 2.5 в экспоненциальной форме:

$$q(n) = \alpha \exp(-\alpha(n-1))$$

Учитывая, что $n-1 \approx n$, а вероятность гибели цепи равна отношению скорости ограничения цепи к скорости роста

$$\alpha = w_o/w_p = 1/P_n,$$

получаем числовую функцию распределения макромолекул по длине цепи

$$q(n) = 1/P_n \exp(-n/P_n)$$

Переходя от степеней полимеризации к молекулярным массам, получаем числовую функцию распределения $q_n(M)$ макромолекул для случая квазимолекулярного обрыва:

$$q_n(M) = 1/M_n \exp(-M/M_n),$$

которая характеризует числовую долю макромолекул с молекулярной массой M .

Чтобы перейти от числовой доли макромолекул с массой M к весовой доле надо числовую долю домножить на M и на нормирующий множитель (он равен $1/M_n$). В результате получаем весовую функцию $q_w(M)$ распределения макромолекул по M :

$$q_w(M) = M/M_n \cdot q_n(M) \quad \text{или} \quad q_w(M) = M/M_n^2 \cdot \exp(-M/M_n)$$

Она характеризует весовую долю макромолекул с молекулярной массой M . Графически числовая и весовая функции ММР имеют следующий вид (рис. 2.8).

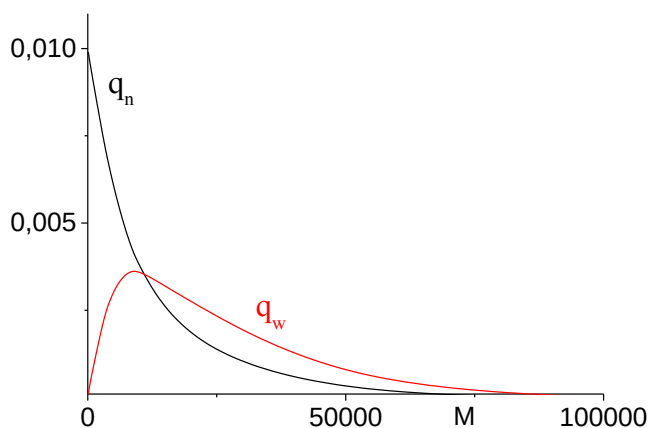


Рисунок 2.8. Числовая (q_n) и весовая (q_w) дифференциальные функции ММР полимеров при квазимолекулярном обрыве для случая $M_n=10000$

Характерно, что числовая функция не имеет максимума, а представляет собой убывающую экспоненту. Это связано с тем, что вероятность образования $(n+1)$ -мерной макромолекулы всегда меньше, чем n -мерной, поскольку всегда есть ненулевая вероятность оборваться на n -ом шаге. На весовой функции, которая учитывает не только число молекул, но и их вес, такой максимум появляется.

Такое распределение называется распределением Флори. Для него характерно отношение моментов распределения $M_z : M_w : M_n = 3 : 2 : 1$

2) ММР при обрыве путем рекомбинации растущих цепей.

В этом случае функция, характеризующая распределение радикалов по M , остается неизменной, т.е. $q_n(M) = \alpha \exp(-\alpha M)$, но для образования макромолекулы с молекулярной

массой M должно произойти взаимодействие двух радикалов с массами N и $M-N$, причем N изменяется от 1 до $M-1$. Следовательно:

$$q_n(M) = \int_0^M q_n(N)q_n(M-N)dN = \int_0^M \alpha^2 \exp(-\alpha N) \exp(-\alpha(M-N))dN$$

Интегрирование приводит к выражениям:

$$q_n(M) = \alpha^2 M \cdot \exp(-\alpha M) = M/M_n^2 \cdot \exp(-M/M_n)$$

$$q_w(M) = \alpha^3 M^2 \exp(-\alpha M) = M^2/M_n^3 \exp(-M/M_n)$$

В этом случае обе функции ММР имеют экстремальный вид (рис. 2.9). Данное распределение называется распределением Шульца, для него характерно соотношение моментов: $M_z : M_w : M_n = 4 : 3 : 2$. Как видно, ММР при рекомбинации радикалов уже, чем при мономолекулярном обрыве. Это естественное следствие усреднения длины макромолекул при рекомбинации длинных радикалов с короткими. Любопытно, что вид числовой функция распределения для рекомбинации оказывается таким же, как весовой – для диспропорционирования.

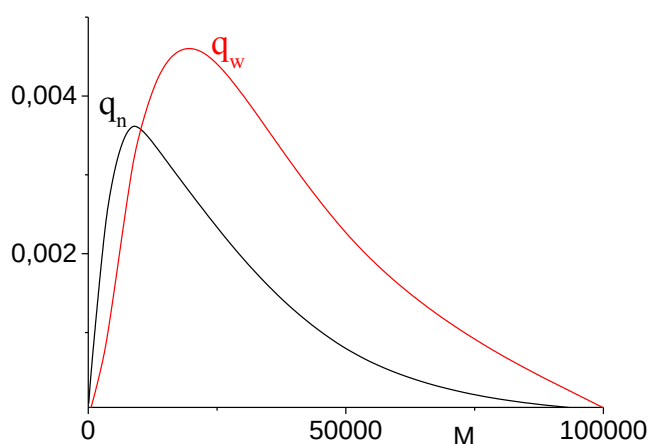


Рисунок 2.9. Числовая (q_n) и весовая (q_w) дифференциальные функции ММР полимеров при рекомбинации радикалов для случая $M_n=10000$.

Такое ММР полимеров экспериментально наблюдается при радикальной полимеризации большинства мономеров.

В радикальной полимеризации встречается также вариант смешанного механизма ограничения цепи, т.е. рекомбинации и диспропорционирования или рекомбинации и передачи цепи. В этом случае коэффициент полидисперсности находится в интервале от 1.5 до 2: $M_w/M_n = 2 \frac{1+2p}{(1+p)^2}$, где p – доля ограничения растущих цепей по механизму рекомбинации.

Последний случай характерен для полимеризации ММА при комнатной температуре или для полимеризации с участием активных радикалов роста, например винилацетата.

2.7. Основные сведения о кинетике радикальной полимеризации на глубоких конверсиях

Все рассмотренные выше закономерности радикальной полимеризации относились к начальным степеням превращения, когда изменением констант элементарных актов и расходом мономера можно пренебречь. Для описания кинетики радикальной полимеризации в широком интервале степеней превращения (q) необходимо учитывать эти изменения. Они происходят из-за увеличения концентрации продукта – полимера в реакционной массе и соответствующего неизбежного нарастания вязкости полимеризата, которое во многих случаях достигает десяти и более порядков. Не смотря на все различия

индивидуальных систем, для гомогенной радикальной полимеризации виниловых мономеров характерна общая картина конверсионного изменения скорости реакции, молекулярных масс получаемых продуктов и степени их полидисперсности.

В общем случае для радикальной полимеризации в массе в полном интервале конверсий можно выделить четыре области изменения кинетических параметров, различающиеся механизмом диффузионного контроля элементарных стадий полимеризации (рис. 2.10). По характеру изменения приведенной скорости полимеризации (скорости, деленной на текущую концентрацию мономера) выделяют:

- 1) участок начальных степеней превращения ($0 < q < q_a$),
- 2) область автоускорения полимеризации ($q_a \leq q \leq q_b$),
- 3) переходная область от автоускорения к автоторможению полимеризации ($q_b < q \leq q_{\max}$),
- 4) область автоторможения полимеризации ($q_{\max} < q \leq q_{\lim}$).

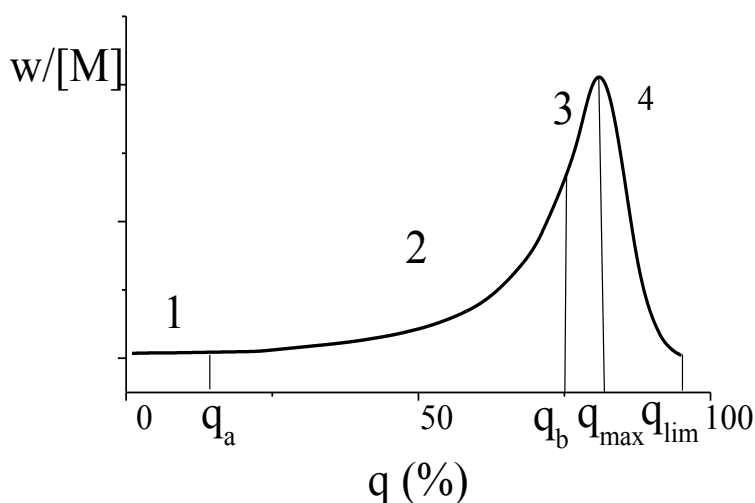


Рисунок 2.10. Четыре кинетические области в радикальной полимеризации

Рассмотрим последовательно эти четыре области конверсий, в которых константы элементарных стадий реакции зависят от изменения физико-химического состояния реакционных систем (табл. 2.20).

Таблица 2.20. Кинетические данные полимеризации ММА при комнатной температуре

Кинетическая область	Конверсия, %	k_p , л/моль с	$k_o \cdot 10^5$, л/моль с	Скорость, %/ч	время жизни радикала, с
1	1	380	400	3.5	0.9
2	20	270	70	6	2
	40	370	9	23	6
3	60	75	0.5	200	27
4	80	1	0.008	3	220

1) Область начальных конверсий.

Для этой области характерно постоянство приведенной скорости радикальной полимеризации, поскольку не меняются константы элементарных актов. В полимеризационной среде свободно плавают в объеме полимерные клубки. Верхний предел области начальных конверсий наступает, когда весь объем реакционной массы занят набухшими клубками образующегося полимера и начинается их перекрывание и взаимное проникновение с образованием так называемой физической сетки зацеплений. Это переход получил название конверсии начала автоускорения или точки кроссовера (q_a).

2) Область автоускорения полимеризации. (Гель-эффект)

Вторая характерная область – область автоускорения полимеризации – связана с падением константы скорости обрыва в результате диффузионного ограничения подвижности растущих цепей. Выше мы отмечали, что диффузионную подвижность макромолекул в первом приближении можно разделить на крупно- и мелко-масштабную (трансляционную подвижность макромолекул как целого и сегментальную подвижность отдельных участков макромолекул). В области начальных конверсий реакция обрыва цепи для большинства гибкоцепных виниловых полимеров находится в области диффузионного контроля, определяемого подвижностью сегментов растущих цепей. При образовании сетки зацеплений изменяется механизм диффузионного контроля, и реакция обрыва уже контролируется трансляционной подвижностью растущих радикалов. В результате константа бимолекулярного обрыва становится эффективной, величина которой падает на несколько порядков с ростом конверсии. На скорость роста цепи сетка зацепления влияет намного слабее. Поэтому в этой области происходит увеличение скорости полимеризации – тем больше, чем больше степень превращения мономера в полимер. Автоускорение по ходу полимеризации вследствие падения скорости бимолекулярного обрыва получило название гель-эффекта (эффекта Троммсдорфа).

Кроме формирования сетки зацеплений по ходу полимеризации происходит также уменьшение свободного объема. В этом случае снижается сегментальная подвижность полимерных цепей, которая определяется величиной свободного объема или плотностью реакционной массы. Это обстоятельство также приводит к падению константы обрыва.

Степень проявления гель-эффекта зависит как от природы мономера, так и от условий проведения реакции. Виниловые мономеры обладают различным химическим строением, и отличаются величинами констант скоростей элементарных стадий радикальной полимеризации уже на начальных степенях превращения. Общим правилом является то, что чем выше сегментальная подвижность полимерной цепи (чем более гибкая цепь) и чем выше сродство полимера к мономеру, тем развернутее будут полимерные клубки и тем раньше наступит точка кроссовера. Поэтому для таких мономеров, как алкилакрилаты, винилацетат, автоускорение полимеризации начинается намного раньше (практически с самого начала), чем для стирола или ММА.

Необходимо подчеркнуть, что причина гель-эффекта кроется в образовании физической сетки зацепления макрорадикалов, а не в увеличении вязкости среды. Об этом говорит наглядный опыт М.Б. Лачинова, который показал, что искусственное увеличение вязкости полимеризата стирола, растворением в нем ПММА (несовместимого с ПС) никак не влияет на скорость полимеризации стирола. Напротив, при загущении полимеризата полистиролом, в условиях формирования сетки зацепления, происходит резкое возрастание скорости.

3) Переходная область полимеризации.

Дальнейшее увеличение конверсии приводит к повышению плотности сетки зацеплений и снижению доли свободного объема. Это приводит к увеличению скорости полимеризации, однако ускорение (производная приведенной скорости по времени) реакции снижается, и скорость полимеризации выходит на максимум. Для объяснения такого поведения пока нет единого мнения, одно из них – изменение механизма обрыва радикалов от бимолекулярного к мономолекулярному, так называемому "обрыву через рост", когда происходит замуровывание радикалов в густой полимерной сетке. Такую гипотезу подтверждают данные ЭПР.

4) Область автоторможения полимеризации.

Завершает полимеризацию область автоторможения, когда в режим диффузионного контроля переходят элементарные акты с участием низкомолекулярных компонентов – реакции инициирования и роста цепей. В области автоторможения весьма существенно соотношение температуры стеклования получаемого полимера и температуры реакции. При температурах реакции ниже температуры стеклования полимеризат стеклует еще до полного завершения полимеризации и все химические

реакции останавливаются. Таким образом существует не только термодинамический запрет на предельную степень превращения, но и кинетический, причем последний может наступать намного раньше. Например, при полимеризации ММА при 70°C термодинамически возможная предельная конверсия близка к 100%, а кинетически возможная составляет всего 85 – 90%.

Изменение кинетических параметров полимеризации вызывает не только изменение скорости полимеризации, но и молекулярно-массовых характеристик полимера. Функция ММР полимера до стадии автоускорения не меняется. Коэффициент полидисперсности составляет 1.5 или 2 в зависимости от типа ограничения цепи. В области гелевого эффекта мгновенная ММ образующихся макромолекул скачкообразно возрастает в соответствии с падением константы обрыва. На кривых ММР появляется высокомолекулярная мода, которая отвечает макромолекулам, сформировавшимся на стадии гелевого эффекта. ММР полимера становится бимодальным (рис. 2.11). Формальный коэффициент полидисперсности может возрасти до 4 – 6.

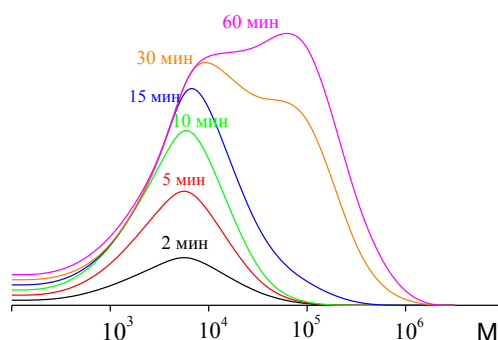


Рисунок 2.11. Эволюция ММР полиметилметакрилата, полученного радикальной полимеризацией (15 мин – начало автоускорения)

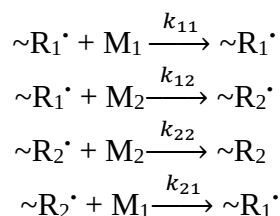
2.8. Радикальная сополимеризация

Сополимеризация имеет важное практическое значение благодаря широким возможностям получения полимеров с новыми свойствами. Изменяя природу сомономеров, их соотношение и распределение мономерных звеньев в макромолекулах сополимеров, можно регулировать физико-химические свойства. Особенно важна в этом отношении радикальная сополимеризация в силу своей универсальности. Число сополимеров, получаемых радикально, не поддается даже примерной оценке. Среди многотоннажных продуктов радикальной сополимеризации – сополимеры ABS (акрилонитрил-стирол-бутадиен), SAN (стирол-акрилонитрил), этилен-винилацетат, этилен-акриловая кислота, бутадиен-нитрильный каучук, винилхлорид-винилиденхлорид и др. Даже промышленно производимые гомополимеры, как правило, содержат несколько процентов сомономеров, например, полиакрилонитрил – 2–5% метилакрилата и итаконовой кислоты.

Радикальная сополимеризация, кроме того, позволяет вовлечь в полимеризацию те мономеры, которые в силу стерических или энергетических причин не способны к гомополимеризации – малеиновый ангидрид, простые виниловые эфиры, олефины.

2.8.1. Концевая модель Майо-Льюиса

Основная модель, используемая для описания состава сополимера, образующегося при радикальной сополимеризации двух мономеров M_1 и M_2 называется концевой, потому что в рамках этой модели активность радикала роста определяется только активностью концевого звена. Рост цепи описывается 4-мя уравнениями:



Концевая модель была разработана одновременно и независимо в 1944 г. тремя группами ученых, но вошла в полимерную химию под именами американских химиков Майо и Льюиса. Уравнение состава сополимера (вывод которого доступен в любом учебнике по ВМС) связывает мольные доли мономеров (f) в исходной смеси и мольные доли звеньев в сополимере (F):

$$\frac{F_1}{F_2} = \frac{f_1}{f_2} \cdot \frac{r_1 f_1 + f_2}{r_2 f_2 + f_1} \quad (2.6)$$

Таким образом, состав сополимера определяется составом мономерной смеси и двумя параметрами r_1 и r_2 , которые в русской литературе называются константами сополимеризации, а в английской – относительными активностями (reactivity ratio) мономеров. Последнее название более удачно, поскольку r_1 и r_2 представляют собой отношения констант скоростей присоединения к данному активному центру молекул "своего" и "чужого" мономеров, то есть являются мерой активности мономера.

Подчеркнем важный вывод из концевой модели: состав сополимера, полученного радикальной полимеризацией, определяется только составом мономерной смеси и значением констант сополимеризации. Он не зависит ни от природы инициатора, ни от скорости инициирования, ни от механизма ограничения цепи. Он также очень слабо зависит от температуры, поскольку константы r_1 и r_2 являются отношением элементарных констант роста с примерно одинаковой энергией активации.

Оговоримся, что уравнение Майо-Льюиса, хотя и универсально и описывает состав подавляющего числа сополимеров, получаемых радикально, справедливо не всегда. Так, оно "плохо работает", при чередующейся сополимеризации или при сополимеризации гидрофильного мономера с гидрофобным, например, акриловой кислоты со стиролом (см. ниже).

Применим модель ТИР к описанию констант сополимеризации. Подробно постулаты этой модели изложены в разделе 2.2. Напомним, что согласно ТИР, значение констант роста определяется тепловым эффектом реакции Q , а тот в свою очередь – энергией химических связей и сопряжением электронов (λ) в мономере и радикале. Для реакции присоединения радикала R_1 к мономеру M_1 основные уравнения ТИР естественно будут такими же, как в гомополимеризации M_1 .

$$\begin{aligned}
Q^{(11)} &= Q_0 - \lambda_{M1} \\
E_a^{(11)} &= E_{a0} + \alpha \lambda_{M1}
\end{aligned}$$

Тогда, $k_{11} = A_{11} \exp\{-(E_0 + \alpha \lambda_{M1})/RT\}$. Аналогично получаем выражения для трех остальных констант роста:

$$k_{12} = A_{12} \exp\{-(E_0 + \alpha(-\lambda_{R2} + \lambda_{M2} + \lambda_{R1}))/RT\}$$

$$k_{21} = A_{21} \exp\{-(E_0 + \alpha(\lambda_{M1} - \lambda_{R1} + \lambda_{R2}))/RT\}$$

$$k_{22} = A_{22} \exp\{-(E_0 + \alpha \lambda_{M2})/RT\};$$

Полагая, что все 4 предэкспоненты примерно одинаковы $A_{11} \approx A_{12} \approx A_{22} \approx A_{21}$, получаем:

$$\begin{aligned}
r_1 &= \frac{k_{11}}{k_{12}} = \frac{A_{11} \exp\{-(E_0 + \alpha \lambda_{M1})/RT\}}{A_{12} \exp\{-(E_0 + \alpha(\lambda_{M2} - \lambda_{R2} + \lambda_{R1}))/RT\}} = \frac{\exp\{\alpha(\lambda_{R1} - \lambda_{M1})\}}{\exp\{\alpha(\lambda_{R2} - \lambda_{M2})\}} \\
r_2 &= \frac{k_{22}}{k_{21}} = \frac{A_{22} \exp\{-(E_0 + \alpha \lambda_{M2})/RT\}}{A_{21} \exp\{-(E_0 + \alpha(\lambda_{M1} - \lambda_{R1} + \lambda_{R2}))/RT\}} = \frac{\exp\{\alpha(\lambda_{R2} - \lambda_{M2})\}}{\exp\{\alpha(\lambda_{R1} - \lambda_{M1})\}}
\end{aligned}$$

Откуда следует, что согласно ТИР для радикальной сополимеризации должно выполняться правило $r_1 \cdot r_2 = 1$. Оказывается, что это далеко не всегда так (табл. 2.21), поскольку в ТИР не учтены иные важные факторы.

Таблица 2.21. Константы сополимеризации стирола с различными мономерами

M ₂	r ₁	r ₂	r ₁ r ₂
бутадиен	0.78	1.39	1.08
<i>n</i> -метоксистирол	1.16	0.88	0.95
ММА	0.52	0.46	0.24
АН	0.2	0.1	0.02
малеиновый ангидрид	0.04	0.015	6·10 ⁻⁴

2.8.2. Полярные эффекты в реакциях радикальной сополимеризации

Схема Q–e Алфрея -Прайса

Для того чтобы описать случаи сополимеризации, невозможные в рамках ТИР, Алфрей и Прайс кроме параметров, которые отвечают за энергию сопряжения электронов в радикале и мономере добавили параметр, который характеризует поляризацию двойной связи, вносимую заместителем. Сама модель получила название "Q–e" (схема Алфрея-Прайса).

Отметим достоинства и недостатки этой модели.

1. Несомненна ее практическая значимость. Схема Q–e, которую Алфрей и Прайс предложили спустя всего три года после открытия уравнения Майо-Льюиса, до сих пор является в руках экспериментаторов основным инструментом предсказания констант радикальной сополимеризации. Константы Q и e табулированы во всех полимерных справочниках.

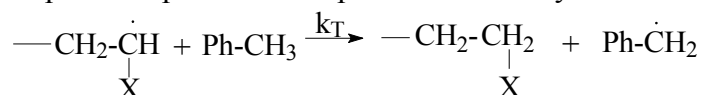
2. Эта модель насколько проста в обращении, настолько трудна в теоретическом обосновании; хотя и предпринимались неоднократно попытки ее обосновать, она остается чисто эмпирической.

3. Основной недостаток схемы Алфрея-Прайса состоит в допущении равного влияния полярного заместителя на активность мономера и радикала. На самом деле это не так, и на активность радикала полярный заместитель оказывает в несколько раз большее влияние, чем на активность мономера.

Схема α–β Бэмфорда-Дженкинса

Наиболее удачной попыткой описать отдельно влияние энергии сопряжения и полярности заместителя в мономере и радикале на константы сополимеризации и сделать привязку к реальным кинетическим константам можно считать схему эталонов активности Бэмфорда-Дженкинса (α – β схема, patterns of reactivity scheme).

В отличие от предыдущей, в этой схеме мерой активности радикала роста была выбрана константа скорости передачи цепи радикала на толуол k_T:



Предполагается, что константа скорости этой реакции наименее чувствительна к влиянию полярного эффекта заместителя X, и определяет только "истинную" активность радикала. Еще одним параметром, характеризующим активность радикала, служит константа Гаммета σ. Реакционная способность мономера является также функцией двух переменных α и β, отвечающих за его полярность и сопряжение соответственно. В отличие от схемы Q–e, параметр α имеет отрицательный знак для электронно-донорных эффектов и положительный – для электронно-акцепторных.

В общем виде константа скорости присоединений радикала (1) к мономеру (2) описывается суммой трех слагаемых:

$$\lg k_{12} = \lg k_{1T} + \alpha_2 \sigma_1 + \beta_2 \quad (2.7)$$

Таким образом, логарифм константы скорости присоединения любого радикала к мономеру и логарифм константы передачи цепи этого радикала на толуол связаны прямой пропорциональностью. Константы сополимеризации представляются в виде функции не четырех (как в схеме Q-e), а шести переменных:

$$\begin{aligned} \lg r_1 &= \sigma_1(\alpha_1 - \alpha_2) + (\beta_1 - \beta_2) \\ \lg r_2 &= \sigma_2(\alpha_2 - \alpha_1) + (\beta_2 - \beta_1) \end{aligned} \quad (2.8)$$

Поэтому эта схема более точная. Кроме того, перед схемой Q-e у этой модели еще два существенных преимущества:

- у нее нет нужды в произвольном выборе стандартной точки,
- она описывает реакционную способность радикала не только в реакции роста, но и в реакции передачи цепи. (Во втором случае в формуле (2.7) константы α_2 и β_2 относятся к передатчику; а формула (2.8) описывает логарифм константы передачи цепи $\lg C_1$).

Нахождение параметров α и β – задача аналогичная определению Q и e. Для этого существуют 6 эталонов активности (стирол, ММА, метакрилонитрил, акрилонитрил, метилакрилат и винилацетат), для которых надежно установлены константы передачи цепи на толуол и Гаммета (табл. 2.22). Определяют константы сополимеризации исследуемого мономера не менее чем с двумя эталонами активности и строят линейную зависимость этих констант от константы Гаммета в координатах уравнения (2.8). Из тангенса угла наклона прямой находят параметр α , а из отрезка, отсекаемого по оси ординат, параметр β . Значения α и β табулированы в справочной литературе (табл. 2.23).

Параметры схемы Алфрея-Прайса и схемы Бэмфорда-Дженкинса связаны следующими соотношениями:

$$\begin{aligned} -e_1(e_1 - e_2) &= \sigma_1(\alpha_1 - \alpha_2) \\ \ln Q_1 - \ln Q_2 &= \beta_1 - \beta_2 \end{aligned}$$

Таблица 2.22. Эталоны активности в схеме Бэмфорда-Дженкинса при 60°C.

Мономер	k_p , л/моль·с	k_t , л/моль·с	σ	α	β
стирол	174	0.0021	-0.01	0	4.85
ММА	734	0.0125	0.28	-1.5	4.9
метакрилонитрил	201	0.02	0.49	-2.8	5.4
акрилонитрил	2458	0.785	0.66	-3.0	5.3
метилакрилат	2090	0.56	0.45	-3.0	5.2
винилацетат	3700	7.73	0.31	0	3.0

Таблица 2.23. Примеры значений полярного фактора (α) и фактора сопряжения (β) для мономеров и передатчиков цепи

субстрат	α	β
бутадиен	0	5.03
стирол	0	4.85
винилацетат	0	3.0
ММА	-1.5	4.90
винилхлорид	-1.5	3.65
акриловая кислота	-3.0	5.52
акрилонитрил	-3.0	5.30

субстрат	α	β
n-BuSH	-4.8	6.05
CCl ₄	-4.3	5.25
N(Et) ₃	2.4	1.80

Несмотря на бóльшую точность схемы α - β по сравнению со схемой Q-e, широкого практического применения у экспериментаторов она не нашла. Позднее, сами авторы предложили исправленный вариант данной схемы, выбрав в качестве базисной величины не константу передачи цепи на толуол, а константу присоединения радикала роста к стиролу. Модель получила название "u-v".

2.8.3. Особые случаи радикальной сополимеризации

1) Чередующаяся сополимеризация

Наиболее наглядно влияние полярного фактора реализуется в чередующейся (alternative) сополимеризации. Чередующаяся последовательность звеньев в сополимере реализуется при сополимеризации электронно-донорного мономера с акцепторным. Но этого недостаточно. Необходимо также, чтобы:

- обе константы сополимеризации стремились к нулю, т.е. константы перекрестного роста были на порядки выше констант гомополимеризации ($k_{12}k_{21} \gg k_{11}k_{22}$);
- акцепторный мономер не был способен к гомополимеризации, например, в силу стерических ограничений ($k_{22} \approx 0$).

Типичным примером такой системы служит пара стирол – малеиновый ангидрид. Хотя макрорадикалы малеинового ангидрида гораздо активнее стирола, преимущественным оказывается чередующийся рост за счет донорно-акцепторных взаимодействий. Соплимеризация характеризуется набором элементарных констант роста: $k_{11}=150$, $k_{12}=20000$, $k_{22} \approx 0$, $k_{21} \approx 500$ л/моль с.

В качестве донорного мономера в чередующейся сополимеризации, кроме стирола участвуют простые виниловые эфиры и олефины. Среди распространенных акцепторных мономеров – малеиновый ангидрид, сернистый ангидрид, имиды непредельных кислот.

Необходимо отметить, что в чередующуюся сополимеризацию вступают также аллиловые мономеры, не способные к гомополимеризации. Константы присоединения донорного аллильного радикала к акцепторному мономеру настолько велики, что делают вероятность деградиционной передачи цепи на аллильный мономер пренебрежимо низкой. По этой же причине многие ингибиторы, такие как хиноны и др., не ингибируют чередующуюся сополимеризацию.

В науке шла длительная дискуссия между сторонниками двух основных взглядов на причину чередования звеньев в сополимере. Кроме концепции, изложенной выше, существует также комплексно-радикальная модель, которая предполагает участие в сополимеризации не отдельных мономеров А и В, а их комплексов с переносом заряда А-В, что и определяет строгое чередование звеньев. Попытка примирения двух концепций была предпринята В.Б. Голубевым, который предположил, что комплекс образуется между радикалом роста и мономером.

2) Соплимеризация с избирательной сорбцией мономера (boot-strap effect)

Эффект избирательной сорбции мономеров в радикальной сополимеризации был открыт на рубеже 70/80-х годов 20 века практически одновременно в работах отечественных (Ю.Д. Семчиков, Нижний Новгород), американских (H.J. Harwood, Akron) и польских (K. Plochowska, Варшава) учёных. Оказалось, что при сополимеризации стирола с метакриловой или акриловой кислотой, метакрило- или акрилонитрилом в разных растворителях существенно меняется состав сополимера, и соответственно – константы сополимеризации. Это не характерно для радикальной сополимеризации, обычно не чувствительной к природе растворителя. Эффект обусловлен тем, что внутри растущего

макромолекулярного клубка происходит перераспределение концентраций мономеров и растворителя, и реальная концентрация мономеров отличается от изначально взятой. Чем больше различаются растворители по сродству к гомополимерам, тем сильнее проявляется эффект избирательной сорбции в сополимеризации. В разных растворителях константы сополимеризации могут различаться в несколько раз.

Эффект избирательной сорбции может проявляться и при сополимеризации в массе. Это происходит, если вследствие избирательной сорбции одного из мономеров клубком растущего радикала его локальная концентрация в зоне реакции возрастает. В результате кажущаяся активность этого мономера оказывается выше истинной. Чаще всего такая ситуация реализуется при сополимеризации гидрофобного мономера с гидрофильным, например при сополимеризации стирола с акриламидом, метакриловой или акриловой кислотой. В этом случае гидрофильный мономер специфически сорбируется на растущей полимерной цепи за счет образования водородных связей, повышая тем самым локальную концентрацию мономера вокруг активного центра. Естественно, чем длиннее цепь, тем сильнее проявляется этот эффект. Это находит отражение в зависимости состава сополимера (и следовательно, констант сополимеризации) от его ММ.

2.8.4. Методы определения констант сополимеризации

Константы сополимеризации r_1 и r_2 являются важнейшими характеристиками, позволяющими прогнозировать условия синтеза сополимеров заданного состава. Для их определения используют различные методы, все они основаны на решении уравнения Майо-Льюиса. Их можно разделить на две группы – графические и численные. Более распространенными являются графические методы определения как более наглядные.

1) Метод пересечений Майо-Льюиса

Уравнение Майо-Льюиса можно переписать так, что получается линейная зависимость между величинами r_1 и r_2 :

$$r_2 = \frac{f_1}{f_2} \left\{ \frac{F_2}{F_1} \left(\frac{f_1}{f_2} r_1 + 1 \right) - 1 \right\}$$

В серии опытов (обычно не менее 3) с различными исходными соотношениями мономеров определяют состав полученных на начальных конверсиях сополимера. Затем для каждого исходного состава строят прямую $r_2 = f(r_1)$. В результате получают набор прямых, которые в идеальном случае должны пересекаться в одной точке, но в действительности дают набор точек пересечения. Искомые величины констант сополимеризации вычисляют как центр тяжести поля точек пересечения (рис. 2.12а).

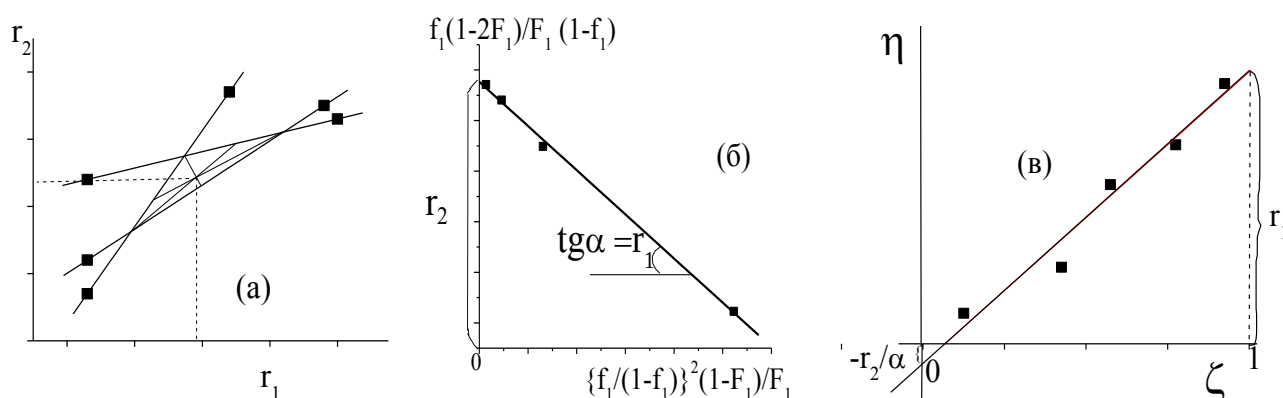


Рисунок 2.12. Определение констант сополимеризации по методу Майо-Льюиса (а), Файнмана-Росса (б) и Келена-Тюдоса (в)

2) Метод Файнмана-Росса

Уравнение Майо-Льюиса в этом случае используется в линеаризованной форме: $y = r_2 - r_1 x$, где

$$y = \frac{f_1(1-2F_1)}{(1-f_1)F_1}; \quad x = \left(\frac{f_1}{1-f_1} \right)^2 \frac{1-F_1}{F_1}$$

Получают серию точек $y=f(x)$, которые ложатся на прямую с тангенсом угла наклона $-r_1$ и отрезком, отсекаемым на оси ординат равным r_2 (рис. 2.12б).

3) Метод Келена-Тьюдоша

Данный метод является развитием предыдущего с целью минимизировать ошибку в разбросе экспериментальных данных с помощью фактора α . Вводятся специальные параметры η и ξ : $\eta = r_1 \zeta - \frac{r_2}{\alpha} (1-\zeta)$, где

$$\eta = \frac{([M_1]/[M_2]) \{ [m_1]/[m_2] - 1 \}}{[m_1]/[m_2]} : \left(\alpha + \frac{([M_1]/[M_2])^2}{[m_1]/[m_2]} \right)$$

$$\zeta = \frac{([M_1]/[M_2])^2}{[m_1]/[m_2]} : \left(\alpha + \frac{([M_1]/[M_2])^2}{[m_1]/[m_2]} \right)$$

$$\alpha = \sqrt{\left[\frac{([M_1]/[M_2])^2}{[m_1]/[m_2]} \right]_{\min} \left[\frac{([M_1]/[M_2])^2}{[m_1]/[m_2]} \right]_{\max}}$$

Индексы $\min$ и $\max$ относятся к экстремальным значениям отношений величин из ряда опытных данных. По экспериментальным данным строят график в координатах $\eta = f(\xi)$ и получают линейную зависимость (рис. 2.12в). Отрезок, отсекаемый по оси ординат равен $-r_2/\alpha$, а значение η при $\xi=1$ дает r_1 .

Достоинство графических методов заключается в их наглядности, позволяющей отбрасывать ошибочные экспериментальные данные. Главный недостаток этих методов – в "несимметричности" в определении констант: при замене первого мономера на второй при построении указанных прямых, значения констант изменяются (иногда довольно сильно).

4) Численные методы расчета

В настоящее время для расчета констант сополимеризации используются различные компьютерные программы, позволяющие численно решать системы уравнений Майо-Льюиса или его анаморфоз, используя различные алгоритмы минимизации отклонения кривой состава $F=f(f)$ от экспериментальных точек (подробнее см. [7]).

2.8.5. Кинетические особенности элементарных актов сополимеризации

Рост цепи. Предконцевая модель.

По аналогии со скоростью радикальной гомополимеризации уравнение для скорости сополимеризации можно записать в виде:

$$w = \langle k_p \rangle [M][R],$$

$$\text{или } w = \langle k_p \rangle [M] \frac{w_i^{1/2}}{\langle k_o \rangle^{1/2}}$$

где $\langle k_p \rangle$ и $\langle k_o \rangle$ – эффективные константы роста и обрыва цепи, w_i – скорость инициирования, $[M]$ и $[R]$ – суммарные концентрации обоих мономеров и радикалов роста.

Согласно концевой модели Майо-Льюиса, эффективная константа скорости роста в сополимеризации определяется как

$$\langle k_p \rangle = \frac{r_1 f_1^2 + 2 f_1 f_2 + r_2 f_2^2}{r_1 f_1 / k_{11} + r_2 f_2 / k_{22}} \quad (2.9)$$

Оказывается, что уравнение 2.9 не описывает практически ни одну скорость сополимеризации. Экспериментальные точки, как правило, лежат ниже теоретической кривой (рис. 2.13).

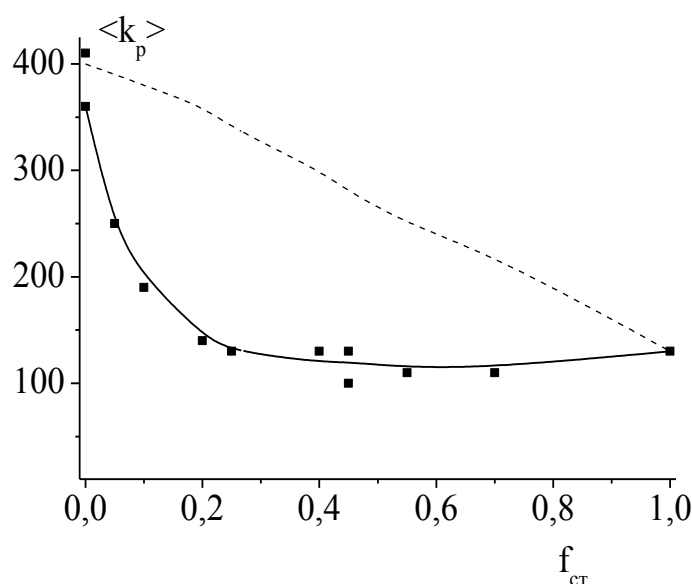
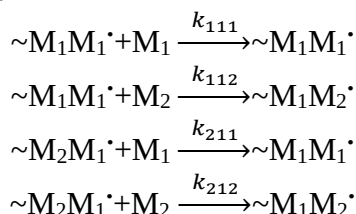
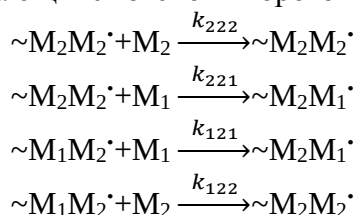


Рисунок 2.13. Экспериментальные значения констант роста при сополимеризации стирола с ММА (точки), а также теоретические кривые в рамках концевой (пунктир) и предконцевой модели (сплошная кривая).

Для разрешения этой проблемы была предложена предконцевая модель роста цепи (Мерца-Алфрея-Голдфингера). В этой модели реакционная способность радикалов роста зависит не только от природы концевого звена, но и от природы предпоследнего звена, поэтому элементарных актов роста вдвое больше. Для радикалов роста, оканчивающихся звеном первого типа, 4 реакции:



и для радикалов роста, оканчивающихся звеном второго типа, 4 реакции:



В этом случае для описания процесса необходимо использовать уже 6 констант:

$$r_{11} = \frac{k_{111}}{k_{212}}, \quad r_{21} = \frac{k_{211}}{k_{212}}, \quad r_{22} = \frac{k_{222}}{k_{221}}, \quad r_{12} = \frac{k_{122}}{k_{212}}, \quad s_1 = \frac{k_{211}}{k_{111}}, \quad \text{и} \quad s_2 = \frac{k_{122}}{k_{222}}.$$

Однако на практике обычно ограничиваются четырьмя, полагая, что $r_{11} = r_{21} = r_1$ и $r_{22} = r_{12} = r_2$. Если это упрощение справедливо, говорят о неявном эффекте предконцевого звена. Таким образом, по сравнению с концевой моделью, вводятся два дополнительных параметра s . По физическому смыслу параметр s – это мера активности предконцевого звена в радикале, потому что он показывает, во сколько раз чужое предконцевое звено активизирует радикал в присоединении к своему мономеру.

С учетом 4-х констант сополимеризации стирола с ММА: $r_1 = 0.52$, $r_2 = 0.42$, $s_1 = 0.30$ и $s_2 = 0.27$ получается идеальное совпадение теоретической кривой (сплошная линия

на рисунке 2.13) и экспериментальных точек. В настоящее время число констант в предконцевой модели свели к трем, оставив одну усредненную константу активности радикалов $s = 0.35$, поскольку для большинства сополимеризационных систем величина s лежит в интервале 0.3 – 0.4. Ограниченность модели предконцевого звена проявляется в том, что она, в отличие от модели концевого звена, не может адекватно описать состав сополимера.

Было сделано предположение, что неявный эффект предконцевого звена, то есть не отражающийся на составе сополимера, может возникать из-за небольших различий в энергиях стабилизации радикала предконцевой группой в переходных состояниях роста. Остается открытым вопрос: почему эта стабилизация не зависит от природы предконцевого звена? Случаи, когда все 6 констант сополимеризации отличны от единицы получил название явного эффекта предконцевого звена. Примеров реализации последнего эффекта пока не получено.

Обрыв цепи

Для выражения эффективной константы обрыва $\langle k_o \rangle$ в сополимеризации предложено несколько эмпирических и полуэмпирических моделей. В их основу положено два допущения.

Первое предполагает, что k_o определяются сегментальной диффузией в макрорадикалах, а та в свою очередь, – их составом. Поэтому константа скорости обрыва – это аддитивная величина из элементарных констант, в простейшем случае – уравнении Норта, учитывающая только константы обрыва в гомополимеризации:

$$\langle k_o \rangle = k_{o,11}F_1 + k_{o,22}F_2$$

Уточнения этого уравнения включают также перекрестную константу обрыва:

$$\langle k_o \rangle = k_{o,11}F_1 + k_{o,22}F_2 + 2k_{o,12}F_1F_2,$$

или доли диад в сополимере

$$\langle k_o \rangle = k_{o,11}(M_1M_1) + k_{o,22}(M_2M_2) + k_{o,12}(M_1M_2),$$

Обычно $k_{o,12}$ находится как среднегеометрическое из констант обрыва в гомополимеризации $k_{o,12} = (k_{o,11}k_{o,22})^{1/2}$.

Вторая гипотеза считает, что константа обрыва определяется долей (q) концевых радикалов двух типов. В этом случае выражение для эффективной константы обрыва приобретает вид уравнения Фукуды:

$$1/\langle k_o \rangle = q_1/k_{o,11} + q_2/k_{o,22}$$

Для верификации названных моделей, к сожалению, не хватает экспериментальных данных.

2.8.6. Композиционные характеристики сополимеров

Существуют три важных композиционных параметра, которые определяют физико-химические свойства сополимеров:

- средний состав сополимера;
- внутримолекулярное распределение звеньев;
- композиционная неоднородность макромолекул.

1) Внутримолекулярное распределение звеньев

Сополимеры могут иметь один и тот же состав, но разное распределение звеньев по цепи. Например, сополимер состава 1:1 может быть и чередующимся, и блок-, и привитым сополимером, и статистическим, причем последний – с различной степенью микроблочности в цепи. Для того чтобы охарактеризовать распределение звеньев чаще всего используют набор вероятностей образования диад, триад, тетрад и т.д. n -ад звеньев.

В рамках концевой модели доли диад (M_1M_1) , (M_2M_2) и (M_1M_2) в сополимере выражаются квадратными уравнениями:

$$P_{11} = \frac{r_1(f_1/f_2)^2}{c}; \quad P_{12} = \frac{f_1/f_2}{c}; \quad P_{22} = \frac{r_2}{c}, \quad \text{где } c = r_1(f_1/f_2)^2 + 2f_1/f_2 + r_2$$

Как и состав сополимера, диадное распределение звеньев зависит от относительной активности мономеров и состава мономерной смеси. Это наглядно демонстрирует рисунок 2.14, на котором указаны доли диад P_{11} , P_{12} и P_{22} . В случае, когда $r_1 > 1$, а $r_2 < 1$ (рис. 2.14а), почти во всей области составов мономерной смеси выполняется неравенство $P_{11} > P_{12} > P_{22}$, и только в узкой области недостатка компонента M_1 зависимость будет обратная: $P_{11} < P_{12} < P_{22}$. При $r_1 < 1$, $r_2 > 1$ (рис. 2.14б) картина зеркально симметрична. Если $r_1 < 1$ и $r_2 < 1$ (рис. 2.14в), то практически во всей области составов максимальна вероятность образования гетеро-диад, т.е. сополимер имеет строение близкое к чередующемуся.

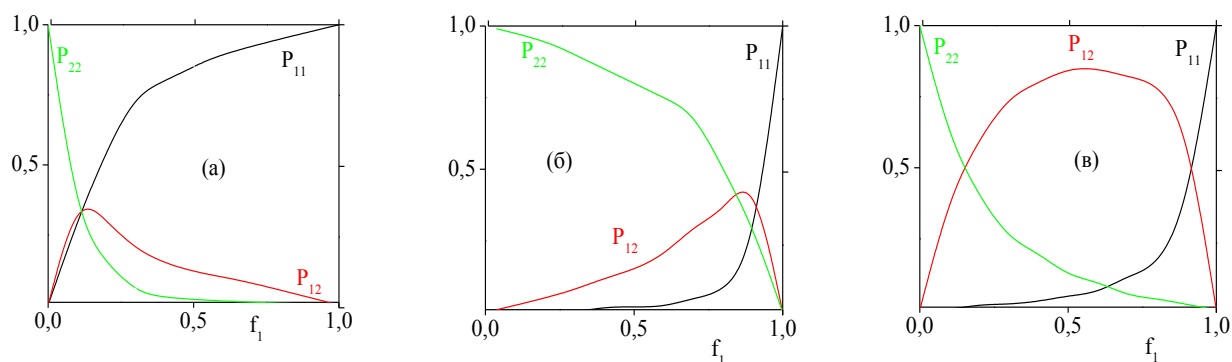


Рисунок 2.14. Доли диад мономерных звеньев в сополимере (расшифровка в тексте).

Внутримолекулярное распределение звеньев в сополимере характеризует также параметр микроблочности ν – средняя длина последовательности одинаковых мономерных звеньев в цепи (табл. 2.24). В рамках концевой модели он выражается простой формулой: $\nu_1 = 1 + r_1 f_1 / f_2$ и $\nu_2 = 1 + r_2 f_2 / f_1$.

Таблица 2.24. Параметр микроблочности при радикальной сополимеризации стирола с MMA

f_{ST}	f_{MMA}	ν_1	ν_2
0.1	0.9	1.05	4.3
0.3	0.7	1.2	2.1
0.5	0.5	1.5	1.5
0.7	0.3	2.2	1.2
0.9	0.1	5.2	1.04

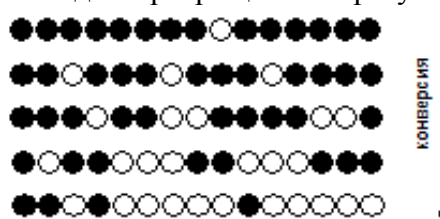
Как видно из таблицы 2.24, в радикальной сополимеризации, даже в условиях избытка одного из мономеров, получить длинные блоки из одинаковых звеньев не удаётся, а преобладает случайное распределение звеньев.

2) Композиционная неоднородность сополимера

Композиционная неоднородность сополимера (неоднородность распределения макромолекул по составу) бывает двух видов – мгновенная и конверсионная. Мгновенная композиционная неоднородность обусловлена случайным характером присоединения мономерных звеньев в ходе роста цепи. В результате состав каждой макромолекулы будет несколько отличаться от среднего состава сополимера. На самом деле мгновенная композиционная неоднородность при условии высокой степени полимеризации настолько мала, что в радикальной полимеризации ее не учитывают.

Конверсионная композиционная неоднородность формируется за счет того, что состав мономерной смеси в общем случае меняется в ходе сополимеризации: активный

мономер всегда расходуется быстрее, чем неактивный. На схеме ниже он показан черным кружком. Поэтому на каждой стадии превращения образуются молекулы иного состава:



К концу сополимеризации образуется композиционно неоднородный продукт из молекул разного состава.

Исключение составляет случай сополимеризации с $r_1 < 1$ и $r_2 < 1$, где существует уникальная точка, в которой состав сополимера совпадает с составом мономерной смеси, поэтому в ходе реакции состав сополимера не меняется. Эта точка называется азеотропной. На кривой состава сополимера она находится на пересечении с диагональю диаграммы (рис. 2.15.). При остальных составах и в этом случае также образуется композиционно-неоднородный продукт.

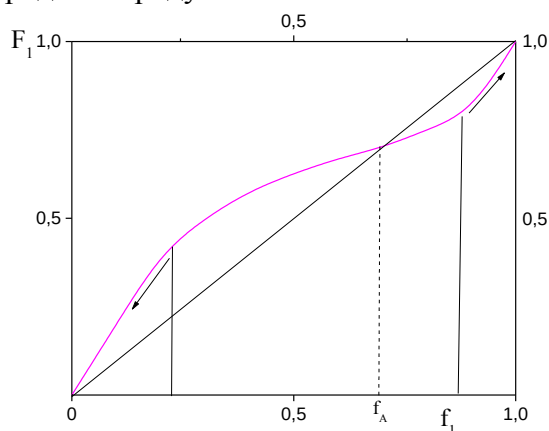


Рисунок 2.15. Диаграмма состава для случая $r_1 < 1$ и $r_2 < 1$. Стрелки показывают изменение состава сополимера по ходу сополимеризации. f_A – точка азеотропа

Композиционную неоднородность обычно характеризуют функцией распределения макромолекул по составу (в английской литературе принято обозначение CCD, chemical composition distribution). Она отражает весовую долю макромолекул данного состава. Экспериментально эту функцию получают методом жидкостной хроматографии высокого разрешения (HPLC). На рис. 2.16 в качестве примера приведены кривые распределения для сополимера стирола с бутадиеном, полученного на глубоких конверсиях радикальной сополимеризацией из смеси, содержащей 38 мол. % стирола ($r_1=0.5$, $r_2=1.5$).

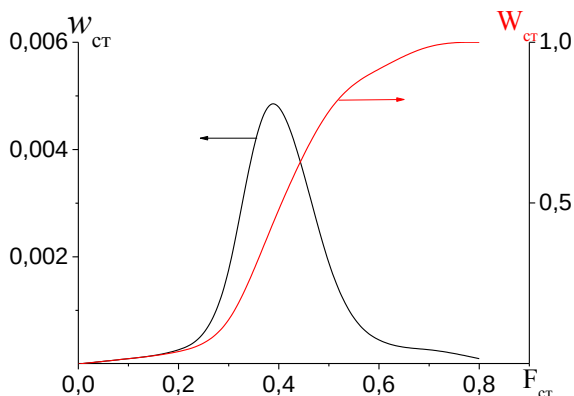


Рисунок 2.16. Дифференциальная ($w_{ст}$) и интегральная ($W_{ст}$) кривые распределения макромолекул по составу для сополимера стирола с бутадиеном ($f_s=0.38$).

Количественной мерой композиционной неоднородности служит величина дисперсии, которую рассчитывают в соответствии с законами математической статистики, т.е.

$$\langle \sigma^2 \rangle = \frac{1}{N-1} \sum (F_{1i}^2 - \langle F_1 \rangle^2),$$

или ее относительная величина $\langle \sigma^2 \rangle / \sigma_{\max}^2$, где $\sigma_{\max}^2 = F_1 F_2$ – значение для смеси двух гомополимеров.

Дисперсия композиционной неоднородности возрастает от начальных конверсий к конечным от 10^{-7} до 10^{-4} – 10^{-1} . Чем больше различаются относительные активности сомономеров, тем больше композиционная неоднородность продукта сополимеризации. Так, дисперсия композиционной неоднородности конечного продукта сополимеризации стирола с ММА ($r_1=0.52$, $r_2=0.46$) в эквимольной смеси равна 0.3 % и повышается до 5 % в системе винилхлорид – винилиденхлорид ($r_1=3.2$, $r_2=0.3$).

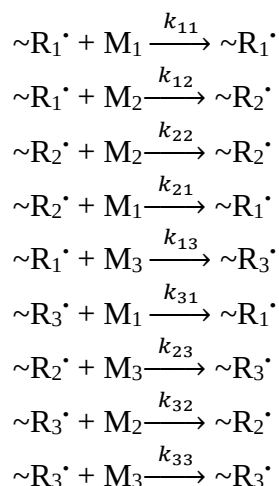
Максимально неоднородный по составу продукт получается при чередующейся сополимеризации, если донорный мономер взят в избытке. В этой системе образуется композиционно однородный чередующийся сополимер, до тех пор пока не закончится акцепторный мономер. Далее идет гомополимеризация донорного мономера.

Как правило композиционно-неоднородные сополимеры склонны к фазовому расслоению и имеют плохие эксплуатационные качества. Поэтому возрастания композиционной неоднородности по ходу синтеза сополимеров стараются избегать. Для этого существует два подхода:

- вести подпитку выгорающего, активного сомономера (компенсационный метод);
- проводить сополимеризацию вблизи точки азеотропа, если таковая существует.

2.8.7. Терполимеризация

Для описания радикальной терполимеризации или совместной полимеризации трех мономеров используются те же приемы, что и в рассмотренной бинарной сополимеризации. В рамках конечной модели полимеризация мономеров M_1 , M_2 и M_3 на включает 9 реакций роста.



и 6 констант сополимеризации

$$\begin{aligned} r_{12} &= k_{11}/k_{12}; \quad r_{21} = k_{22}/k_{21}; \quad r_{13} = k_{11}/k_{13}; \\ r_{31} &= k_{33}/k_{31}; \quad r_{23} = k_{22}/k_{23}; \quad r_{32} = k_{33}/k_{32} \end{aligned}$$

Математический аппарат для описания состава терполимера такой же, как и для бинарной сополимеризации, однако полученные уравнения намного более сложные [7]. Формулу состава терполимера впервые вывели Алфрей и Голдфингер. Принцип квазистационарности по концентрации радикалов в тройной полимеризации подразумевает, что сумма скоростей превращения i -радикала в j - и k -радикал равна скорости превращения j - и k -радикалов обратно в i -радикал:

$$\begin{aligned}
k_{12}[R_1][M_2] + k_{13}[R_1][M_3] &= k_{21}[R_2][M_1] + k_{31}[R_3][M_1] \\
k_{21}[R_2][M_1] + k_{23}[R_2][M_3] &= k_{12}[R_1][M_2] + k_{32}[R_3][M_2] \\
k_{31}[R_3][M_1] + k_{32}[R_3][M_2] &= k_{13}[R_1][M_3] + k_{23}[R_2][M_3]
\end{aligned}$$

Полученное с учетом общепринятых кинетических допущений уравнение состава терполимера Алфрея-Голдфингера выглядит:

$$\begin{aligned}
d[M_1]:d[M_2]:d[M_3] &= F_1:F_2:F_3 = \\
&= [M_1] \left(\frac{[M_1]}{r_{31}r_{21}} + \frac{[M_2]}{r_{21}r_{32}} + \frac{[M_3]}{r_{31}r_{23}} \right) \left([M_1] + \frac{[M_2]}{r_{12}} + \frac{[M_3]}{r_{13}} \right) : \\
&[M_2] \left(\frac{[M_1]}{r_{31}r_{12}} + \frac{[M_2]}{r_{12}r_{32}} + \frac{[M_3]}{r_{32}r_{13}} \right) \left([M_2] + \frac{[M_1]}{r_{21}} + \frac{[M_3]}{r_{23}} \right) : \\
&[M_3] \left(\frac{[M_1]}{r_{13}r_{21}} + \frac{[M_2]}{r_{12}r_{23}} + \frac{[M_3]}{r_{23}r_{13}} \right) \left([M_3] + \frac{[M_1]}{r_{31}} + \frac{[M_2]}{r_{32}} \right)
\end{aligned}$$

Поскольку пользоваться таким уравнением очень неудобно, чаще всего используют его различные упрощенные варианты.

Следует помнить, что активности мономеров в тройной (и более компонентной) полимеризации попарно остаются теми же самыми, что и в бинарной сополимеризации, поэтому константы сополимеризации, например стирола с ММА, сохраняются теми же самыми в любой тройке (четверке и т.д.) сомономеров, включающей стирол и ММА.

Для графического описания трехкомпонентных систем используют диаграммы состава Гиббса-Розебома, построенные в треугольной системе координат. Точки на этих диаграммах задаются тремя координатами по осям, являющимися сторонами равностороннего треугольника. Вершина треугольника отвечает 100%-ному *i*-компоненту ($f_i=F_i=1$), а противоположная сторона треугольника – системам, в которых *i*-компонент отсутствует ($f_i=F_i=0$). Соответственно, для точки, указанной звездочкой на рис. 2.17, состав терполимера равен $F_1=0.1$, $F_2=0.7$, $F_3=0.2$.

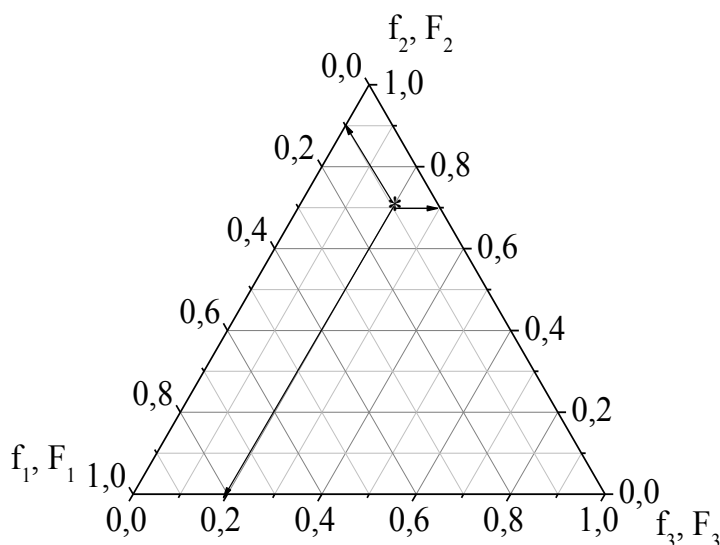


Рисунок 2.17. Диаграмма состава терполимера

Для иллюстрации активности мономеров в терполимеризации обычно поступают двумя способами.

- задают постоянной мольную концентрацию одного из мономеров $[M_1]$, $[M_2]$ или $[M_3]$ (рис. 2.18а);
- задают постоянным мольное отношение двух мономеров ($[M_1]/[M_2]$, $[M_1]/[M_3]$ или $[M_2]/[M_3]$) (рис. 2.18б). На рисунке 2.18 точки на прямых отвечают составам мономерной смеси, а на кривых – состав соответствующих им терполимеров.

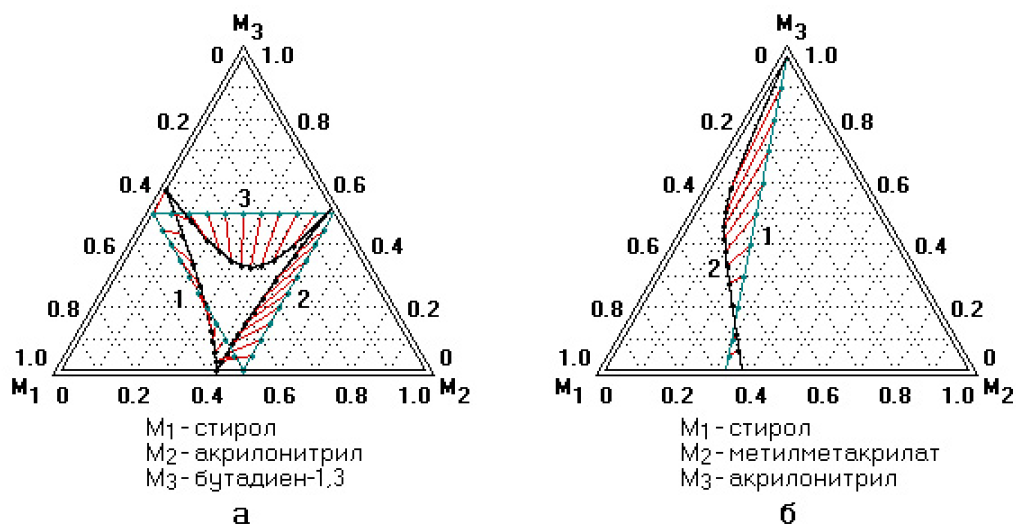


Рисунок 2.18. Диаграммы состава терполимера стирола (1, M_1), акрилонитрила (2, M_2), бутадиена (3, M_3) при постоянной концентрации (0.5 мол. доли) одного из мономеров (а); стирола (1, M_1), ММА (2, M_2), акрилонитрила (3, M_3) при постоянном соотношении концентраций мономеров $[M_1]:[M_2] = 2$. Рисунок взят из [7].

Интересно, что С.И. Кучановым теоретически была предсказана возможность циклического изменения состава терполимера по ходу терполимеризации:



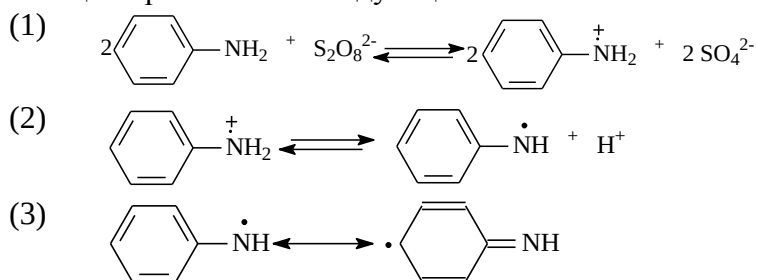
Такое "автоколебательное" изменение состава должно реализоваться, если выполняются неравенства $r_{12} \gg r_{21}$, $r_{23} \gg r_{32}$ и $r_{31} \gg r_{13}$. Иными словами: первый мономер должен быть существенно активнее второго, второй – третьего, а третий – первого. Разумеется, такое поведение противоречит не только физическому, но и здравому смыслу.

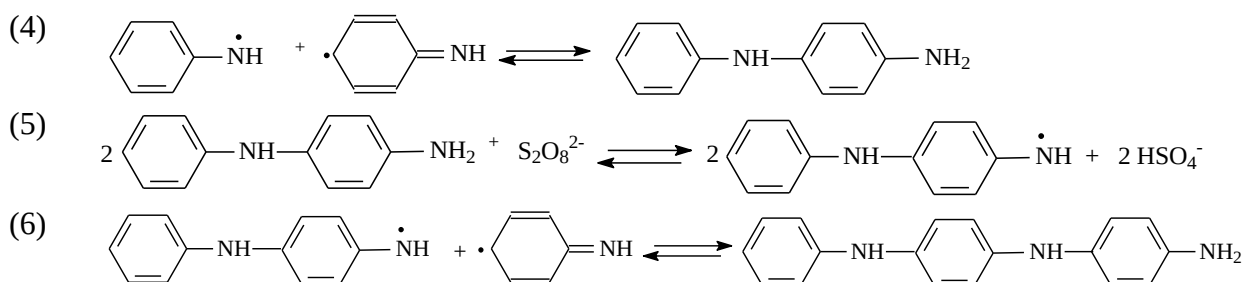
В заключение отметим, что радикальная терполимеризация все более востребована в промышленном производстве. Среди многотоннажных продуктов – ABS-пластик (терполимер акрилонитрила, бутадиена и стирола), АСМ-каучуки (семейство терполимеров алкилакрилатов с различными сомономерами), и фтор-каучуки (viton, FKM-rubber – семейство терполимеров фторированных олефинов).

2.9. Дополнение. Нецепная радикальная полимеризация

Все рассмотренные выше случаи радикальной полимеризации относились к цепной реакции и включали инициирование, рост и обрыв (или/и передачу) цепи. Существуют немногочисленные процессы полимеризации, протекающие по радикальному механизму, но в которых отсутствует стадия роста цепи.

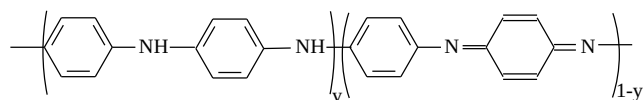
Примером такой полимеризации служит окислительная полимеризация анилина. Реакция протекает по следующей схеме





Полимеризацию проводят под действием персульфатного инициатора (окислителя) в кислой среде. На первой стадии (1) персульфат-ион окисляет молекулу анилина с образованием катион-радикала анилина. Последний диспропорционирует на радикал анилина и протон (2). Радикал анилина сосуществует в ароматической и хиноидной форме (3). Два радикала анилина рекомбинируют (4) с образованием димера анилина (N-фенил-п-фенилендиамин). Образование димера – это по сути обрыв цепи, но полимеризация на этом не прекращается. Происходит реиницирование (реактивация цепи) (5) за счет окисления димера ионом персульфата; при этом весь процесс повторяется. Сначала образуется радикал димера, который рекомбинирует с радикалом мономера (6). В результате получается тример и т.д. Димер и олигомеры анилина характеризуются меньшими окислительно-восстановительными потенциалами по сравнению с анилином, поэтому на последующих стадиях полимеризации удлинение цепи происходит преимущественно за счет окисления олигомеров. Таким образом, это реакция, в которой отсутствует стадия роста цепи.

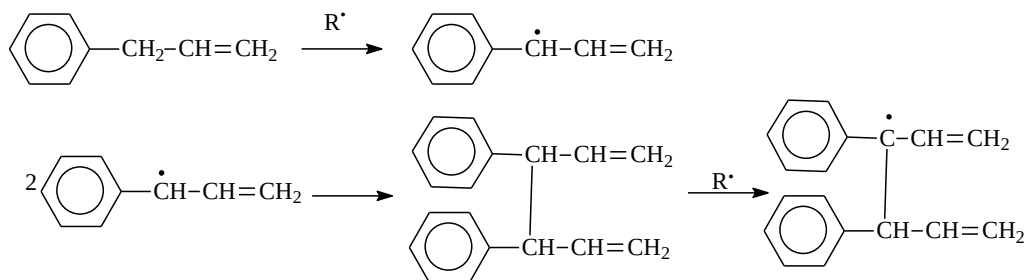
На самом деле процесс намного более сложный и включает большое количество побочных реакций, в том числе последующее окисление полимерной цепи. В результате образуются макромолекулы мультиблочного строения с чередованием аминных и иминных блоков:



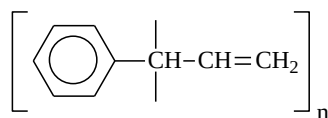
Если $y=0$, то получается пернигранилин – электропроводящий полимер пурпурно-черного цвета. Если $y=100\%$ продукт представляет собой бесцветный диэлектрик, называемый лейкоэмералдин. При $y \approx 50\%$ полимер (эмералдин) имеет сине-зелёный цвет и проявляет проводящие свойства только в кислой среде.

С научной точки зрения интересны примеры радикальной полирекомбинации, открытой Коршаком и Сосиным в 1960-х г. В ней также отсутствует стадия роста цепи, и остаются только акты иницирования и обрыва цепи. Этот процесс – аналог поликонденсации, с той разницей, что в поликонденсации реагируют функциональные группы, а в полирекомбинации – радикальные активные центры.

Среди этих процессов стоит назвать полирекомбинацию аллилбензолов – как способ получения высокомолекулярного продукта из аллильных мономеров. Под действием дитрет-бутилпероксида при высоких температурах из аллилбензола и его производных образуются радикалы аллильного типа, которые дважды стабилизированы – винильной и фенильной группой. Если инициатор взят в количествах сопоставимых с мономером, то основной путь реакции – рекомбинация аллильных радикалов друг с другом. При этом формируются сначала димеры, затем тетрамеры и т.д.:

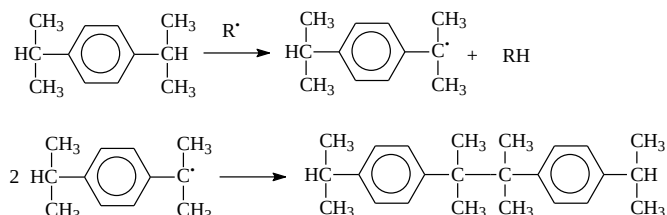


В результате получается полимер общей формулы



При использовании в качестве мономера аллиланизола (п-метокси-замещенного аллилбензола) при соотношении мономер : инициатор, близком к эквивалентному, удалось получить полимер с $\text{MM} \approx 10^7$.

Другим примером нецепной радикальной полимеризации является полирекомбинация диизопропилбензола.



С практической точки зрения радикальная полирекомбинация применения не нашла.

Литература к главе 2

1. С.С. Иванчев. Радикальная полимеризация . Химия, Л. 1985. 280С.
2. Х.С. Багдасарьян. Теория радикальной полимеризации. Наука, М 1966. 290С.
3. Реакционная способность, механизмы реакций и структура в химии полимеров, под ред. А. Дженкинса и А. Ледвиса. Мир, М. 1977, главы 4-6.
4. G. Odian. Principles of polymerization. Fourth Edition A JOHN WILEY & SONS, INC., PUBLICATION 2004 Ch.3, 6.

К разделу 2.1.

5 Антоновский В.Л. Органические перекисные инициаторы. М., Химия, 1972. - 448 с.

К разделу 2.7.

6 Гладышев Г.П., Попов В.А. Радикальная полимеризация при глубоких степенях превращения. М. Наука. 1974. 244 с.

К разделу 2.8.

7. Г. И. Дерябина. Сополимеризация. Самара. Издательство «Самарский университет» 2013. 48 с.
8. С.Д. Зайцев. Развитие теории радикальной сополимеризации. 1. Электронное учебное пособие. Нижний Новгород. 2010. – 50 с
9. Хэм Д. Сополимеризация. Пер.с англ.-М.:Химия, 1971. – 616 с.