

Федеральное агентство по образованию  
Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования  
«ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

---

*Н.М. Ровкина, А.А. Ляпков*

# Лабораторный практикум по химии и технологии полимеров

**Часть 1. Основные методы получения  
полимеров**

Издательство Томского политехнического университета  
2007

УДК 678.55(075.8)

Р 58

**Ровкина Н. М., Ляпков А. А.**

Р 58 Лабораторный практикум по химии и технологии полимеров. Часть 1. Основные методы получения полимеров: Учебное пособие / Н. М. Ровкина, А. А. Ляпков – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2007 – 132 с.

Лабораторный практикум представляет собой руководство для выполнения лабораторных работ по «Общей химической технологии полимеров» и по «Технологии пластических масс». В первой части пособия содержится информация, необходимая для выбора методов получения полимеров и способа их практической реализации.

Работа предназначена для студентов направления 240100 «Химическая технология и биотехнология» и специальности 240501 «Химическая технология высокомолекулярных соединений», а также может быть полезна для магистрантов и аспирантов вузов, студентов техникумов, специализирующихся в области получения полимеров и полимерных материалов, переработки полимеров.

УДК 678.55(075.8)

Рекомендовано к печати Редакционно-издательским советом  
Томского политехнического университета

Рецензенты

Канд. хим. наук, директор АОЗТ «Пластполимер–Томск»  
***В. И. Берзин***

Директор ООО «Полипак», г. Томск  
***С. И. Приходько***

© Томский политехнический университет, 2007

© Оформление. Издательство Томского политехнического университета, 2007

© Н.М.Ровкина, 2007

© А.А.Ляпков, 2007

## Предисловие

Лабораторный практикум предназначен для углубления и закрепления знаний студентов по курсам «Общая химическая технология полимеров», «Химия и физика высокомолекулярных соединений» и «Технология пластических масс».

Лабораторные работы – важнейшее звено учебного процесса. Приступая к выполнению лабораторных работ, связанных с получением полимеров, студент неизбежно должен обратиться к теоретическим положениям и основам технологии химических или физико-химических процессов, лежащих в основе работы. А дальше возникает проблема выбора. Какой метод получения полимера является наиболее эффективным? Какой путь для осуществления этого процесса на практике целесообразно использовать? Эти проблемы возникают не только в рамках учебного процесса при выполнении лабораторных работ по полимерным дисциплинам. Выбор метода получения полимера и технического способа для осуществления этого метода необходимо сделать при синтезе новых полимеров, модификации свойств известных полимеров, при проектировании процессов получения полимеров и полимерных материалов, при выборе полимеров и полимерных материалов для переработки и практического использования.

Данное пособие, не претендуя на полноту охвата проблем получения полимеров, поможет студентам, магистрантам и аспирантам совершенствоваться в выборе метода получения полимера, способа для практической реализации выбранного метода при выполнении лабораторных работ, курсовых и дипломных научно-исследовательских работ, грамотно обосновать выбор метода получения полимера при выполнении курсовых и дипломных проектов.

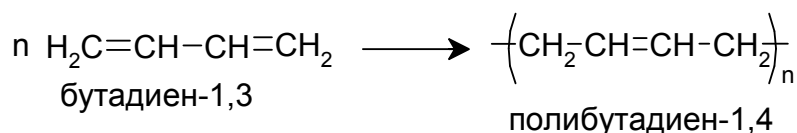
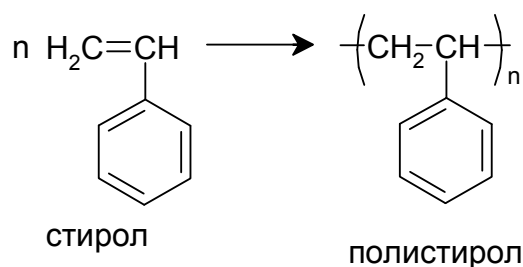
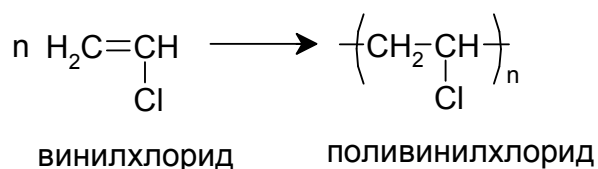
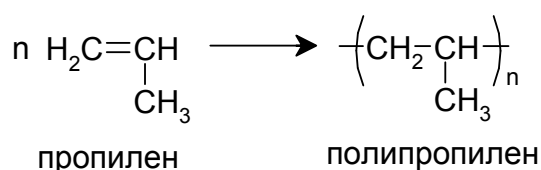
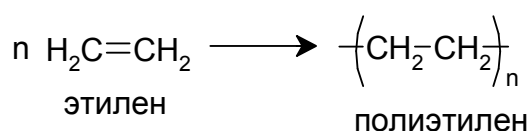
Пособие может быть полезно производственникам, связанным с получением полимеров и полимерных материалов, а также с их применением и пререработкой.

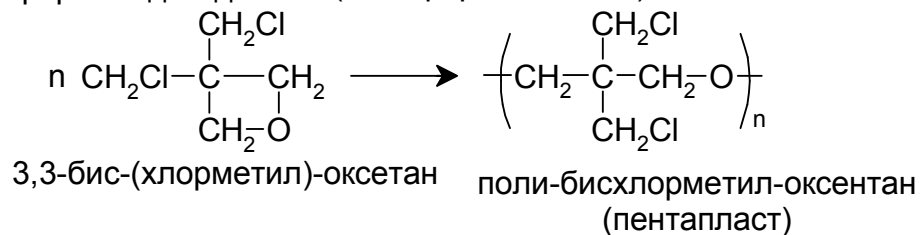
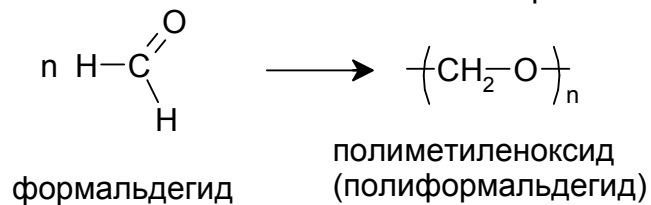
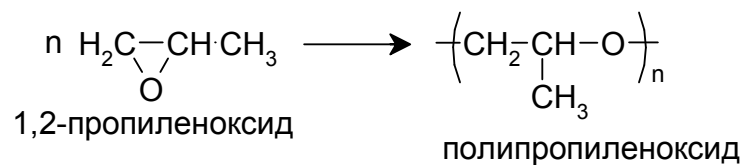
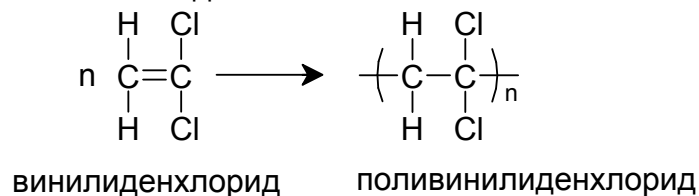
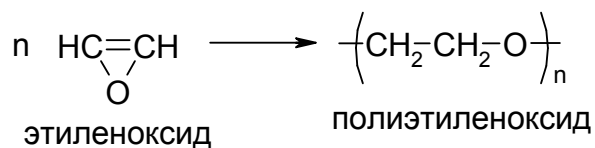
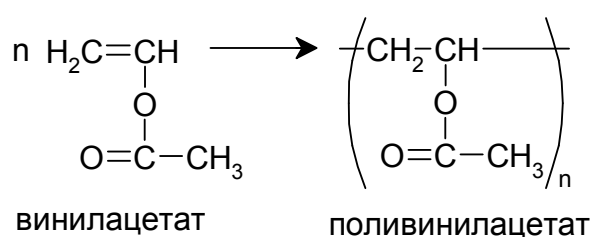
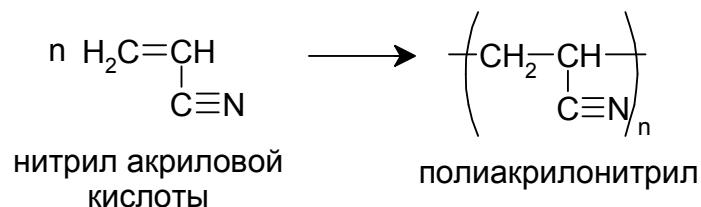
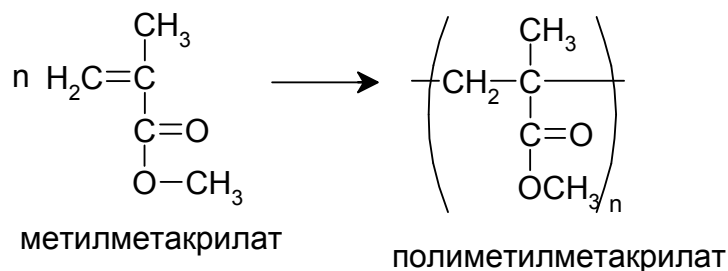
# 1. Получение полимеров по реакциям полимеризации

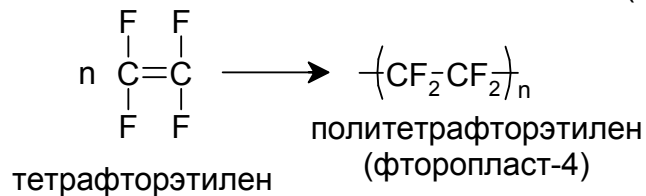
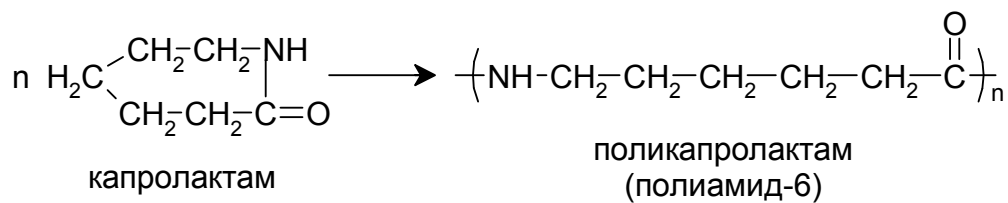
## 1.1. Основные закономерности процессов полимеризации

Одним из основных методов синтеза полимеров является полимеризация. Полимеризация – это процесс образования макромолекул путем последовательного присоединения молекул мономера к растущему активному центру, не сопровождающейся выделением каких-либо низкомолекулярных продуктов. В подавляющем большинстве случаев элементарный состав высокомолекулярного соединения, образовавшегося в результате полимеризации, не отличается от состава исходного мономерного вещества (или смеси мономеров при сополимеризации).

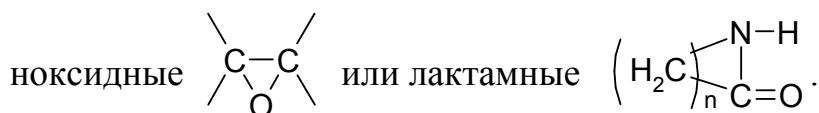
Примерами реакций полимеризации являются синтезы многих широко известных полимеров, приведенных ниже:







Все реакции полимеризации относятся к реакциям присоединения, и мономеры, способные участвовать в этих реакциях, содержат либо кратные связи ( $\text{C}=\text{C}$ ,  $\text{C}\equiv\text{C}$ ,  $\text{C}=\text{O}$ ,  $\text{C}=\text{N}$ ,  $\text{N}=\text{C}=\text{O}$  и т.д.), либо циклические группировки (чаще всего гетероциклы, например, алкиленоксидные



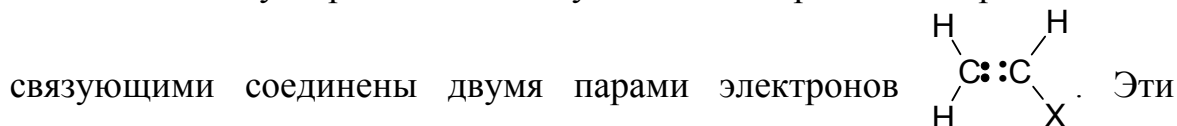
В процессе образования каждой макромолекулы четко выделяются три элементарных акта:

- образование активного центра (инициирование);
- рост цепи;
- обрыв цепи (остановка роста макромолекулы).

В зависимости от строения исходного мономера и от условий проведения реакции полимеризации может происходить по различным механизмам – по радикальному и ионному, а также может протекать как цепной или как ступенчатый процесс.

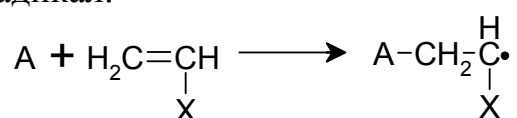
Полимеризация низкомолекулярных соединений может происходить под влиянием нагревания, инициаторов, ультрафиолетового света, ионизирующих излучений, катализаторов.

Инициирование происходит путем присоединения активирующей частицы к молекуле мономера, в результате чего происходит разрыв реакционноспособных связей мономера и возникает новая активная частица. Атомы углерода в молекулах мономеров с неопределенными



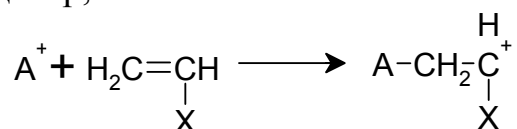
4 электрона неравнозначны по химическим свойствам. Два электрона, известные под названием  $\sigma$ -электроны, малоподвижны и их взаимное сцепление можно разрушить с затратой большого количества энергии (около 353 кДж/моль). Вторая пара электронов, так называемые  $\pi$ -электроны, связаны между собой менее прочно (энергия  $\pi$ -связи рав-

на 218 кДж/моль), поэтому  $\pi$ -связь более реакционноспособна и полимеризация непредельных соединений происходит при разрыве  $\pi$ -связи. Менее прочно связанные  $\pi$ -электроны более подвижны, а потому могут перемещаться по всей области связанных двойной связью атомов в молекуле непредельного мономера. При разрыве  $\pi$ -связи под действием внешних факторов возможно различное расположение  $\pi$ -электронов относительно атомов, связанных  $\pi$ -связью. Если при нитивирующем воздействии на мономер произойдет гомолитический разрыв  $\pi$ -связи, т.е. один из  $\pi$ -электронов будет находиться у одного атома углерода, а другой  $\pi$ -электрон – у другого атома, то вновь возникающий активный центр будет представлять собой частицу с неспаренным электронным, т.е. радикал:

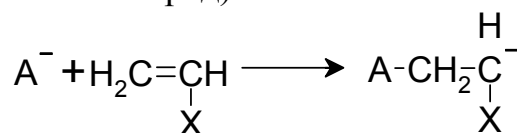


где А – исходная активирующая частица.

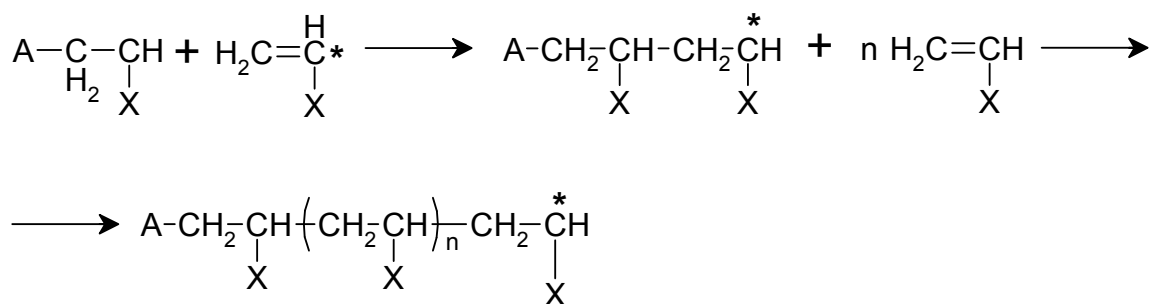
В этом случае процесс полимеризации будет протекать по радикальному механизму. Если же под действием исходной активирующей частицы, произойдет гетеролитический разрыв  $\pi$ -связи, т.е. при разрыве  $\pi$ -связи оба  $\pi$ -электрона мигрируют к одному атому углерода, то этот атом будет обладать свободной парой электронов и иметь отрицательный заряд. При этом второй атом, отдавший  $\pi$ -электрон, заряжается положительно. При гетеролитическом разрыве  $\pi$ -связи в молекулах мономеров полимеризация развивается по ионному механизму, который может быть как катионным (в случае, если вновь образовавшийся активный центр, несет на себе положительный заряд):



так и анионным (если образовавшийся активный центр несет на себе отрицательный заряд):



Рост цепи представляет собой многократные повторения актов присоединения молекул мономера к активному центру на конце цепи



В результате каждого акта присоединения генерируется активный центр той же природы и постепенно возрастает его молекулярная масса.

По радикальному механизму полимеризуются мономеры, содержащие связи  $\text{C}=\text{C}$ , и рост цепи является гомолитической реакцией. В ионных процессах полимеризации, наряду с такими мономерами, могут принимать участие и соединения, содержащие другие типы кратных связей или циклические группировки. При этом реакции роста цепи состоят в гетеролитическом раскрытии кратной связи или цикла.

Остановка роста макромолекул может происходить по двум принципиальным механизмам. Обрывом цепи называют реакции, сопровождающиеся гибелью активных центров, в результате чего одновременно с остановкой роста макромолекулы происходит обрыв кинетической цепи. Обрыв цепи может происходить путем бимолекулярного взаимодействия двух растущих цепей по реакциям рекомбинации и диспропорционирования. Возможен также обрыв материальной цепи с одновременным переносом активного центра на другую частицу (молекулу мономера, растворителя, полимерную цепь и др.). При этом кинетическая цепь сохраняется, и такие реакции получили название переноса (или передачи) цепи.

Если в процессе полимеризации реакции переноса цепи не протекают, каждый активный центр приводит к образованию одной макромолекулы (длины кинетической цепи соответствует числу звеньев в полимерной цепи). При наличии реакций переноса цепи в результате каждого акта инициирования образуется несколько молекул полимера, т.е. кинетическая цепь оказывается значительно длиннее цепи материальной.

Реакции полимеризации могут протекать практически без обрыва кинетической цепи, вплоть до полного превращения мономера. Образовавшиеся макромолекулы содержат на концах активные центры и могут вновь присоединить молекулы мономера при его дополнительном введении в систему (живущие полимеры).

Кинетика образования макромолекул характеризуется константами скоростей отдельных актов процесса:  $k_{\text{и}}$  – инициирования,  $k_{\text{р}}$  – рос-



та цепей,  $k_0$  – обрыва кинетических цепей. Относительные и абсолютные значения скоростей этих трех реакций, одновременно протекающих в системе, определяют суммарную скорость процесса полимеризации, характер стадии роста цепи, молекулярную массу и молекулярно-массовое распределение полимера, природу концевых групп макромолекулы.

При радикальных реакциях полимеризации обычно  $k_{и} \ll k_p$  и суммарная скорость процесса определяется скоростью образования активных центров. Поэтому, несмотря на то, что молекулы достигают высоких значений молекулярной массы в течение нескольких секунд, для достижения высокой степени превращения мономера в полимер часто требуется несколько часов, поскольку концентрация растущих макромолекул в системе оказывается весьма низкой (не более  $10^{-5}$  моль/м<sup>3</sup>). При многих ионных процессах полимеризации константа скорости реакции инициирования превышает константу скорости роста цепи ( $k_{и} > k_p$ ), вследствие чего в системе сразу устанавливается относительно высокая концентрация активных центров ( $0,1 \dots 1,0 \cdot 10^{-3}$  моль/м<sup>3</sup>). В результате этого даже при близких значениях констант скорости реакции роста цепи для радикальной и ионной полимеризации последняя протекает значительно быстрее.

Основным термодинамическим условием протекания реакции полимеризации, как и любого химического процесса, является:

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

где  $\Delta G$  – изменение изобарно-изотермического потенциала;  $\Delta H$  – изменение энтальпии, равное суммарному тепловому эффекту процесса с обратным знаком;  $\Delta S$  – изменение энтропии системы.

Это условие может выполняться при различных соотношениях значений энтропийного и энтальпийного членов. Чаще всего, например, при полимеризации ненасыщенных соединений,  $\Delta H < 0$  и  $\Delta S < 0$ . Тепловой эффект реакции полимеризации в этом случае может быть вычислен:

$$-\Delta H = Q = 2 \cdot E_{C-C} - E_{C=C} = 2 \cdot 264 - 425 = 103 \text{ кДж/моль (24,4 ккал/моль)}.$$

Экспериментально найденные тепловые эффекты реакций полимеризации различных мономеров всегда оказываются ниже вычисленного значения. Это, чаще всего, связано с некоторой потерей энергии вследствие либо эффектов сопряжения, либо стерических ограничений при построении полимерной цепи. В табл. 1 приведены тепловые эффекты реакций полимеризации для некоторых мономеров.

Таблица 1

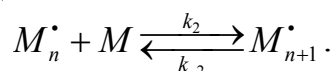
Тепловые эффекты реакций полимеризации некоторых мономеров

Мономер	Тепловой эффект полимеризации	
	$-\Delta H$ , кДж/моль	$-\Delta H$ , ккал/моль
Этилен	93,6	22,3
Винилацетат	89,9	21,3
Метилакрилат	78,5	18,7
Акрилонитрил	76,8	18,3
Изопрен	75,2	17,9
1,3-Бутадиен	72,6	17,3
Стирол	70,2	16,7
Хлоропрен	68,0	16,2
Метилметакрилат	54,6	13,0
Изобутилен	53,8	12,8
$\alpha$ -Метилстирол	35,3	8,4

При полимеризации ненасыщенных соединений энтропия всегда уменьшается, т.к. снижается свобода движения молекул и возрастает степень упорядоченности системы. Для большинства мономеров при полимеризации в жидкой фазе  $-\Delta S^0 = 84...126$  Дж/(моль·К).

При полимеризации циклических соединений не происходит изменения природы химических связей, поэтому тепловой эффект полимеризации оказывается значительно более низким, особенно в случае ненапряженных циклов. Кроме того, превращение циклической группировки в линейную цепь заметно повышает свободу внутреннего вращения и процесс полимеризации может сопровождаться возрастанием энтропии.

В общем виде реакцию роста макромолекул при цепной полимеризации можно записать следующим образом:



Равновесие в системе наступает, когда

$$[M_n^\bullet] \cdot [M]_p \cdot k_2 = [M_{n+1}^\bullet] \cdot k_{-2},$$

где  $[M]_p$  – равновесная концентрация мономера.

Константа равновесия  $K_p = \frac{k_2}{k_{-2}}$  связана с равновесной концентрацией мономера следующим образом:

$$[M]_p \cdot K_p = \frac{[M_{n+1}^\bullet]}{[M_n^\bullet]}.$$

В стационарный период процесса полимеризации можно принять  $[M_n^*] \approx [M_{n+1}^*]$ , тогда  $[M]_p \cdot K_p = 1$ . В условиях равновесия изменение изобарно-изотермического потенциала в системе равно нулю:

$$\Delta G = \Delta H - T_p \cdot \Delta S = 0,$$

где  $T_p$  – равновесная (предельная) температура полимеризации;

$T_p = \frac{\Delta H}{\Delta S}$ . Ниже этой температуры нет термодинамических ограничений

для протекания полимеризации ( $\Delta G < 0$ ), а выше этой температуры получение полимера невозможно.

Пользуясь величиной стандартного изменения изобарно-изотермического потенциала  $\Delta G^0$ , можно записать условие равновесия при полимеризации следующим образом:

$$\Delta G = \Delta G^0 + R \cdot T \cdot \ln K_p = 0 \text{ или } \Delta G^0 = -R \cdot T \cdot \ln K_p = -R \cdot T \cdot \ln [M]_p.$$

Следовательно, в каждом случае скорости прямой и обратной реакции становятся равными при достижении определенной концентрации мономера, равной  $[M]_p$ . Если по достижении равновесия в систему добавить свежую порцию мономера, полимеризация возобновится и будет протекать до тех пор, пока концентрация мономера вновь не примет равновесное значение.

В случае равновесной полимеризации предельный выход полимера можно найти из соотношения:

$$x_p = \frac{[M]_0 - [M]_p}{[M]_0} \cdot 100 \%,$$

где  $[M]_0$  – начальная концентрация мономера.

## 1.2. Радикальная полимеризация

Радикальная полимеризация является одним из распространенных методов синтеза полимеров. По радикальному механизму полимеризуется большинство мономеров, имеющих двойные связи углерод-углерод. Активность мономера в реакции полимеризации зависит от его химической природы. Известно, что осуществить радикальную полимеризацию простейшего мономера (этилена) довольно трудно. Это объясняется низкой реакционной способностью двойной связи у симметричной молекулы этилена.

Наличие у атомов углерода, образующих двойную связь, каких-либо заместителей приводит к поляризации двойной связи и ее ослаблению.

Если в молекуле ненасыщенного мономера содержится два одинаковых заместителя, то большое значение имеет характер их расположения. При симметричном расположении заместителей поляризации двойной связи не происходит, а экранирующее действие замещающих групп делает полимеризацию практически невозможной. При несимметричном расположении заместителей, например, в молекуле винилиденхлорида  $\text{CH}_2 = \text{CCl}_2$ , двойная связь сильно поляризована, и мономеры такого типа полимеризуются легче монозамещенных.

Если в молекуле мономера содержится несколько заместителей, решающую роль играют стерические эффекты. При замене в молекуле этилена атомов водорода (внутренний радиус 0,032 нм) атомами фтора (радиус 0,064 нм) способны полимеризоваться мономеры любой степени замещения вплоть до тетрафторэтилена. Если водород замещается атомами хлора (радиус 0,099 нм) полимеризуются только монозамещенный и несимметричный дизамещенный мономеры, а трихлорэтилен образует только димеры. Введение атомов йода (радиус 0,133 нм) или фенильной группы (радиус 0,232 нм) делает возможной полимеризацию только монозамещенных мономеров.

Наличие заместителей в молекулах гомологов 1,3-бутадиена оказывает более сложное влияние на активность мономера. Введение полярных заместителей к первому или четвертому углеродному атому значительно снижает скорость полимеризации, тогда как эти же заместители у второго или третьего атома углерода несколько повышают активность мономера. Наибольшей активностью обладают мономеры, содержащие полярные группы у средних атомов углерода. В табл.2 приведена относительная скорость полимеризации различных диеновых мономеров.

Таблица 2

Относительная скорость полимеризации диеновых мономеров

Название мономера	Строение мономера	Относительная скорость полимеризации мономера
1,3-Бутадиен (дивинил)	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	1,00
2-Метилбутадиен-1,3 (изопрен)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{H}_2\text{C}=\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}$	1,25
2,3-Диметилбутадиен-1,3	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\   \quad   \\ \text{H}_2\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{CH}_2 \end{array}$	3,75
1-Хлорбутадиен-1,3	$\text{ClCH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	8,75

Название мономера	Строение мономера	Относительная скорость полимеризации мономера
2-Хлорбутадиен-1,3 (хлоропрен)	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\   \\ \text{H}_2\text{C}=\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}$	875
2-Бромбутадиен-1,3	$\begin{array}{c} \text{Br} \\   \\ \text{H}_2\text{C}=\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}$	1250
2-Иодбутадиен-1,3	$\begin{array}{c} \text{I} \\   \\ \text{H}_2\text{C}=\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}$	1875
2,3-Дихлорбутадиен-1,3	$\begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{Cl} \\   \quad   \\ \text{H}_2\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{CH}_2 \end{array}$	2500

### 1.2.1. Способы инициирования радикальной полимеризации

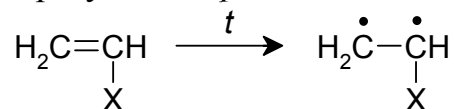
Образование свободных радикалов, инициирующих полимеризацию, чаще всего осуществляются путем гомолитического разрыва ковалентных связей либо в молекулах мономера, либо в молекулах специально вводимых в процесс веществ – инициаторов. Такой распад облегчается под влиянием тепла, света, излучений и др. энергетических воздействий.

#### Термическое инициирование

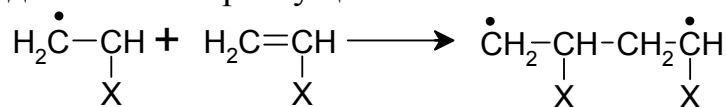
Чисто термическое инициирование наблюдается только при полном отсутствии в системе кислорода и других примесей, способных при нагревании вступать в химические реакции с образованием радикалов. Большинство мономеров не обнаруживают склонность к термической полимеризации даже при температуре выше 100 °С. Относительно легко термическое инициирование протекает только для стирола и метилметакрилата.

По мере повышения температуры реакционной массы возрастает скорость теплового движения молекул, в результате чего кинетическая энергия столкновения наиболее быстрых молекул становится равной или превышает прочность химических связей.

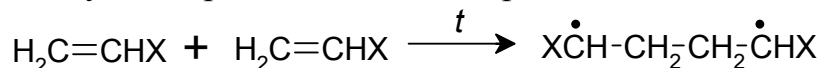
Предполагается, что при подводе тепла в молекуле мономера происходит разрушение π-связи, участвующей в образовании двойной связи, и образуется бирадикал:



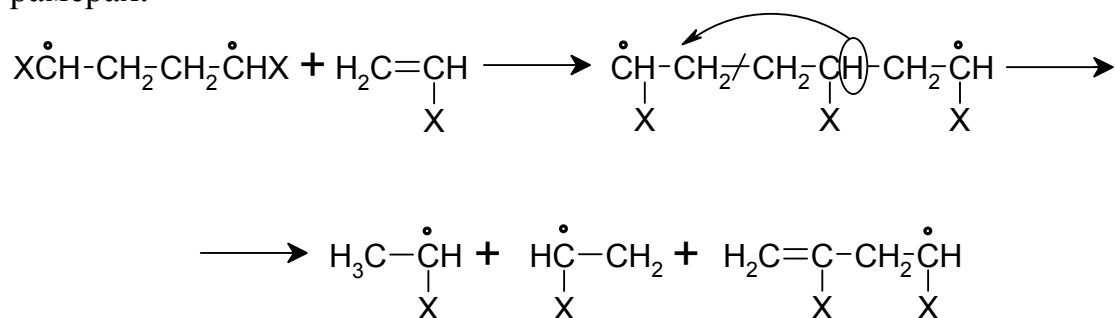
Образовавшийся бирадикал взаимодействует с молекулой мономера, давая начало росту цепи



Можно предполагать, что первичным продуктом такого взаимодействия будет бирадикальный димер:

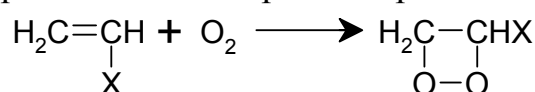


Исследование термической полимеризации показало, что растущая цепь полимера представляет собой монарадикал, т.е. бирадикалы на самой ранней стадии роста превращаются в монарадикалы. Наиболее вероятной схемой превращения бирадикала в монарадикалы является внутримолекулярный перенос цепи в бирадикальных тримерах или тетрамерах:



Термическая полимеризация протекает очень медленно и ее скорость сильно зависит от температуры. Это связано с высокой энергией активации реакции инициирования. Термическое инициирование наблюдается при температурах 60...150 °С. С повышением температуры возрастает скорость процесса, но значительно снижается молекулярная масса получаемого полимера.

Низкие скорости процессов термической полимеризации являются существенным препятствием для их широкого промышленного использования. Термический способ инициирования сопровождается получением полимеров с высокими диэлектрическими свойствами. Практически с термической полимеризацией в чистом виде сталкиваются очень редко, т.к. в мономерах, хотя бы в ничтожных количествах, присутствуют примеси, которые могут реагировать с мономером с образованием соединений, способных распадаться с образованием радикалов. Чаще всего такой примесью является кислород воздуха, который может реагировать с мономером с образованием перекиси:



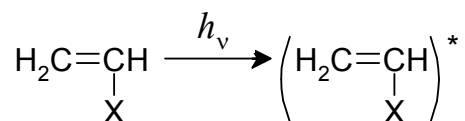
Распадаясь, перекиси могут инициировать полимеризацию. Поэтому при проведении термической полимеризации необходимо тщательно следить за чистотой исходных веществ и аппаратуры.

### Фотохимическое инициирование

Некоторые ненасыщенные соединения (метилловые эфиры акриловой и метакриловой кислот, стирол, винилацетат, винилхлорид и др.) легко полимеризуются на свету. Наибольшее активирующее действие на реакцию полимеризации оказывают ультрафиолетовые лучи, обладающие наибольшей энергией:

	Длина волны, Å	Энергия, нДж
Ультрафиолетовые	100...4000	50...2,5·10 <sup>-3</sup>
Видимые	4000...8000	2·10 <sup>-1</sup> ...5·10 <sup>-3</sup>
Инфракрасные (ближние)	8000...100000	2,5·10 <sup>-3</sup> ...2·10 <sup>-4</sup>

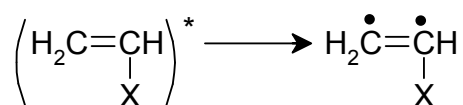
Ультрафиолетовые и видимые лучи могут смещать электроны, а инфракрасные лучи способны вызвать только колебания атомов в молекуле. Полимеризация происходит в результате поглощения молекулой мономера кванта световой энергии и перехода молекулы в возбужденное состояние:



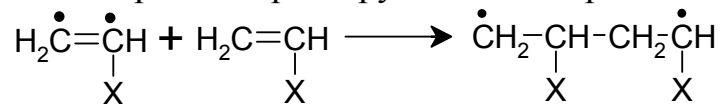
где  $h\nu$  – квант света.

Для фотохимического инициирования полимеризации ненасыщенных соединений в лабораторной практике используют ультрафиолетовый свет с длиной волны 250...360 нм.

Возбужденная молекула мономера переходит в бирадикал, по-видимому, в результате мономолекулярного превращения



Этот бирадикал реагирует с мономером



В ходе полимеризации бирадикал превращается в полимерный монарадикал, как и в случае термической полимеризации.

Известно, что суммарная энергия активации полимеризации равна

$$E_{\text{П}} = \frac{E_{\text{И}}}{2} + \left( E_{\text{р}} - \frac{E_{\text{О}}}{2} \right) = 83...92 \text{ кДж/моль (20...22 ккал/моль)},$$

где  $E_{\text{и}}$  – энергия активации инициирования, равная в случае радикального инициирования около 125,7 кДж/моль (30 ккал/моль);  $E_{\text{р}}$  – энергия активации роста цепи;  $E_{\text{о}}$  – энергия активации обрыва цепи. При фотохимическом инициировании  $E_{\text{и}} = 0$ , тогда  $E_{\text{п}} = E_{\text{р}} - \frac{E_{\text{о}}}{2}$  и составляет 21...33,5 кДж/моль (5...8 ккал/моль). Поэтому фотополимеризацию можно проводить при таких низких температурах, при которых нельзя инициировать полимеризацию другими методами. Например, при действии ультрафиолетового света хлористый винил полимеризуется при 35 °С, т.е. при температуре, при которой не происходит ни термической полимеризации, ни полимеризации под влиянием инициаторов.

Скорость образования радикалов при фотохимическом инициировании, т. е. скорость инициирования будет равна

$$r_{\text{и}} = 2 \cdot f \cdot I_{\text{погл}},$$

где  $I_{\text{погл}}$  – количество поглощенных квантов света,  $2 \cdot f$  – количество радикалов, образующихся при действии одного кванта света и иницирующих полимеризацию (или квантовый выход реакции инициирования). Теоретически каждый квант света дает 2 радикала, способных инициировать полимеризацию, однако часть образующихся радикалов гибнет, не дав начала полимерной цепи.

Для процесса фотополимеризации справедливы зависимости:

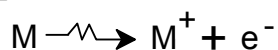
$$n = \frac{r_{\text{р}}}{r_{\text{о}}} \quad \text{или} \quad n = \frac{r_{\text{р}}}{r_{\text{и}}},$$

где  $n$  – степень полимеризации.

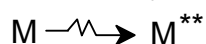
### Радиационное инициирование

Из многочисленных видов излучений для инициирования полимеризации наиболее приемлемы  $\gamma$ -лучи, рентгеновские лучи, ускоренные электроны или ионы.

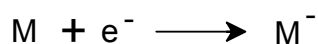
При действии излучений на мономер протекают примерно в равной степени два процесса: ионизация молекул мономера с отщеплением электрона, обладающего высокой энергией



и сильное возбуждение молекул мономера

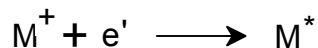


В определенных условиях может происходить и образование анионов путем захвата электрона молекулой мономера



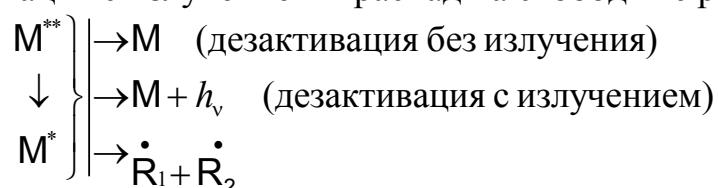


Электроны способны участвовать во вторичных актах ионизации и, израсходовав свою энергию на образование новых ионов, такие электроны с небольшой энергией ( $e'$ ) могут быть захвачены любым катионом, образовавшимся из молекул мономера:



При этом образуются возбужденные молекулы мономера с запасом энергии меньшим, чем при непосредственном возбуждении молекул мономера энергией излучения.

Возбужденные молекулы мономера двух энергетических уровней быстро претерпевают различные превращения: переход с более высокого энергетического уровня на низший, дезактивация без излучения, дезактивация с излучением и распад на свободные радикалы:



Следовательно, при облучении мономера возможны три вида активных центров и, в соответствии с этим, три типа полимеризации: радикальная, катионная и анионная. Механизм полимеризации зависит от типа полимеризуемого мономера и природы применяемого растворителя.

У радиационных процессов иницирования имеются общие черты с фотохимической полимеризацией: невысокий выход свободных радикалов, существенное ускорение иницирования в присутствии многих растворителей, наличие постэффекта, низкая энергия активации. Скорость радикальной полимеризации под действием излучений зависит от температуры и интенсивности излучения. Промышленное использование процессов радиационной полимеризации сдерживается рядом специфических трудностей.

### Химическое иницирование

Наиболее распространенным способом иницирования радикальной полимеризации является химическое, при котором в реакционную систему вводят вещества (инициаторы), распадающиеся с образованием свободных радикалов. В качестве инициаторов используются неорганические вещества перекисного характера, органические перекиси и гидрперекиси, азосоединения, диазосоединения, ди- и полисульфиды, металлорганические соединения. Природа образующихся свободных радикалов зависит от типа применяемого инициатора и механизма его

распада. В табл. 3 приведены наиболее часто применяемые инициаторы радикальной полимеризации.

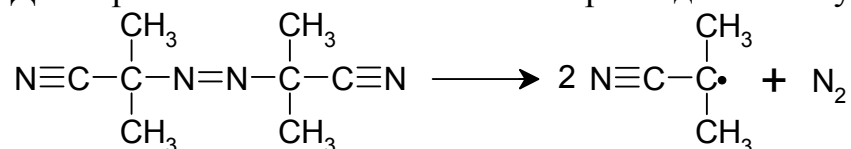
Таблица 3

Наиболее часто применяемые инициатора радикальной полимеризации

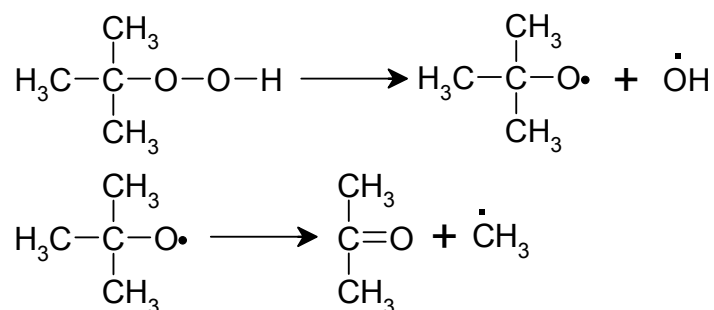
Название инициатора	Структурная формула	Основные характеристики
Пероксид бензоила (ПБ)		$\tau_{1/2}$ в бензоле: при 50 °С – 227 ч; при 80 °С – 5,65 ч
Динитрил азо-бис-изомасляной кислоты (ДАК)		$\tau_{1/2}$ в бензоле: при 50 °С – 75,9 ч; при 80 °С – 1,28 ч
Гидропероксид изопропилбензола (гидропероксид кумола, гипериз)		130...140 °С – эффективная температура разложения
Пероксид ди-третичного бутила		$\tau_{1/2}$ в бензоле: при 110 °С – 65 ч; при 130 °С – 6,4 ч; при 150 °С – 0,8 ч
Гидропероксид третичного бутила		
Циклогексилпероксидкарбонат		
Пероксид водорода	$\text{H}-\text{O}-\text{O}-\text{H}$	
Персульфат калия		30...40 °С – эффективная температура разложения
Диазоаминобензол		120...130 °С – эффективная температура разложения
Ди-(2-этилгексил)-перкарбонат		

Название инициатора	Структурная формула	Основные характеристики
Пероксид лауроила (ЛП)	$\text{H}_3\text{C}-\left(\text{CH}_2\right)_{2/10}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\left(\text{CH}_2\right)_{2/10}-\text{CH}_3$	$\tau_{1/2}$ в бензоле: при 50 °С – 54 ч; при 70 °С – 3,9 ч; при 100 °С – 0,1 ч
Ацетонилциклогексилсульфонилпероксид (АЦСП)		$\tau_{1/2}$ в бензоле: при 50 °С – 0,4 ч; при 70 °С – 0,05 ч
Трет-бутилпербензоат		$\tau_{1/2}$ в бензоле: при 90 °С – 70 ч; при 110 °С – 6,0 ч; при 130 °С – 0,7 ч

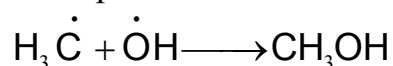
Динитрил азоизомасляной кислоты распадается по уравнению:



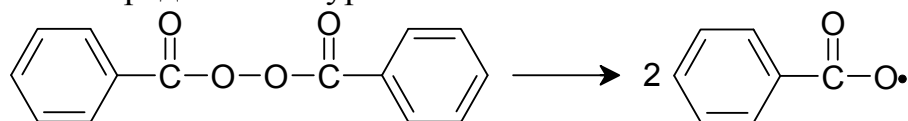
Третичные гидропероксиды (гидропероксид третичного бутила, например) распадаются с образованием органического радикала и кетона:



Радикал  $\cdot\text{CH}_3$  может рекомбинировать с радикалом  $\cdot\text{OH}$  с образованием спирта:



Пероксид бензоила распадается в условиях полимеризации на 2 бензоатных радикала по уравнению



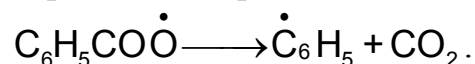
Скорость распада пероксида бензоила описывается уравнением:

$$r_{\text{РАСП}} = \frac{d[(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2]}{dt} = k_{\text{РАСП}} \cdot [(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2]$$

Заменив  $[(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2]$  на  $[In]$ , получим

$$r_{\text{РАСП}} = k_{\text{РАСП}} \cdot [In]. \quad (1)$$

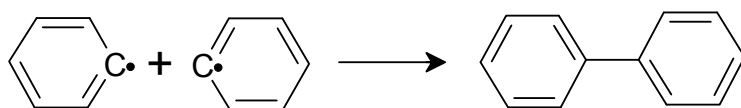
Бензоатный радикал  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}$  может далее распадаться с образованием фенильного радикала



Иницируют полимеризацию как бензоатные, так и фенильные радикалы. Поскольку при распаде одной молекулы инициатора образуются два радикала, способных инициировать полимеризацию, скорость инициирования будет описываться уравнением:

$$r_{\text{И}} = 2 \cdot v_{\text{РАСП}} = 2 \cdot k_{\text{РАСП}} \cdot [In]. \quad (2)$$

Но не все образовавшиеся радикалы дают начало растущим полимерным цепям, т.к. часть радикалов гибнет в результате побочных процессов, например, в результате рекомбинации, как показано выше, при распаде гидропероксида третичного бутила. Аналогично могут рекомбинировать часть фенильных радикалов при распаде пероксида бензоила:



В связи с вышеизложенным в уравнении скорости инициирования вводится коэффициент  $f$ , учитывающий эффективность инициирования, т.е. долю первоначально образовавшихся радикалов, участвующих в инициировании полимеризации

$$r_{\text{И}} = 2 \cdot k_{\text{РАСП}} \cdot [In] \cdot f. \quad (3)$$

Величина  $f$  зависит от природы инициатора и от условий полимеризации и может составлять от 0,6 до 1 ( $f \leq 1$ ). Энергия активации термического распада инициаторов довольно высока и составляет около 30 ккал/моль (свыше 125 кДж/моль).

При окислительно-восстановительном или фотоиницировании может возникать один радикал. Поэтому в общем случае скорость инициирования линейно связана с концентрацией инициатора уравнением

$$r_{\text{И}} = k_{\text{И}} \cdot [In] \cdot f.$$

Важной характеристикой инициатора является время, в течение которого распадается половина взятого инициатора, т.е. время полураспада  $\tau_{1/2}$ , равное

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_{\text{И}}} = \frac{0,693}{k_{\text{И}}}$$

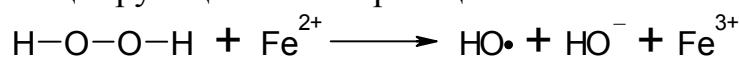
Величина  $\tau_{1/2}$  сильно зависит от температуры (табл. 3).

### Окислительно-восстановительное инициирование

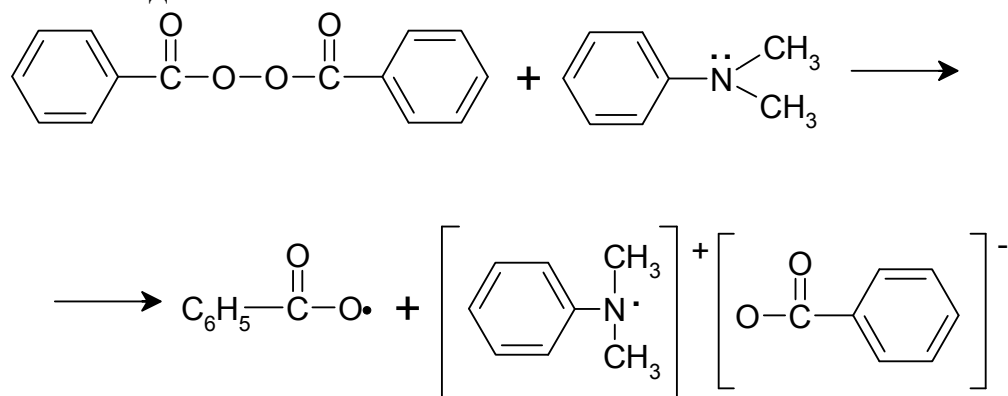
Существенным недостатком большинства химических инициаторов полимеризации является необходимость проведения процессов при повышенных температурах. Даже одни из наиболее активных инициаторов промышленного типа – персульфаты калия и аммония – позволяют проводить процесс при температуре порядка 40...50 °С. Между тем при снижении температуры полимеризации существенно улучшаются технические свойства многих полимеров. При введении в реакционную систему, наряду с основным инициатором – окислителем, достаточно эффективных восстановителей свободные радикалы образуются при более низкой температуре.

Преимущество окислительно-восстановительных систем инициирования состоит в их более низкой энергии активации образования радикалов (около 40 кДж/моль) в сравнении с обычными инициаторами (около 120...160 кДж/моль). Такие системы можно применять в широком интервале температур.

Примером окислительно-восстановительной инициирующей системы является пероксид водорода – соли двухвалентного железа. При переходе одного электрона от  $\text{Fe}^{2+}$  к  $\text{H}_2\text{O}_2$  легко образуются радикалы  $\text{HO}\cdot$ , инициирующие полимеризацию.



Применение нашли также инициирующие системы на основе органических окислительно-восстановительных систем, например, пероксид бензоила – диметиланилин:

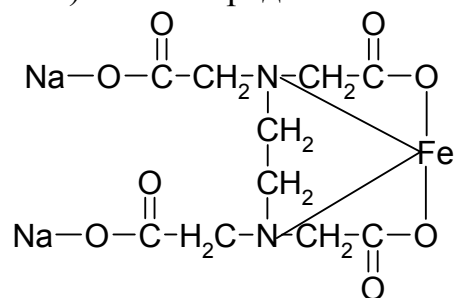


При окислительно-восстановительной реакции между двумя компонентами системы образуются активные радикалы. Этим объясняется

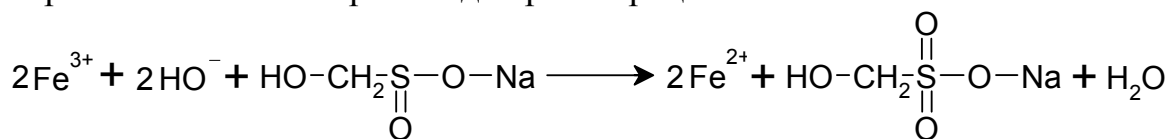
то обстоятельство, что полимеризация может проходить при низкой температуре. Широкое применение в процессах получения синтетических каучуков по технологии низкотемпературной эмульсионной полимеризации нашли обратимые окислительно-восстановительные системы. Схематически работу обратимости окислительно-восстановительной системы первого рода можно представить следующим образом:



В трилон-ронгалитовом рецепте полимеризации, ставшей уже классическим,  $\text{Fe}^{2+}$  может использоваться в виде пирофосфатных или этилендиаминтетраацетатных комплексов (последние нашли более широкое применение вследствие лучшей растворимости). Структуру комплекса  $\text{Fe}^{2+}$  с динатриевой солью этилендиаминтетрауксусной кислоты (трилон Б) можно представить следующим образом:



Наличие дополнительных координационных связей между атомами железа и азота приводит к слабой диссоциации этой соли, что обеспечивает ее постепенное и равномерное расходование. В качестве дополнительного восстановителя применяют ронгалит, при окислении которого ионами  $\text{Fe}^{3+}$  происходит регенерация ионов  $\text{Fe}^{2+}$



Различные гидроперекиси могут использоваться в таких окислительно-восстановительных иницирующих системах.

### 1.2.2. Кинетика радикальной полимеризации

С момента установления стационарного состояния скорость иницирования цепи будет равна скорости обрыва цепи  $r_{\text{и}} = r_{\text{о}}$ .

$$r_{\text{и}} = 2 \cdot k_{\text{РАСП}} \cdot [\text{In}] \cdot f = k_{\text{и}} \cdot [\text{In}];$$

$$r_o = k_o \cdot [R]^2. \quad (4)$$

$$\text{Следовательно } k \cdot [In] = k_o \cdot [R]^2. \quad (5)$$

Скорость полимеризации в стационарном состоянии равна скорости роста цепи, т.е.

$$r = r_p = k_p \cdot [M] \cdot [R^\bullet]. \quad (6)$$

Из уравнения (5) следует

$$[R^\bullet] = \frac{k_i^{1/2} \cdot [In]^{1/2}}{k_o^{1/2}}. \quad (7)$$

Скорость полимеризации будет описываться уравнением

$$r = \frac{k_i^{1/2} \cdot k_p}{k_o^{1/2}} \cdot [In]^{1/2} \cdot [M]. \quad (8)$$

В стационарном состоянии  $\frac{k_i^{1/2} \cdot k_p}{k_o^{1/2}}$  является величиной постоянной, и она равна константе скорости реакции полимеризации  $k$ . Поэтому уравнение (8) можно записать следующим образом:

$$r = k \cdot [In]^{1/2} \cdot [M]. \quad (9)$$

Из уравнения (9) следует, что скорость полимеризации прямо пропорциональна концентрации мономера в первой степени и концентрации инициатора в степени 0,5.

Скорость роста полимерной цепи  $r_p$  представляет собой количество молекул мономера, присоединяющихся к растущим полимерным радикалам в единицу времени. Скорость обрыва цепи  $r_o$  определяется числом макрорадикалов, прекращающих рост в результате обрыва цепи в единицу времени. Соотношение  $r_p$  и  $r_o$  носит название длины кинетической цепи  $\nu$

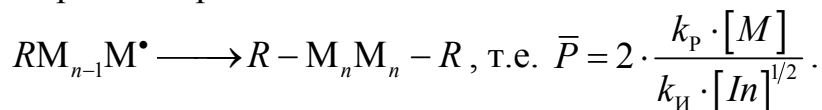
$$\nu = \frac{r_p}{r_o}. \quad (10)$$

Поскольку в стационарном состоянии  $r_o = r_i$  можно написать

$$\nu = \frac{r_p}{r_o} = \frac{k_p \cdot [M]}{k_i \cdot [In]^{1/2}}. \quad (11)$$

Из уравнения (11) следует, что длина кинетической цепи прямо пропорциональна концентрации мономера и обратно пропорциональна корню квадратному из концентрации инициатора.

Средний коэффициент полимеризации  $\bar{P}$  образующегося полимера будет равен  $2 \cdot v$  в тех случаях, когда обрыв цепи происходит в результате реакции рекомбинации:



При обрыве цепи диспропорционированием радикалов



средний коэффициент полимеризации будет равен  $v$ .

$$\text{Следовательно, } \bar{P} = \frac{k_p \cdot [M]}{k_{II} \cdot [In]^{1/2}}. \quad (12)$$

В любом случае, изменяя концентрацию инициатора, можно изменять молекулярный вес полимера в желаемом направлении.

Воспользовавшись уравнением (10), после упрощения получим

$$v = \frac{k_p^2 \cdot [M]^2}{k_o \cdot r}. \quad (13)$$

Тогда получим для  $\bar{P}$  при обрыве цепи диспропорционированием и рекомбинацией макрорадикалов соответственно:

$$\bar{P} = \frac{k_p^2 \cdot [M]^2}{k_o \cdot r} \quad (14)$$

и

$$\bar{P} = 2 \cdot \frac{k_p^2 \cdot [M]^2}{k_o \cdot r}. \quad (15)$$

Из этих уравнений следует, что средний коэффициент полимеризации (молекулярная масса) обратно пропорционален скорости полимеризации, следовательно, ускорение реакции полимеризации любым методом будет приводить к уменьшению молекулярного веса полимера, и наоборот. Зависимость  $\bar{P}$  от  $r$  показана на рис. 1.

Из уравнения (10) можно также сделать следующие выводы: т.к. скорость обрыва цепи при повышении температуры возрастает быстрее, чем скорость роста цепи, то с повышением температуры средний коэффициент полимеризации полимера уменьшается.

В случае фотохимической и радиационной полимеризации скорость полимеризации зависит от температуры в меньшей степени, чем при иницировании реакции веществом инициатором или нагреванием, и в основном определяется интенсивностью облучения.



Повышение давления до нескольких атмосфер и даже нескольких десятков и сотен атмосфер практически не влияет на процесс полимеризации в массе большинства жидких мономеров. Применение высоких давлений (порядка нескольких тысяч атмосфер) значительно ускоряет полимеризацию.

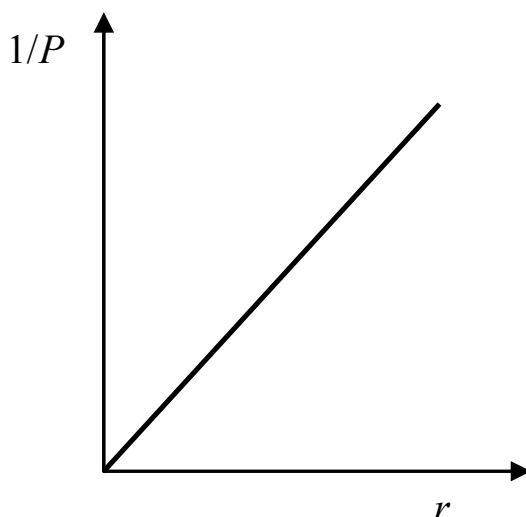


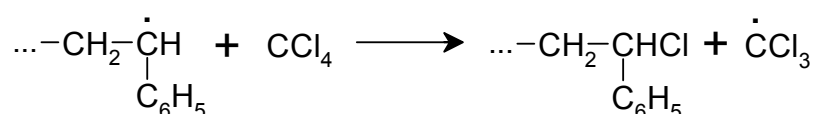
Рис. 1. Зависимость среднего коэффициента полимеризации от скорости полимеризации

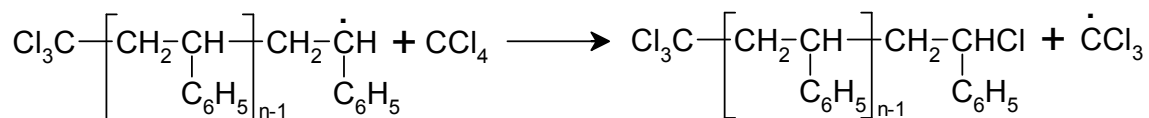
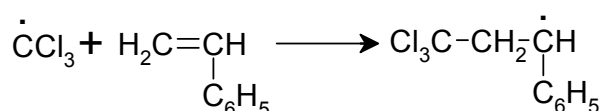
Особенность полимеризации под высоким давлением состоит в том, что увеличение скорости реакции не сопровождается уменьшением молекулярной массы полимера.

### 1.2.3. Передача цепи

Реакция полимеризации, состоящая из стадий инициирования, роста цепи и обрыва цепи, обычно осложняется реакциями передачи цепи. Передача цепи происходит при взаимодействии растущих полимерных радикалов или радикалов, образующихся из инициатора или мономера, с веществами, содержащими связи, способные к гомолитическому разрыву при действии свободных радикалов.

Схему реакции передачи цепи через растворитель можно рассматривать на примере полимеризации стирола в присутствии четыреххлористого углерода. По этой реакции можно получить высокомолекулярное соединение, содержащее в макромолекуле атомы хлора. При этом скорость реакции не меняется, а степень полимеризации полученного полимера заметно снижается:





При полимеризации в присутствии переносчика цепи степень полимеризации можно регулировать до заданного значения. Полимеры со степенью полимеризации порядка 5...10 называются теломерами, а процесс их образования – теломеризацией.

Если допустить что передача цепи одновременно происходит через мономер, растворитель и инициатор, то среднюю степень полимеризации  $\bar{P}$  можно выразить уравнением

$$\frac{1}{P_{\Pi}} = \frac{k_{\text{O}} \cdot r_{\text{P}}}{k_{\text{P}}^2 \cdot C_{\text{M}}^2 + K_{\text{M}} + K_{\text{S}} \cdot \frac{C_{\text{S}}}{C_{\text{M}}} + K_{\text{X}} \cdot \frac{C_{\text{X}}}{C_{\text{M}}}},$$

где  $K_{\text{M}} = \frac{k_{\text{M}}}{k_{\text{P}}}$ ;  $K_{\text{S}} = \frac{k_{\text{S}}}{k_{\text{P}}}$ ;  $K_{\text{X}} = \frac{k_{\text{X}}}{k_{\text{P}}}$   $k_{\text{P}}$ ,  $k_{\text{O}}$ ,  $k_{\text{M}}$ ,  $k_{\text{S}}$  и  $k_{\text{X}}$  – соответственно кон-

станты скорости роста цепи, обрыва цепи, передачи цепи на мономер, растворитель и передатчик цепи, а  $C_{\text{M}}$ ,  $C_{\text{S}}$  и  $C_{\text{X}}$  – концентрации мономера, растворителя и передатчика цепи.

### 1.3. Ионная полимеризация

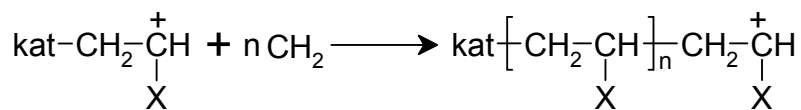
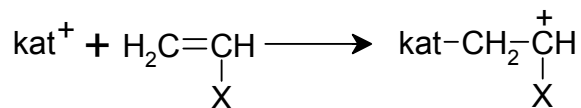
#### 1.3.1. Общие закономерности ионной полимеризации

Полимеризация насыщенных соединений может происходить не только по радикальному, но и по ионному – катионному или анионному механизму.

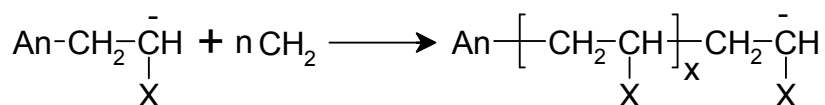
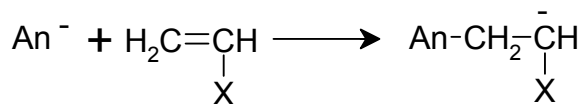
Процессы ионной полимеризации характеризуются гетеролитическим разрывом связей в мономере, под влиянием различных полярных агентов. В ионной полимеризации могут участвовать не только мономеры с двойной связью углерод-углерод, но и с другими типами кратных связей и различные карбо- и гетероциклы.

Схематически ионную полимеризацию можно представить следующим образом:

а) катионная полимеризация



где  $\text{kat}^+$  – катион, начинающий полимеризацию;  
б) анионная полимеризация



где  $\text{An}^-$  – катион, начинающий полимеризацию.

Ионная полимеризация обычно характеризуется более низкими значениями энергии активации, что приводит к менее заметному влиянию температуры на скорость образования полимера. В то же время ионные процессы чрезвычайно чувствительны к природе радикальной среды и ее изменение влияет не только на скорость отдельных этапов процесса, но и на механизм реакции. Реакции ограничения роста цепи при ионной полимеризации чаще всего являются актами переноса цепи, поэтому катализатор сохраняет свою активность и при полном исчерпании мономеров.

В любой системе при ионной полимеризации наряду с электрически заряженными активными центрами существуют ионы противоположного заряда (противоионы), характер взаимодействия которых с активными центрами зависит главным образом от природы среды.

В неполярных средах активные центры и противоионы могут быть связаны координационной или даже сильно поляризованной ковалентной связью, и растущая полимерная цепь представляет собой поляризованную молекулу. При росте цепи реагирующая молекула мономера сначала координационно связывается с активной концевой группой, а затем входит в растущую цепь, образуя ковалентную связь с предшествующим звеном. Ориентация молекулы мономера в самом акте роста цепи приводит к образованию стереорегулярных полимеров, и такие процессы полимеризации получили название ионно-координационных.

В присутствии не способных полимеризоваться полярных веществ или в более полярных растворителях оба иона активного центра могут образовывать вандерваальсовы (физическая сольватация) и более проч-

ные координационные (специфическая сольватация) связи с полярными молекулами. В результате ковалентные или координационные связи между противоионами разрушаются, и они удерживаются вблизи друг друга силами электростатического взаимодействия (ионная пара). Обычно при полимеризации в присутствии ионных пар образуются полимеры нерегулярного строения. Однако в ряде случаев геометрические размеры сольватированного противоиона затрудняют образование одних звеньев и облегчают образование других, что приводит к получению регулярных полимеров.

Если сольватированные молекулы полярного вещества остаются вне ионной пары, противоионы непосредственно контактируют друг с другом (контактная ионная пара). С повышением сольватирующей способности среды полярные молекулы могут располагаться между противоионами (сольватно разделенная ионная пара), что ослабляет связь между ними. В пределе сольватация может привести к полному разделению ионной пары на свободные ионы. Взаимные переходы между различными формами активных центров при ионной полимеризации можно представить схемой



Рост цепи одновременно может происходить на активных центрах разной природы. С повышением полярности среды полимеризация ускоряется (равновесие сдвигается вправо) и снижается регулярность строения полимера. В табл. 4 приведены константы скорости роста цепи при полимеризации стирола на активных центрах различной природы.

Таблица 4

Скорость роста цепи при полимеризации стиролана различных активных центрах

Способ активации	T, °C	k <sub>2</sub> (константа скорости), м <sup>3</sup> /(моль·с)
Радикальная полимеризация	20	0,035
Анионная полимеризация: ионные пары свободные ионы	25	0,080
	25	650
Катионная полимеризация: ионные пары свободные ионы	25	0,017
	15	3500

### 1.3.2. Катионная полимеризация

В качестве веществ, вызывающих протекание катионной полимеризации применяют следующие соединения.

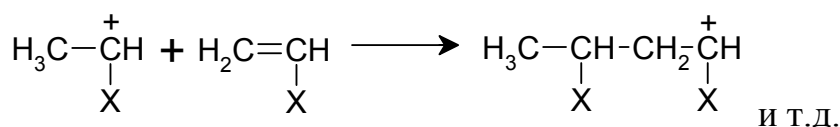
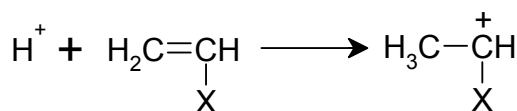
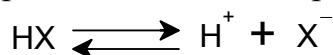
Соединения типа *катализаторов Фриделя-Крафтса* (апротонные кислоты), которые по активности (определяемой способностью полимеризовать изобутилен при 78 °С) располагается в ряд:



Соляная (HCl), серная (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), фосфорная (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>), хлорная кислота (HClO<sub>4</sub>) и другие водородные кислоты реже применяются в качестве инициаторов ионной полимеризации.

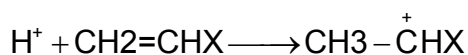
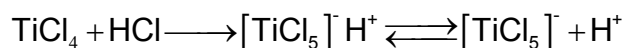
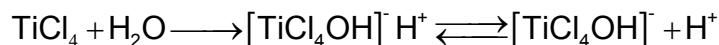
Иод и другие кислоты в широком смысле используются еще реже на практике. Так, йод пригоден при полимеризации простых виниловых эфиров.

Образование иницирующих катионов происходит при применении протонных кислот в результате их диссоциации:

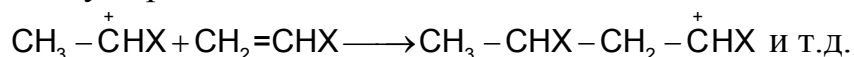


Чаще всего катионы иницирующие полимеризацию, образуются в результате диссоциации комплексов из апротонной кислоты и сокатализатора. Сокатализаторами могут быть вещества, легко отдающие протоны (вода, спирты, галогенводороды и др.) или галогеналкилы и подобные им вещества, способные образовывать ион карбония.

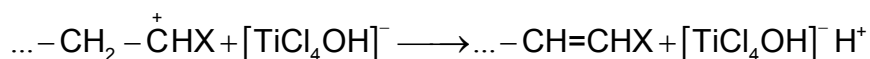
Образование катионов, начинающих полимеризацию, можно изобразить следующим образом:



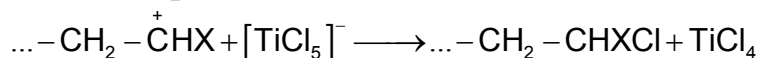
Рост цепи происходит в результате присоединения молекул мономера к иону карбония



Обрыв цепи происходит или в результате передачи протона растущего иона карбония аниону с образованием исходной комплексной кислоты, например

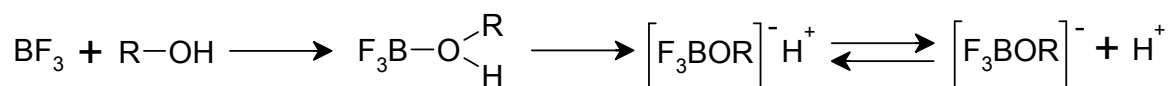


или же в результате перехода части аниона к макрокатиону с регенерацией катализатора



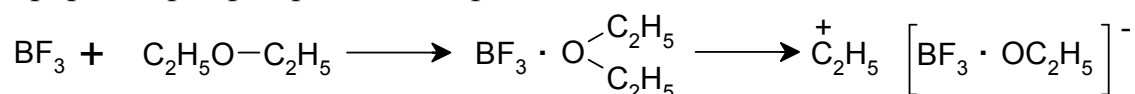
После взаимодействия  $\text{TiCl}_4$  с сокатализатором вновь образуется комплексная кислота, способная инициировать процесс полимеризации.

При применении в качестве катализатора фтористого бора, а в качестве сокатализатора – спирта, также образуется комплексная кислота, диссоциирующая с образованием протона:

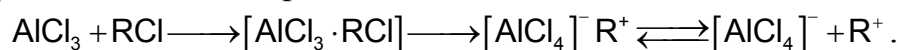


Далее полимеризация протекает, как показано выше, с  $\text{TiCl}_4$ .

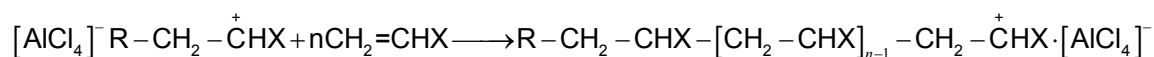
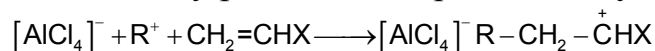
В отсутствие сокатализатора трифторид бора, как и большинство *апротонных кислот Льюиса*, оказывается совершенно инертным. В то же время большие количества сокатализатора снижают эффективность инициирования. Удобным инициатором катионной полимеризации является комплекс трифторида бора с диэтиловым эфиром, известный как *эфират трехфтористого бора*



Часто функцию сокатализатора выполняет растворитель. Например, при полимеризации изобутилена в среде метиленхлорида или этиленхлорида в присутствии трихлорида алюминия галогеналкил выполняет роль сокатализатора:



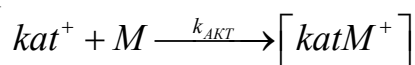
Взаимодействие молекулы мономера с ионом карбония  $\text{R}^+$  приводит к началу роста полимерной молекулы



### Кинетика катионной полимеризации

Многие вещества, присутствующие в реакционной системе даже в ничтожных количествах, могут выступать в роли сокатализаторов. Труднее всего контролировать и регулировать содержание влаги в системе, трудно полностью очистить от влаги мономер и растворитель, в котором ведут полимеризацию.

Скорость возникновения активных центров, дающих начало росту цепей в результате взаимодействия ионов карбония с молекулами мономера

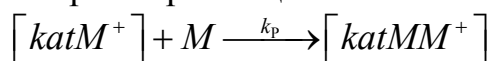


будет описываться уравнением

$$r_{\text{АКТ}} = k_{\text{АКТ}} \cdot [M] \cdot [kat^+], \quad (17)$$

где  $[kat^+]$  – концентрация ионов карбония или протонов, образовавшихся из катализатора или из продукта взаимодействия катализатора с сокатализатором;  $[M]$  – концентрация мономера;  $k_{\text{АКТ}}$  – константа скорости реакции.

Скорость роста цепи

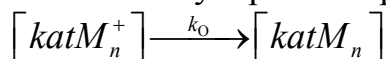


будет описываться уравнением

$$r_p = k_p \cdot [M] \cdot [katM_n^+], \quad (18)$$

где  $[katM_n^+]$  – концентрация растущих ионов карбония.

Мономолекулярный обрыв



будет происходить со скоростью

$$r_o = k_o \cdot [katM_n^+]. \quad (19)$$

В стационарном состоянии (которое, по-видимому, не всегда достигается при катионной полимеризации) средний коэффициент полимеризации образующегося полимера будет равен

$$\bar{P} = \frac{r_p}{r_o} = \frac{r_p}{r_{\text{АКТ}}}. \quad (20)$$

После подстановки значений  $r_p$  и  $r_o$  получим

$$\bar{P} = \frac{k_p \cdot [M] \cdot [katM_n^+]}{k_o \cdot [katM_n^+]} = \frac{k_p}{k_o} \cdot [M]. \quad (21)$$

То есть средний коэффициент полимеризации образующегося полимера прямо пропорционален концентрации мономера и не зависит от концентрации катализатора.

Суммарную скорость полимеризации можно приравнять к скорости роста, тогда

$$r_p = r = r_{\text{АКТ}} \cdot \bar{P}.$$

Подставив значения  $r_{\text{АКТ}}$  и  $\bar{P}$ , получим

$$r = k_{\text{АКТ}} \cdot [M] \cdot [\text{kat}^+] \cdot k' \cdot [M], \text{ где } k' = \frac{k_p}{k_o}.$$

Пусть  $k_{\text{АКТ}} \cdot k' = k$ , тогда

$$r = k \cdot [\text{kat}^+] \cdot [M]^2 \quad (22)$$

Так как концентрация ионов карбония или протонов прямо пропорциональна (а при 100%-й ионизации – равна) концентрации катализатора, то из полученного уравнения следует, что скорость катионной полимеризации прямо пропорциональна концентрации катализатора и квадрату концентрации мономера.

Для катионной полимеризации кинетическая ситуация характеризуется следующими четырьмя предельными случаями:

- быстрое инициирование без обрыва цепи;
- быстрое инициирование с обрывом цепи;
- медленное инициирование без обрыва цепи;
- медленное инициирование с обрывом цепи.

*Быстрое инициирование без обрыва цепи.* В отсутствие реакций передачи цепи для скорости роста можно записать

$$r_p = k_p \cdot C_M \cdot C_K^*,$$

где  $C_M$  и  $C_K^*$  – концентрации мономера и активных частиц катализатора соответственно.

Если  $C_{K_0}$  – исходная концентрация катализатора, а  $\alpha$  – его доля, перешедшая в активные частицы, то  $C_K^* = \alpha \cdot C_{K_0}$ . Поэтому  $r_p = k_p \cdot \alpha \cdot C_{K_0} \cdot C_M$ , т.е. скорость расходования мономера пропорциональна начальной концентрации катализатора.

На скорость катионной полимеризации сильно влияют природа и концентрация растворителя, что связано как с влиянием последнего на величину  $\alpha$ , так и с участием в реакциях передачи цепи. В общем случае справедливо:

$$\frac{1}{P_n} = \frac{\alpha \cdot C_{K_0}}{n \cdot (C_{M_0} - C_M)} + K_M + K_S \cdot \frac{C_{S_0}}{(C_{M_0} - C_M)} \cdot \ln \frac{C_{M_0}}{C_M},$$

где  $K_M = \frac{k_M}{k_p}$ ;  $K_S = \frac{k_S}{k_p}$ ;  $k_p$ ,  $k_M$  и  $k_S$  – соответственно константы скорости роста цепи, передачи цепи на мономер и растворитель, а  $C_K$ ,  $C_M$ , и  $C_S$  – концентрации катализатора, мономера и растворителя.



*Быстрое инициирование с обрывом цепи.* При мономолекулярном обрыве  $r_o = k_o \cdot C_K^*$ . Убыль активных частиц в результате реакции обрыва цепи составит  $C_K^* = \alpha \cdot C_{K_0} \cdot e^{-k_o \cdot \tau}$ . Тогда

$$r_p = k_p \cdot C_M \cdot \alpha \cdot C_{K_0} \cdot e^{-k_o \cdot \tau}$$

и

$$\ln \frac{C_{M_0}}{C_M} = \frac{k_p}{k_o} \cdot \alpha \cdot C_{K_0} \cdot (1 - e^{-k_o \cdot \tau}).$$

*Медленное инициирование без обрыва цепи.* Концентрация активных частиц в этом случае пропорциональна начальной концентрации катализатора, а уравнение скорости роста цепи можно записать следующим образом:

$$r_p = k_p \cdot C_M \cdot f(C_{K_0}).$$

Для расчета среднечисловой степени полимеризации справедливы соотношения для случая быстрого инициирования.

### 1.3.3. Анионная полимеризация

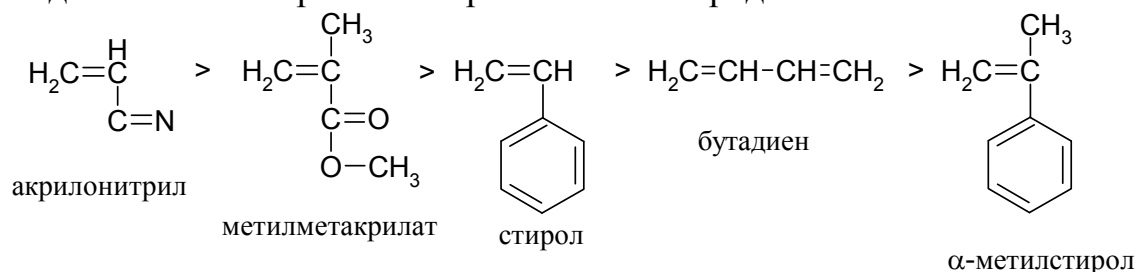
Катализаторами анионной полимеризации являются:

- а) щелочные металлы – Na, K, Li;
- б) амиды щелочных металлов (K и Na), алкоголяты;
- в) металлоорганические соединения (бутил-Li, например);
- г) органические соединения щелочно-земельных металлов и другие основания в широком смысле.

Анионная полимеризация возможна для большого числа разнообразных мономеров. Из ненасыщенных соединений наиболее легко полимеризуются мономеры с заместителями, понижающими плотность электронного облака у двойной связи:

$CH_2 = CH - X$ , где X:  $NO_2$ ,  $C \equiv N$ ,  $COOR$ ,  $CH=CH_2$ ,  $C_6H_5$  и т.д.

По относительной активности в реакции анионной полимеризации подобные мономеры можно расположить в ряд

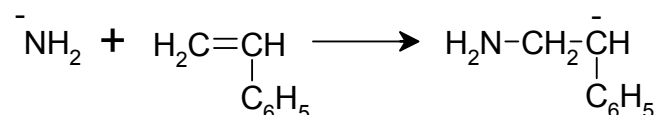


Кроме того, под действием катализаторов анионной полимеризации легко образуют полимеры карбонильные соединения, большой круг гетероциклических мономеров и др.

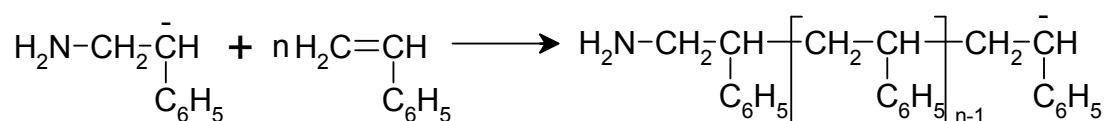
Наибольшее практическое значение имеет анионная полимеризация, протекающая под действием щелочных металлов, амидов щелочных металлов и алкилов щелочных металлов. В зависимости от полярности реакционной среды активными центрами анионной полимеризации являются свободные ионы или ионные пары.

Полимеризация стирола в жидком аммиаке при каталитическом воздействии амида калия может быть представлена схемой:

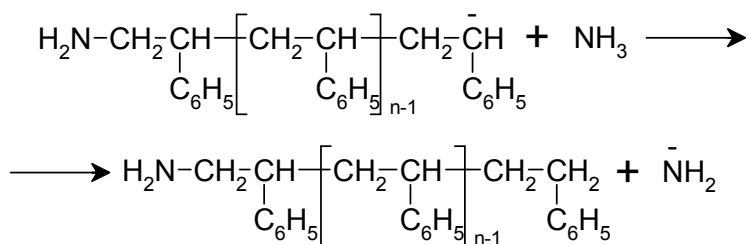
Инициирование



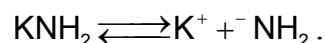
Рост цепи



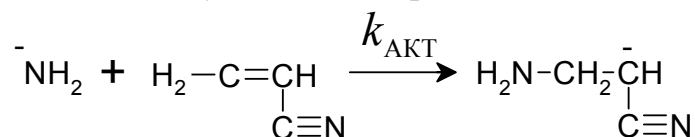
Обрыв цепи



Полимеризация акрилонитрила под действием амида калия в жидком аммиаке вызывается свободными ионами. Жидкий аммиак обладает высокой диэлектрической проницаемостью и сильной сольватирующей способностью, вследствие чего амид калия полностью диссоциирует на ионы



Образование карбаниона происходит при взаимодействии амидного иона с молекулой мономера

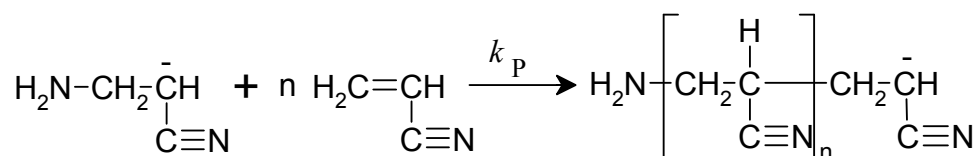


Скорость образования активных центров будет описываться уравнением

$$r_{\text{АКТ}} = k_{\text{АКТ}} \cdot [M] \cdot [An^-]. \quad (23)$$

Где  $[An^-]$  – концентрация анионов  $\bar{\text{NH}}_2$ ;  $[M]$  – концентрация мономера.

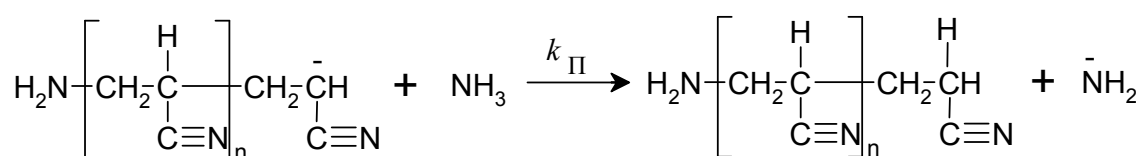
Рост полимерной цепи протекает по схеме



Скорость полимеризации описывается уравнением

$$r_p = k_p \cdot k_{\text{и}} \cdot k_n^{-1} \cdot [\text{C}] \cdot [\text{M}]^2 \cdot [\text{NH}_3]^{-1} \quad (24)$$

Обрыв цепи происходит путем взаимодействия карбаниона с молекулой аммиака и регенерацией амидного иона, т.е. практически происходит реакция передачи цепи



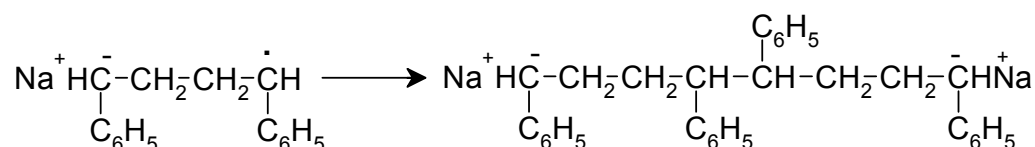
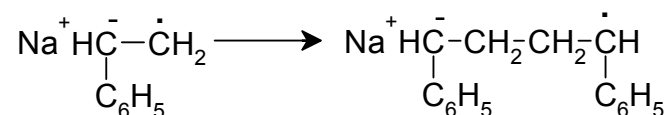
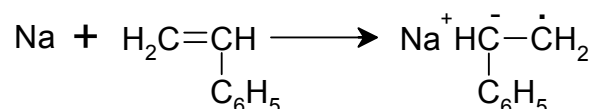
$$r_n = k_n \cdot [\text{M}^-] \cdot [\text{NH}_3] = k_{\text{и}} \cdot [\text{C}] \cdot [\text{M}] = r_{\text{и}}, \quad (25)$$

где  $k_n$  – константа скорости реакции передачи;  $[\text{NH}_3]$  – концентрация аммиака.

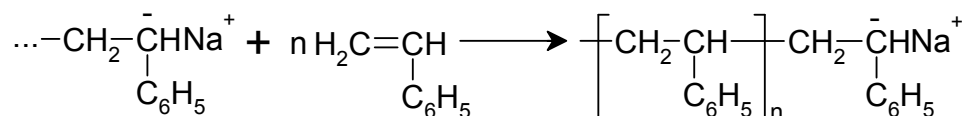
Средняя степень полимеризации  $\bar{P}$  определяется соотношением скорости роста и передачи цепи

$$\bar{P} = \frac{r_p}{r_n} = \frac{k_p}{k_n} \cdot [\text{M}] \cdot [\text{NH}_3]^{-1} = k' \cdot [\text{M}] \cdot [\text{NH}_3]^{-1} \quad (26)$$

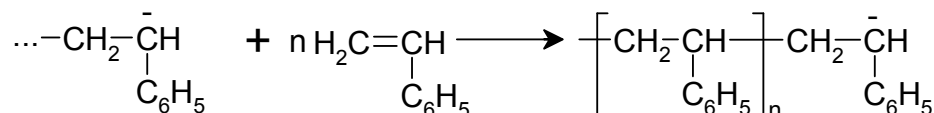
Полимеризация под действием щелочных металлов начинается с образования анион-радикала. При рекомбинации димерных анион-радикалов образуются дианионы, дающие начало росту цепи. Например, для стирола:



В неполярных средах (бензол, циклогексан) полимеризация стирола протекает на ионных парах

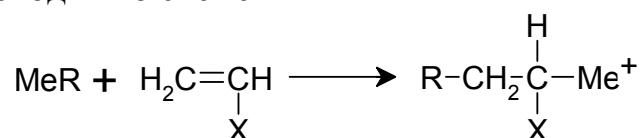


В полярных растворителях (тетрагидрофуран, гексаметилфосфамид) происходит сольватация противоиона и полимеризация протекает также с участием свободных анионов:

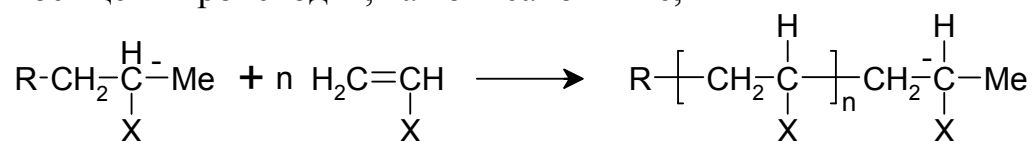


Свободные анионы обладают значительно большей реакционной способностью и в их присутствии константа скорости реакции возрастает в 800 раз.

В случае применения в качестве катализаторов металлоорганических соединений (металлалкилов, например), образование карбаниона происходит по схеме



Рост цепи происходит, как описано выше,



где Me – металл (Li, Na, K).

Обрыв цепи является следствием взаимодействия с протонодонорными веществами (растворителями или примесями). В отсутствие примесей реакции обрыва не протекают, и образующиеся ионные пары могут существовать в течение длительного времени. Такие «живущие» полимеры могут быть использованы для возбуждения анионной полимеризации различных мономеров (стирол, бутадиен, изопрен, акрилонитрил), что позволяет легко получать двух- и трехблочные эластопласты, а также звездообразные, привитые и гребнеобразные полимеры.

При безобрывной анионной полимеризации средняя степень полимеризации определяется только соотношением концентраций мономера и катализатора (металлалкила, полимерного аниона)

$$\bar{P} = \frac{[M]}{[C]}$$

Образующиеся полимеры имеют узкое молекулярно-массовое распределение, близкое к монодисперсному  $\left(\frac{\bar{M}_w}{M_n} \cong 1\right)$ . Скорость такого процесса описывается уравнением

$$r_p = k_p \cdot [M] \cdot [PM^-], \quad (27)$$

где  $k_p$  – константа скорости роста цепи на полимерных анионах;  $[PM^-]$  – концентрация полимерных анионов;  $[M]$  – концентрация мономера.

### Ионно-координационная полимеризация

Обширный класс катализаторов полимеризации олефиновых и диеновых углеводородов, состоящих из галогенидов переходных металлов и органических соединений металлов II–III групп, получил название по имени их первооткрывателей «катализаторов Циглера-Натта».

Типичными катализаторами Циглера-Натта являются двухкомпонентные комплексы, образующиеся при взаимодействии алкильных соединений алюминия (реже бериллия, магния, цинка) с галогенидами титана (реже ванадия, кобальта или других переходных металлов).

Особенностью катализаторов Циглера-Натта является высокая скорость полимеризации в мягких условиях с образованием полимеров стереорегулярной структуры. Применение этих катализаторов позволило:

- синтезировать высокомолекулярный полипропилен с заданной структурой (изотактической, синдиотактической или стереоблочной) (рис.2.);
- получить полиэтилен линейной структуры, содержащий до 85 % кристаллической фазы при значительной длине макромолекул. Такой полиэтилен (полиэтилен высокой плотности) обладает более высокой температурой плавления и лучшими физико-механическими показателями, чем полиэтилен низкой плотности, образующийся при радикальной полимеризации;
- открыло возможности регулировать микроструктуру полимеров, образующихся при полимеризации диеновых углеводородов, от преимущественного положения звеньев в 1,4-транс-положении до почти 100%-го содержания звеньев в 1,4-цис-положении. Так, при полимеризации изопрена на катализаторах Циглера-Натта получают в промышленности полимер (СКИ-3) по структуре и свойствам аналогичный натуральному каучуку.

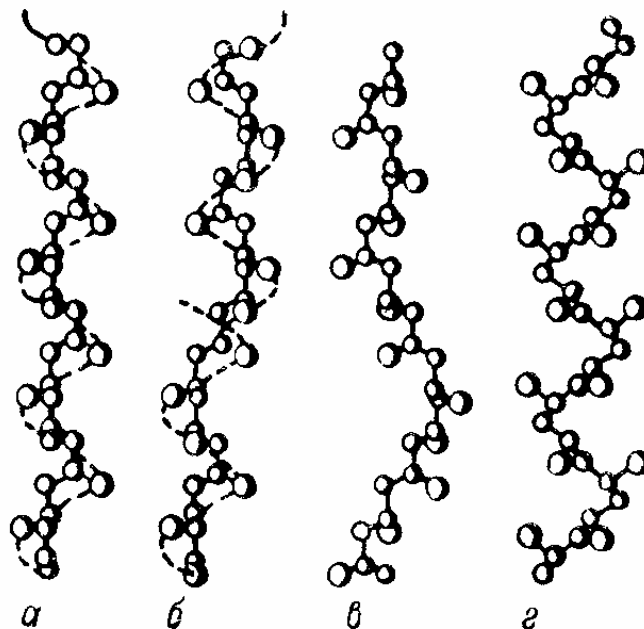


Рис. 2. Структуры полипропилена:  
*a* – изотактическая; *b* – стереоблочная; *v* – атактическая;  
*g* – синдиотактическая

Механизм действия катализаторов Циглера-Натта до сих пор является дискуссионным. Однако можно сделать три обобщения, достаточно экспериментально обоснованные и широко принятые в настоящее время:

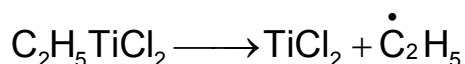
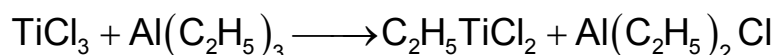
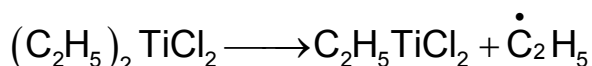
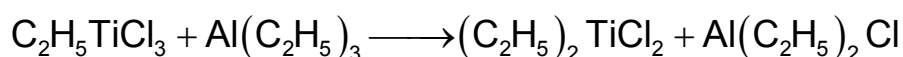
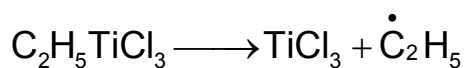
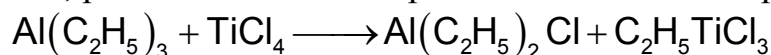
- взаимодействие компонентов катализатора приводит к образованию алкильных производных переходных металлов, способных координировать молекулы мономера;
- координация молекулы мономера происходит около атома переходного металла катализатора с образованием координационной связи между ними;
- процесс полимеризации протекает путем внедрения координированной молекулы мономера по связи Me–C между переходным металлом и последним звеном растущей полимерной молекулы.

В настоящее время известно свыше 250 каталитических систем, пригодных для активации ионно-координационной полимеризации, однако в промышленности используют главным образом хлориды титана и алкилы алюминия.

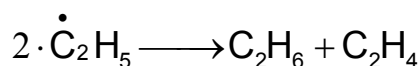
Натта показал, что ни алкилгалогениды алюминия, ни алкилгалогениды титана в отдельности не являются катализаторами стереоспецифической полимеризации, и что активный катализатор содержит алюминий, титан, галоген и алкильные группы. Восстановление  $TiCl_4$  до  $TiCl_3$  и частично до  $TiCl_2$  является обязательной стадией образования катализатора. Если вместо  $TiCl_4$  применять  $TiCl_3$ , уменьшается расход алюминийалкила на восстановление до  $TiCl_3$  и  $TiCl_3$  частично восстанавливается до  $TiCl_2$ .

Механизм стереоспецифической полимеризации, предложенный Натта с сотрудниками, сводится к следующему:

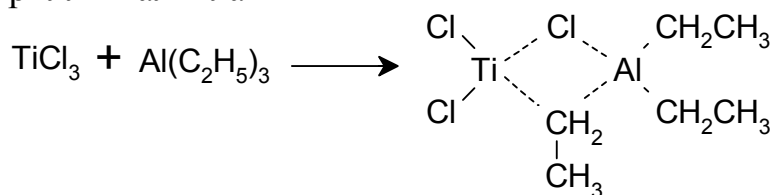
- 1) При взаимодействии четыреххлористого титана и металлалкила, например триэтилалюминия, происходит восстановление титана до трех- и двухвалентного через образование алкилтитанхлоридов, распадающихся с образованием этиловых радикалов



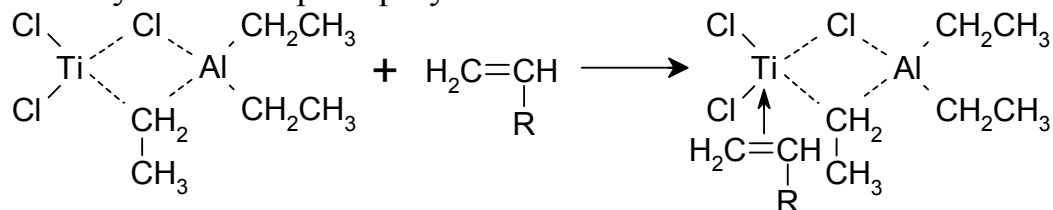
Этиловые радикалы диспропорционируют с образованием этана и этилена, который может полимеризоваться с образованием полиэтилена:



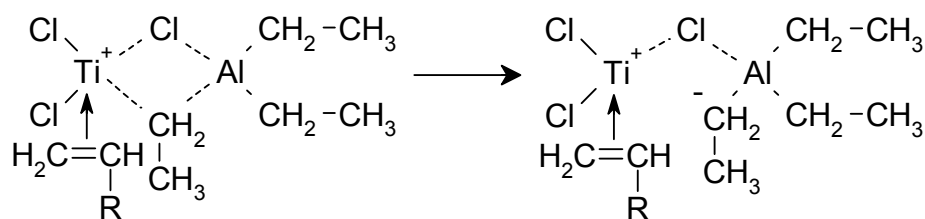
- 2) Переход четыреххлористого титана в треххлористый и двуххлористый титан облегчает хемосорбцию органических соединений сильно электроположительных металлов, обладающих малыми ионными радиусами (алюминий, бериллий, магний). Хемосорбция приводит к образованию электроннедостаточных комплексов титана и другого металла. Такие комплексы содержат алкильные мостики, подобные мостикам в димерных алюминийалкилах и бериллий-алкилах



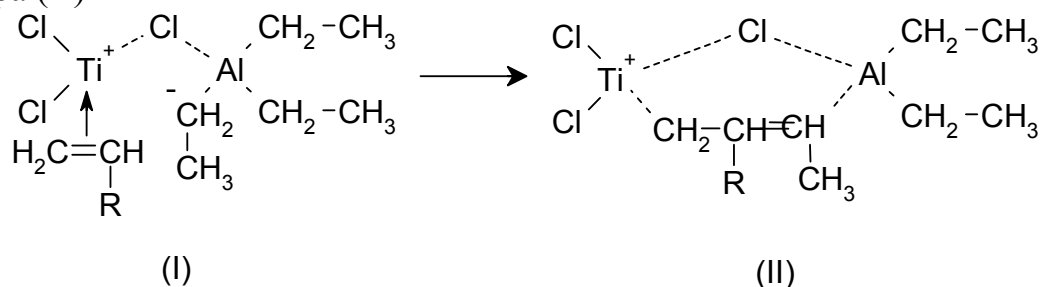
Молекула мономера образует с таким комплексом  $\pi$ -комплекс



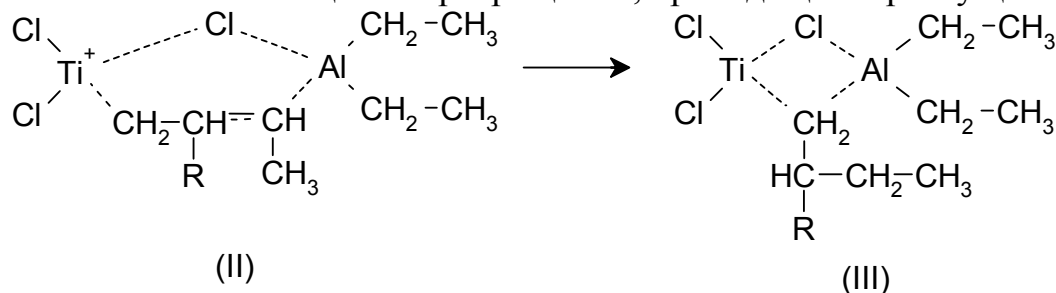
$\pi$ -комплекс диссоциирует по связи  $\text{Ti} \text{---} \text{CH}_2\text{CH}_3$  (I)



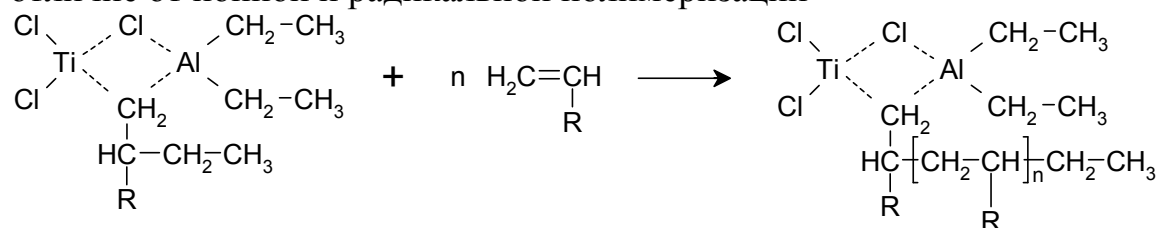
Затем происходит образование нового комплекса с участием мономера (II)



Далее комплекс II стабилизируется, переходя в форму III, способную к образованию  $\pi$ -комплекса с новой молекулой мономера и повторению описанного выше цикла превращений, приводящих к росту цепи



Полимерная цепь растет в результате присоединения молекул мономера к полимерной цепи с конца, который связан с катализатором, в отличие от ионной и радикальной полимеризации

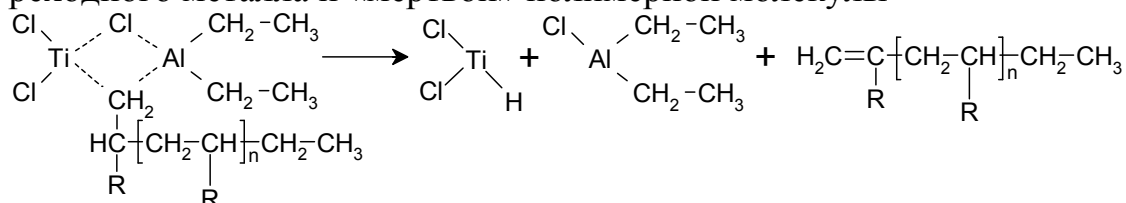


Молекулы мономера прежде, чем вступить в реакцию, должны занимать определенное пространственное положение, которое фиксируется после раскрытия двойной связи. Этим и объясняется стереорегулярность образующихся полимеров.

В приведенном механизме алюминийалкил участвует в процессе в качестве агента, алкилирующего титан, переносчика цепи, восстановителя разрушенных активных центров, перехватчика случайных примесей в реакционной среде.



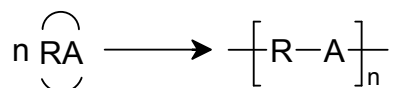
Стадии внедрения молекулы мономера предшествует ее координация на металле с образованием неустойчивого  $\pi$ -комплекса. Поэтому комплексные катализаторы получили название ионно-координационных. Обрыв цепи происходит в результате миграции атома водорода от  $\beta$ -атома углерода к металлу с образованием гидроида переходного металла и «мертвой» полимерной молекулы



#### 1.4. Полимеризация циклических соединений

Многие циклические соединения способны полимеризоваться с образованием линейных полимеров. В отличие от полимеризации ненасыщенных соединений при полимеризации циклических соединений не происходит изменения электронной структуры связей и не изменяется их число в полимеризующейся системе. Основное звено линейного полимера, образовавшегося в результате полимеризации циклического соединения, содержит те же связи, что и исходное вещество.

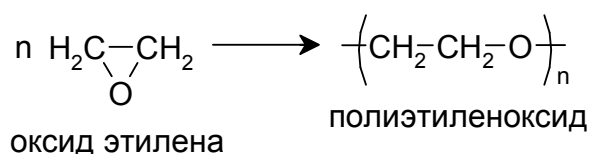
Процесс полимеризации циклических соединений схематически можно изобразить следующим образом:

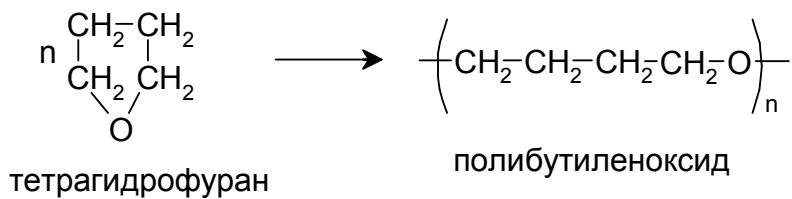
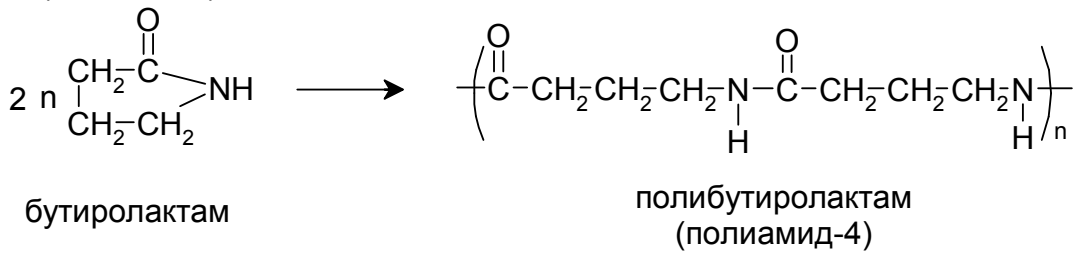
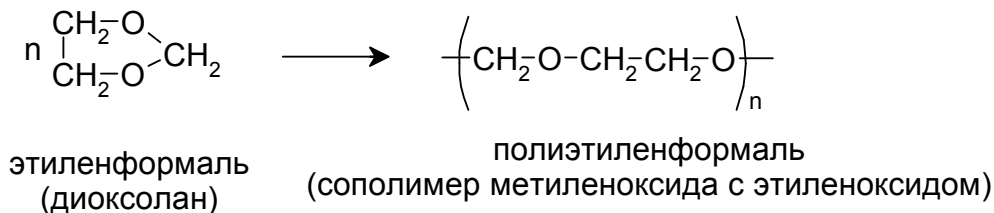
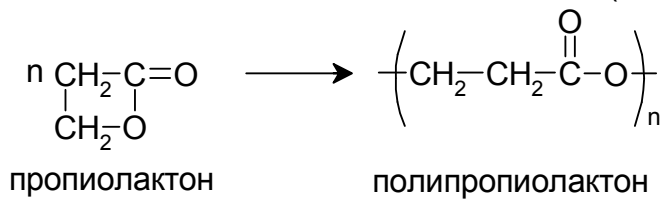
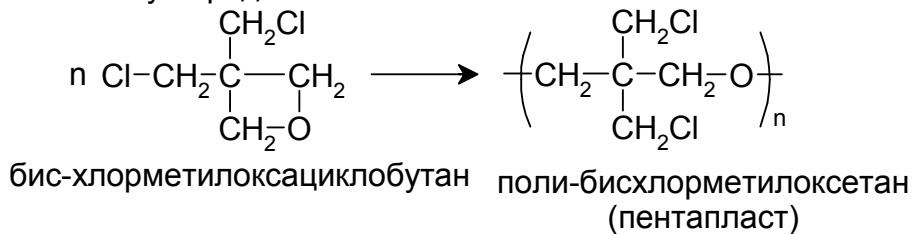
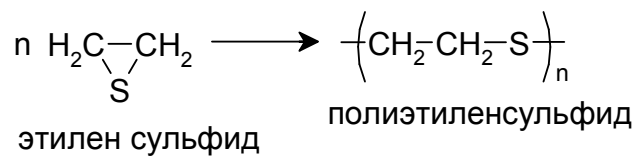
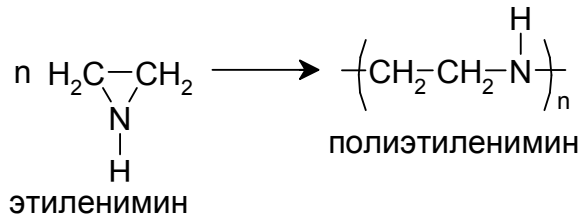
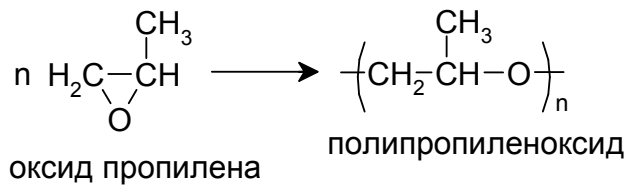


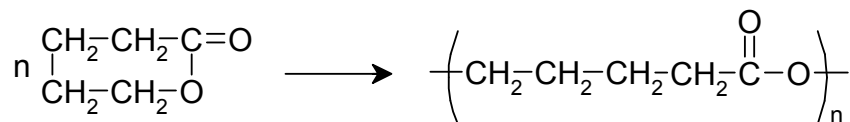
Где R – углеводородный радикал; A – атом или группа атомов, замыкающая радикал R в цепи. В линейном полимере эта группа связывает радикалы в линейную макромолекулу. Примером таких замыкающих

атомов и групп являются: амидная  $\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ -\text{C}-\text{N}- \\ | \\ \text{H} \end{array}$ , сложноэфирная  $\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ -\text{C}-\text{O}- \end{array}$ , иминная  $\begin{array}{c} -\text{N}- \\ | \\ \text{H} \end{array}$ , дисульфидная  $-\text{S}-\text{S}-$ , кислород  $-\text{O}-$ , сера  $-\text{S}-$  и др.

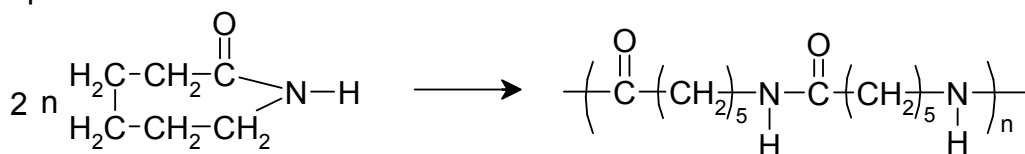
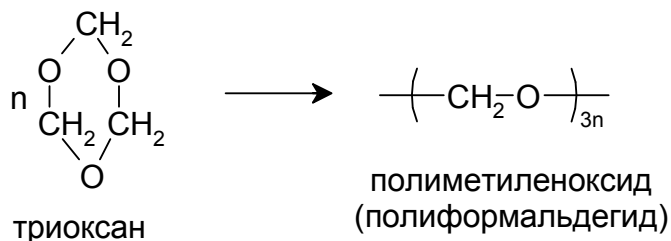
Число циклических соединений, способных полимеризоваться, достаточно велико. К числу таких соединений относятся





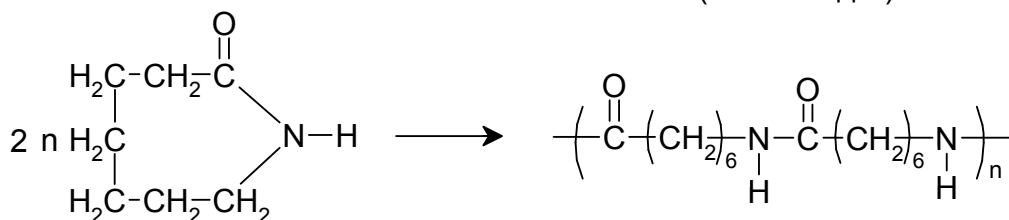


поливалеролактон



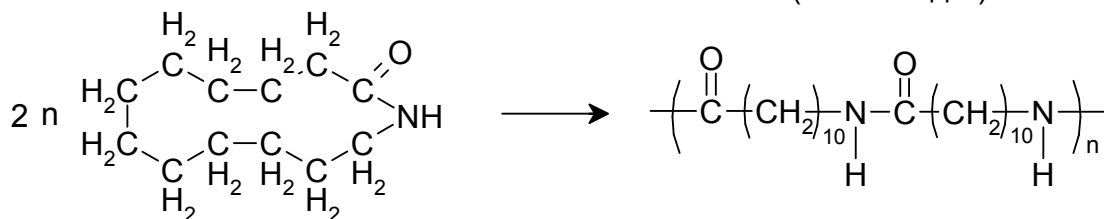
капролактан

поликапролактан  
(полиамид-6)



энантолактан

полиэнантолактан  
(полиамид-7)



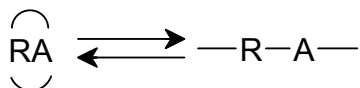
додекалактан

полидодекалактан  
(полиамид-11)

Наибольший практический интерес представляют полиамиды, получаемые полимеризацией циклических лактамов и полиалкиленоксиды, получаемые полимеризацией кислородсодержащих циклов.

Возможность образования полимеров из циклических мономеров определяется термодинамической и кинетической устойчивостью цикла.

В случае полимеризации капролактама всегда образуется смесь полимера и мономера, состав которой постоянен для принятых условий реакции. Такая же картина наблюдается при полимеризации некоторых других гетероциклов, содержащих 5...7 атомов в цикле. В этих условиях справедливо равенство



В других случаях равновесие полностью сдвинуто или в сторону образования полимера, или в сторону сохранения циклического строения. К циклическим соединениям, полностью превращающимся в полимер, относятся трехчленные и четырехчленные циклы и циклы, содержащие 8 и более атомов в цикле. Большинство гетероциклов, содержащих 5...7 атомов в цикле, при полимеризации образуют равновесную смесь исходного вещества и полимера.

Термодинамическая возможность полимеризации циклических соединений определяется уменьшением свободной энергии в результате полимеризации. Изменение свободной энергии выражается уравнением

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S,$$

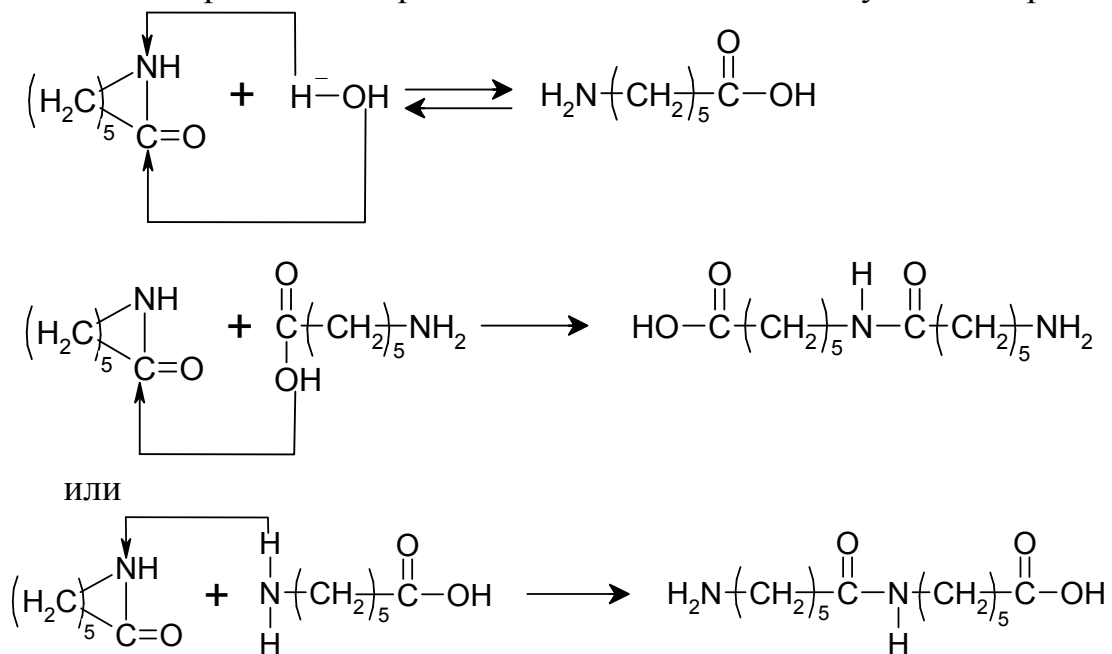
где  $\Delta G$  – молярное изменение свободной энергии системы;  $\Delta H$  – молярное изменение энтальпии системы, равное тепловому эффекту реакции с обратным знаком;  $\Delta S$  – молярное изменение энтропии.

Энтальпия циклического соединения с напряженным циклом больше энтальпии основного звена линейного полимера, поэтому полимеризация такого циклического соединения будет протекать с положительным тепловым эффектом; в этом случае  $\Delta H < 0$ . Следовательно, напряженность цикла способствует реакции полимеризации циклических соединений. При превращении циклического соединения в линейный полимер новых связей не возникает, число их не изменяется, поэтому энтальпия циклического соединения с ненапряженным циклом не должна отличаться от энтальпии основного звена линейного полимера, т.е. в этом случае  $\Delta H = 0$ . Так как изменение энтальпии равно тепловому эффекту реакции с обратным знаком, то тепловой эффект реакции полимеризации может служить мерой напряженности цикла в циклическом соединении.

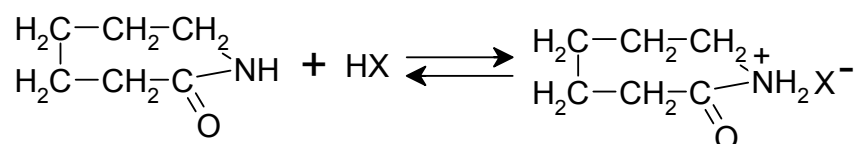
Способность циклического соединения к полимеризации определяется напряженностью и изменением энтропии при переходе от цикла к основному звену полимера. Полимеризация циклических соединений с напряженными циклами, построенными из 3...4 атомов, протекает в основном за счет уменьшения энтальпии. Полимеризация соединений, цикл которых включает от 7 до 12 атомов, также сопровождается уменьшением энтальпии. В случае циклических соединений с ненапряженными или слабонапряженными циклами полимеризации возможна только вследствие уменьшения энтропии, поскольку изменение энтальпии при полимеризации таких соединений равно или близко к нулю.

Изменение свободной энергии системы зависит от природы цикла. В случае лактонов минимальное изменение свободной энергии при переходе от пятичленного цикла к линейной структуре:  $\gamma$ -бутиролактон не полимеризуется, а  $\delta$ -валеролактон полимеризуется самопроизвольно. При характеристике устойчивости циклов следует различать термодинамическую и кинетическую устойчивость. Термодинамическая устойчивость циклов, как уже сказано выше, характеризуется термодинамическими функциями циклического соединения и линейного полимера.

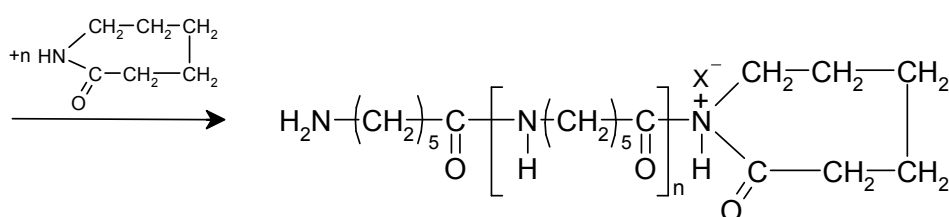
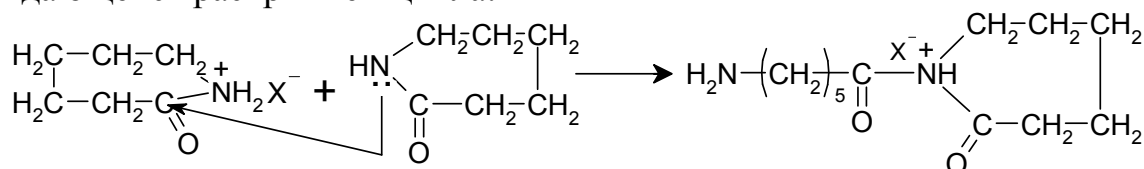
Кинетическая устойчивость циклического соединения характеризуется подвижностью связей в ней в условиях реакции. Термодинамически неустойчивые циклы могут быть кинетически устойчивыми в условиях реакции и полимеризация происходить не будет. Так, абсолютно чистый и сухой  $\epsilon$ -капролактан не полимеризуется при нагревании в течение 200 ч при 200 °С, однако, в присутствии активаторов – веществ, действующих на «слабое звено» цикла (обычно на связь «углерод – гетероатом»),  $\epsilon$ -капролактан легко образует полимер. Такими активаторами являются вода, кислоты, щелочные металлы и другие соединения. В зависимости от природы активатора механизм полимеризации циклических соединений может быть как катионным, так и анионным и даже, как в случае активации полимеризации капролактама водой, реакция может протекать по механизму поликонденсации. В случае гидролитической полимеризации капролактама это выглядит следующим образом:



При активации полимеризации капролактама протонными кислотами или кислотами Льюиса процесс протекает по катионному механизму

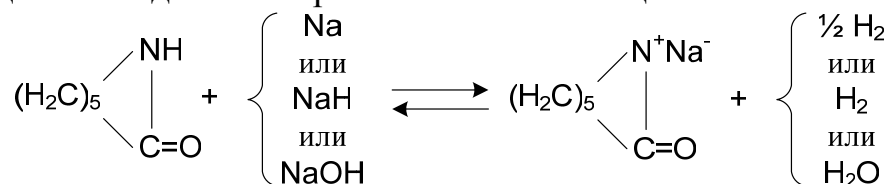


Рост цепи осуществляется путем атаки атома азота молекулы циклического мономера карбонильной группы активного центра, сопровождающейся раскрытием цикла:

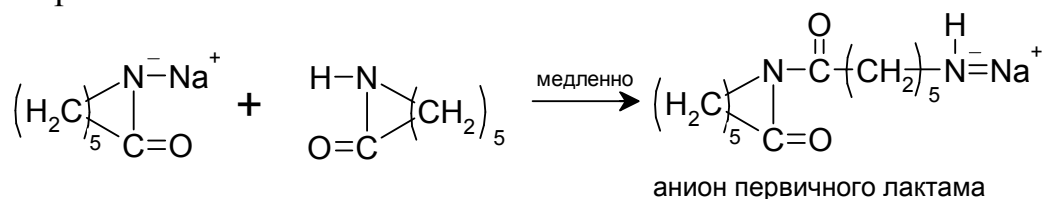


В присутствии едкого натра, соды, щелочных металлов, гидридов щелочных металлов полимеризация капролактама протекает с большой скоростью по анионному механизму.

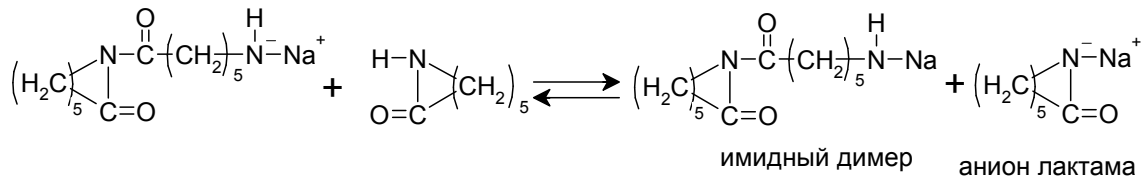
При взаимодействии катализатора с капролактамом происходит активация последнего с образованием аниона циклического лактама



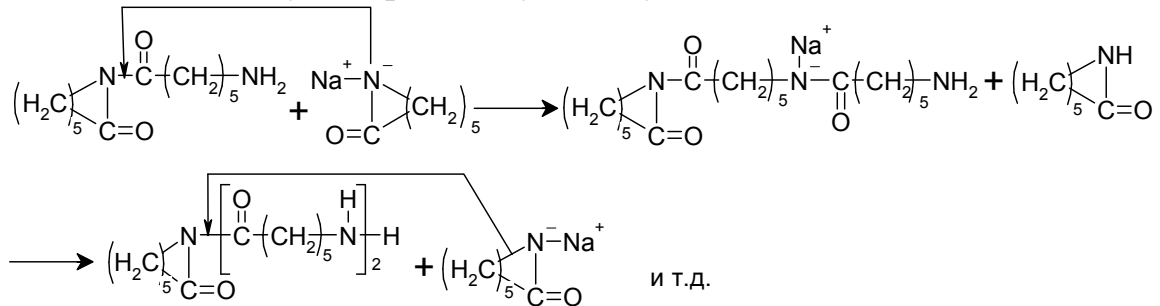
Анион лактама стабилизирован за счет сопряжения с карбонильной связью. Поэтому анион лактама медленно взаимодействует с молекулой капролактама



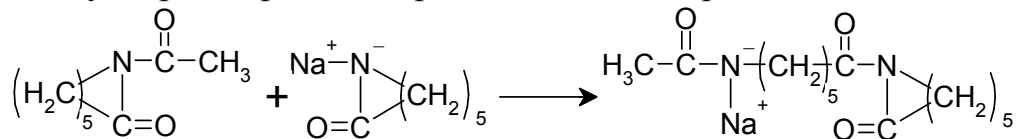
Анион первичного лактама очень реакционноспособен, он очень быстро взаимодействует с капролактамом и стабилизируется в виде имидного димера. Одновременно молекула капролактама активизируется, образуя анион лактама:



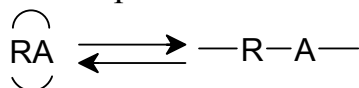
С появлением имидного димера начинается рост полимерной цепи. Имидный димер является иницирующей частицей, т.к. имидная связь в нем недостаточно электроноакцепторна, а потому малоактивна по отношению к нуклеофильному аниону лактама



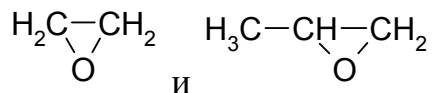
Чередование реакций присоединения и регенерации мономерного аниона приводит к образованию высокомолекулярного поликапроамида. Добавление катализатора – *N*-ацетилкапролактама позволяет исключить индукционный период (период до появления имидного димера) и тем самым, ускорить процесс образования полимера



Далее полимеризация протекает, как показано выше. Присоединение мономера к растущему полимеру происходит до тех пор, пока не установится равновесие



Простейшими циклическими соединениями, содержащими кислород в цикле, являются оксиды олефинов – оксид этилена и оксид пропилена:

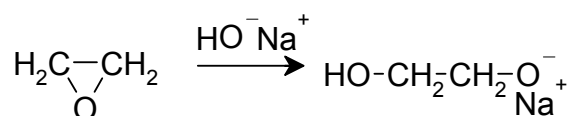
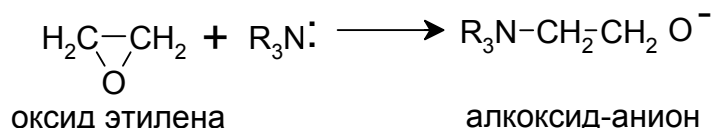


Трехчленные циклы являются очень напряженными, поэтому равновесие полимеризации таких соединений полностью сдвинуто в сторону линейной структуры. Главными причинами высокой реакционной способности  $\alpha$ -окисных соединений является искажение валентных углов при замыкании оксидного цикла, а также способность атома кисло-

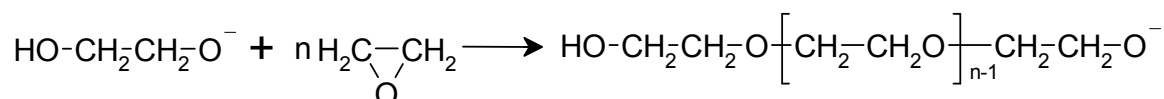
рода в цикле переходить в возбужденное «оксониевое» состояние в результате донорных свойств.

Полимеризация  $\alpha$ -окисей протекает по ионному механизму и может быть ускорена катализаторами как основного, так и кислотного характера. При этом процессы полимеризации будут протекать соответственно по анионному или катионному механизму.

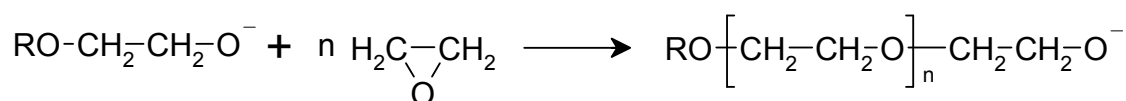
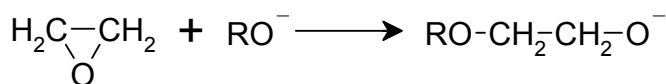
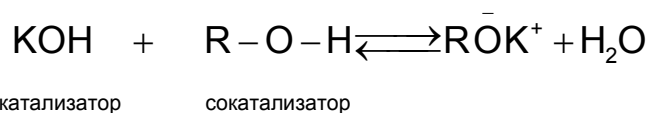
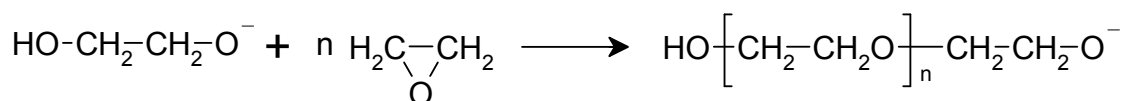
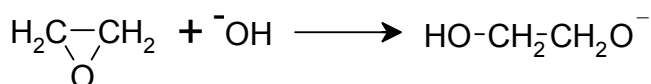
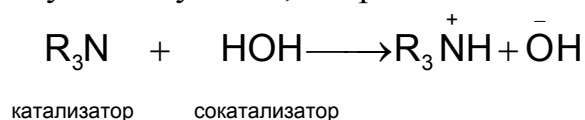
Анионная полимеризация осуществляется в присутствии минеральных или органических оснований:



Алкид-анион далее атакует молекулы оксида этилена, вызывая раскрытие цикла и образование линейной полимерной цепи:



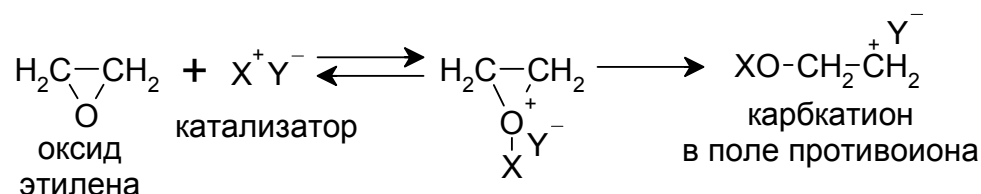
При этом возможно добавление в качестве сокатализаторов в реакционную массу воды, спиртов:



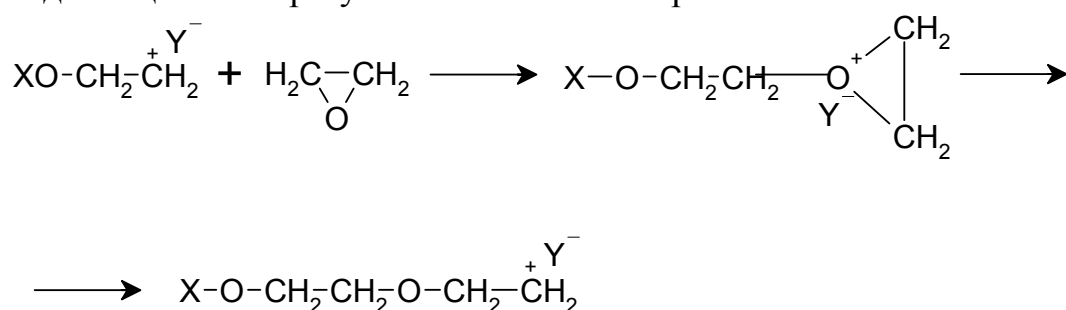


Полимеры, получаемые в присутствии основных катализаторов, представляют собой полиоксиалкиленгликоли, и в зависимости от условий проведения процесса и реакционной способности алкиленоксида могут иметь различные молекулярные массы вплоть до 60000.

Катионную полимеризацию алкиленоксидов можно ускорить протонными кислотами или кислотами Льюиса. Например



Карбокатион далее атакует молекулу мономера, раскрывает α-оксидный цикл и образуя линейный полимер:



При этом возможно получение полимеров с молекулярной массой от 50000 до 10000000 и со степенью кристалличности до 95 %.

## 1.5. Сополимеризация

### 1.5.1. Общие закономерности сополимеризации

Сополимеризацией называется процесс совместной полимеризации двух или большего числа мономеров, при котором в образовании полимерной цепи принимают участие все исходные мономеры, т.е. макромолекула включает основные звенья, отвечающие всем исходным мономерам. Количественное соотношение основных звеньев в продукте сополимеризации (сополимере), как правило, не равно количественному соотношению в исходной смеси.

Состав сополимера определяется реакционными способностями мономеров и радикалов или ионов, образующихся при присоединении молекул мономеров к растущим полимерным цепям.

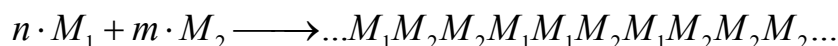
Сополимеризация, так же как и полимеризация, может происходить по радикальному или ионному механизмам.

Процессы радикальной сополимеризации имеют большое практическое значение. Например, многие синтетические каучуки получают радикальной сополимеризацией. Соплимеры стирола и дивинилбензо-

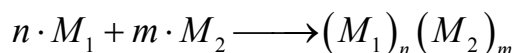
ла являются основными исходными продуктами для получения различных ионообменных высокомолекулярных материалов. Сополимеры различных непредельных мономеров широко используются в виде пластмасс, волокон, клеев, пленкообразующих материалов.

Для сознательного управления процессом сополимеризации необходимо знать относительную активность мономеров по отношению к растущим радикалам, т.е. константы сополимеризации.

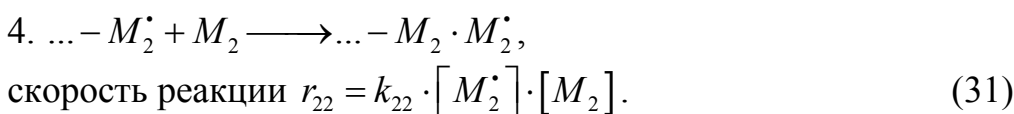
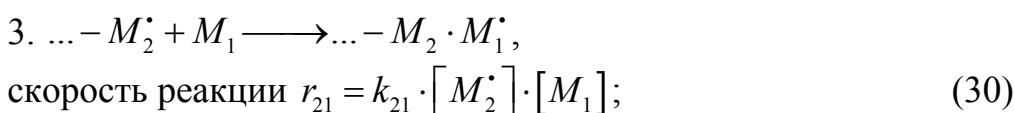
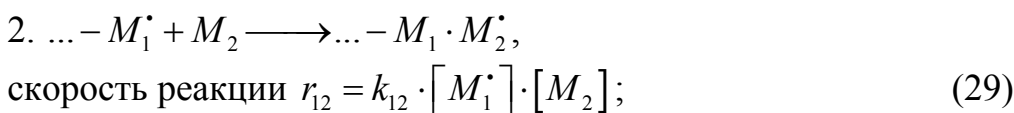
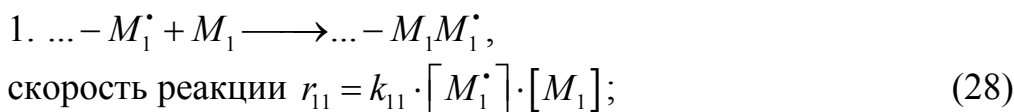
Чаще всего для получения сополимеров используется статистическая радикальная сополимеризация двух мономеров, в результате которой получаются сополимеры с неупорядоченным расположением основных звеньев вдоль полимерной цепи



или в общем виде



При сополимеризации двух мономеров  $M_1$  и  $M_2$  инициирование цепи и ее обрыв происходит так же, как и при радикальной полимеризации. Рост цепи происходит в результате следующих элементарных реакций:



Скорость расходования мономеров  $M_1$  и  $M_2$  в ходе сополимеризации определяется уравнениями:

$$-\frac{d[M_1]}{dt} = r_{11} + r_{21} = k_{11} \cdot [M_1^\bullet] \cdot [M_1] + k_{21} \cdot [M_2^\bullet] \cdot [M_1]; \quad (32)$$

$$-\frac{d[M_2]}{dt} = r_{12} + r_{22} = k_{12} \cdot [M_1^\bullet] \cdot [M_2] + k_{22} \cdot [M_2^\bullet] \cdot [M_2]. \quad (33)$$

Отношение скоростей расходования мономеров  $M_1$  и  $M_2$ :

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{k_{11} \cdot [M_1^\bullet] \cdot [M_1] + k_{21} \cdot [M_2^\bullet] \cdot [M_1]}{k_{12} \cdot [M_1^\bullet] \cdot [M_2] + k_{22} \cdot [M_2^\bullet] \cdot [M_2]} \quad (34)$$

Концентрации полимерных радикалов  $M_1^\bullet$  и  $M_2^\bullet$  в стационарном состоянии в небольшом интервале времени являются практически постоянными, поэтому скорости их расходования и регенерации в реакции образования сополимеров будут равны друг другу.

Для  $M_1^\bullet$  это можно записать так:

$$k_{21} \cdot [M_1^\bullet] \cdot [M_2] = k_{12} \cdot [M_2^\bullet] \cdot [M_1].$$

Реакции  $\dots - M_1^\bullet + M_1 = \dots - M_1 \cdot M_1^\bullet$  и  $\dots - M_2^\bullet + M_2 = \dots - M_2 \cdot M_2^\bullet$  не оказывают влияние на изменение концентрации полимерных радикалов  $M_1^\bullet$  и  $M_2^\bullet$ .

Преобразуем уравнение, описывающее отношение  $\frac{d[M_1]}{d[M_2]}$ :

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{\frac{k_{11} \cdot [M_1^\bullet] \cdot [M_1]}{k_{12} \cdot [M_1^\bullet] \cdot [M_2]} + \frac{k_{21} \cdot [M_2^\bullet] \cdot [M_1]}{k_{21} \cdot [M_2^\bullet] \cdot [M_1]}}{\frac{k_{12} \cdot [M_1^\bullet] \cdot [M_2]}{k_{12} \cdot [M_1^\bullet] \cdot [M_2]} + \frac{k_{22} \cdot [M_2^\bullet] \cdot [M_2]}{k_{21} \cdot [M_2^\bullet] \cdot [M_1]}} = \frac{\frac{k_{11} \cdot [M_1]}{k_{12} \cdot [M_2]} + 1}{1 + \frac{k_{22} \cdot [M_2]}{k_{21} \cdot [M_1]}} \quad (35)$$

Обозначим  $\frac{k_{11}}{k_{12}} = r_1$  и  $\frac{k_{22}}{k_{21}} = r_2$ , тогда

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{r_1 \cdot \frac{[M_1]}{[M_2]} + 1}{1 + r_2 \cdot \frac{[M_2]}{[M_1]}} \quad (36)$$

Константы  $r_1$  и  $r_2$  называются относительными активностями или константами сополимеризации. Они показывают отношение констант скоростей реакций присоединения радикала к «своему» и «чужому» мономерам. После арифметических преобразований получаем выражение

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \cdot \frac{r_1 \cdot [M_1] + [M_2]}{r_2 \cdot [M_2] + [M_1]}, \quad (37)$$

где  $d[M_1]$  и  $d[M_2]$  – количества мономеров  $M_1$  и  $M_2$ , расходующихся на образование сополимера. Следовательно, соотношение  $\frac{d[M_1]}{d[M_2]}$  отве-

чае молярному соотношению основных звеньев мономеров  $M_1$  и  $M_2$  в сополимере  $m_1$  и  $m_2$  соответственно. Тогда при небольших степенях превращения, когда изменением концентрации мономеров можно пренебречь, примем:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{m_1}{m_2}.$$

Для малых степеней превращения мономеров в сополимер, можно записать:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \cdot \frac{r_1 \cdot [M_1] + [M_2]}{r_2 \cdot [M_2] + [M_1]} \quad (38)$$

Правая часть уравнения (37) выражает соотношение мономеров в сополимере.

На рис. 3 графически показаны все возможные значения констант сополимеризации, выведенные по уравнению (37).

Кривая *a* соответствует положению, когда  $r_1 < 1$ , а  $r_2 > 1$ , т.е. реакционная способность мономера  $M_2$  по отношению к  $M_1^{\bullet}$  и  $M_2^{\bullet}$  выше, чем  $M_1$ . Сополимер обогащен звеньями мономера  $M_2$ . Кривая *b* характеризует противоположное положение. Кривая *b* соответствует случаю, когда реакция между разнородными радикалами и мономерами ( $M_2^{\bullet} + M_1$  и  $M_1^{\bullet} + M_2$ ) протекает легче, чем между однородными.

Эта кривая пересекает биссектрису прямого угла в точке, соответствующей образованию азеотропной смеси (в точках пересечения кривых *b* и *z* с диагональю составы сополимеров отвечают составам исходных смесей мономеров). Сополимер обогащен тем компонентом, константа сополимеризации которого выше. Кривая *z*, симметричная кривой *b*, показывает, что реакция между однородными радикалами и мономерами ( $M_1^{\bullet} + M_1$  и  $M_2^{\bullet} + M_2$ ) протекает легче, чем между разнородными. В этом случае образуется смесь гомополимеров, а не сополимер.

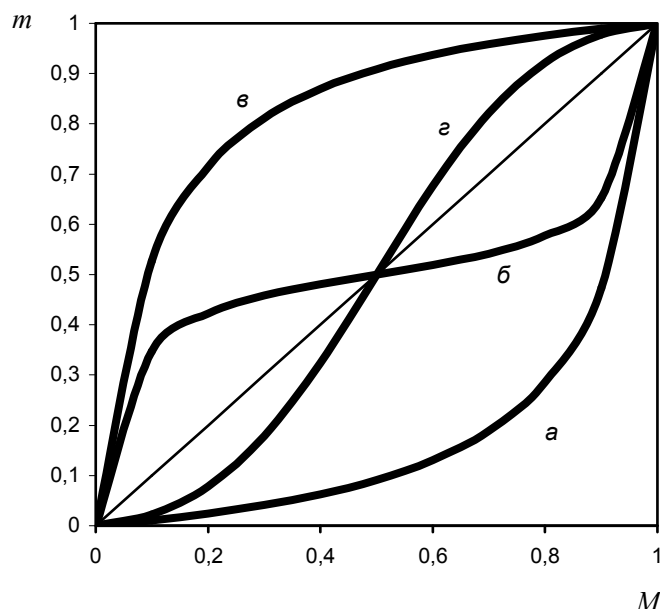


Рис. 3. Кривые сополимеризации, соответствующие различным значениям констант сополимеризации:

$a - r_1 = 0,1$  и  $r_2 = 10$ ;  $б - r_1 = r_2 = 0,135$ ;  $в - r_1 = 10$  и  $r_2 = 0,1$ ;  $г - r_1 = r_2 = 7,4$

На практике радикальная сополимеризация наблюдается при условии  $r_1 \cdot r_2 \leq 1$  (при ионной сополимеризации обычно  $r_1 \cdot r_2 \geq 1$ ). Соотношения мономеров в исходной смеси и полученном сополимере, исходя из уравнения (37), будут равны только в случае  $\frac{r_1 \cdot [M_1] + [M_2]}{[M_1] + r_2 \cdot [M_2]} = 1$ , т. е. когда  $r_1 = r_2 = 1$  (другими словами при удовлетворении условий азеотропности).

### 1.5.2. Методы определения констант сополимеризации

Начиная с 1944 г., разрабатывались различные методы для детального выяснения соотношения реакционных способностей мономеров  $r_1$  и  $r_2$  на основе уравнения (38), которые можно разделить на две основные категории: графические и аналитические.

*Графические методы определения относительных констант совместной полимеризации.* Для определения  $r_1$  и  $r_2$  чаще всего используют графический метод в двух модификациях: пересечение прямых и приведение уравнения к линейному виду.

*Метод пересечения прямых Майо и Льюиса.* Дифференциальное уравнение (37) справедливо при всех степенях превращения до тех пор, пока в реакционной системе присутствуют оба мономера.

Интегрирование уравнения (37) приводит к выражению состава сополимера следующего вида:

$$r_2 = \frac{\ln \frac{[M_1^0]}{[M_2^0]} - \frac{1}{P} \cdot \ln \frac{1 - P \cdot \frac{[M_1]}{[M_2]}}{1 - P \cdot \frac{[M_1^0]}{[M_2^0]}}}{\ln \frac{[M_1^0]}{[M_2^0]} + \ln \frac{1 - P \cdot \frac{[M_1]}{[M_2]}}{1 - P \cdot \frac{[M_1^0]}{[M_2^0]}}}, \quad (39)$$

где  $[M_1^0]$  и  $[M_2^0]$  – начальные концентрации мономеров;  $P = \frac{1-r_1}{1-r_2}$ ;  $[M_1]$  и  $[M_2]$  – концентрации мономеров в момент прекращения реакции (т.е. в момент, когда отбирается проба для анализа).

Сначала значения параметра  $P$  выбираются произвольно. Затем методом проб и ошибок величины  $P$  подбираются таким образом, чтобы при построении графической зависимости  $r_1$  от  $r_2$  значения последних находились в области пересечения прямых, построенных по результатам нескольких экспериментов (рис. 4). Чем большее число опытов проведено при различных соотношениях  $[M_1]/[M_2]$ , тем точнее найденные величины  $r_1$  и  $r_2$ .

Значения констант сополимеризации отвечают координатам геометрического центра многоугольника (рис. 4). Одновременно с величинами  $r_1$  и  $r_2$ , оценивается ошибка определения этих констант.

Решая уравнение (38) относительно  $r_2$ , можно получить

$$r_2 = \frac{[M_1]}{[M_2]} \cdot \left[ \frac{m_2}{m_1} \cdot \left( 1 + \frac{[M_1]}{[M_2]} \cdot r_1 \right) - 1 \right] \quad (40)$$

Подставляя в это уравнение экспериментальные значения  $[M_1]$  и  $[M_2]$ ,  $m_1$  и  $m_2$ , строят прямую в координатах  $r_1 - r_2$ . Проводят не менее трех опытов при различном соотношении  $[M_1]:[M_2]$  и получают систему пересекающихся прямых, аналогично случаю, рассмотренному выше (рис. 4).

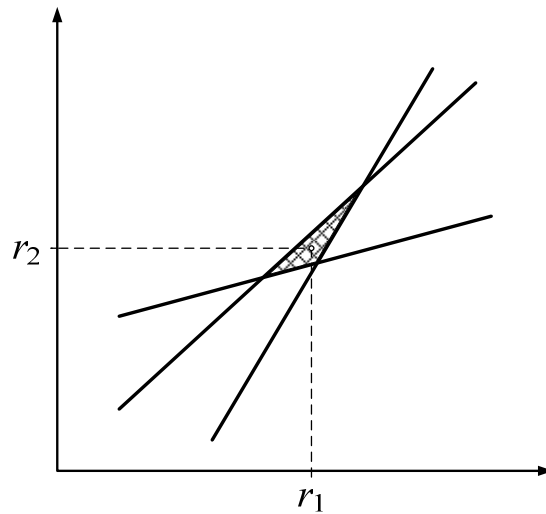


Рис. 4. Определение относительных констант сополимеризации с помощью графического метода пересечения прямых Майо и Льюиса

Вследствие погрешностей опытов и погрешностей анализов (на основании которых определяют  $m_1$  и  $m_2$ ) эти прямые, как правило, не пересекаются в одной точке, а в месте их пересечения образуют многоугольник.

*Метод Файнемана и Росса.* Для определения  $r_1$  и  $r_2$  можно использовать метод линеаризации, предложенный Файнеманом и Россом.

Если уравнение (38) записать в виде

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

а числитель и знаменатель правой части равенства разделить на  $[M_1]$ , тогда:

$$\frac{m_1}{m_2} \cdot \frac{[M_2]}{[M_1]} = \frac{r_1 + \frac{[M_2]}{[M_1]}}{1 + r_2 \cdot \frac{[M_2]}{[M_1]}}.$$

Обозначив  $\frac{m_1}{m_2} = f$ , а  $\frac{[M_1]}{[M_2]} = F$ , получим

$$\frac{f}{F} = \frac{r_1 + \frac{1}{F}}{1 + r_2 \cdot \frac{1}{F}}.$$

Преобразованием этого равенства получаем

$$\frac{F}{f} \cdot (f - 1) = \frac{F^2}{f} \cdot r_1 - r_2. \quad (41)$$

Это выражение известно как уравнение Файнмана и Росса, графическое решение которого дает одну прямую линию.

С помощью преобразований  $E = \frac{F^2}{f}$  и  $G = \frac{F}{f} \cdot (f - 1)$  Файнман и

Росс получили из выражения (41) два неэквивалентных соотношения:

$$G = r_1 \cdot E - r_2; \quad (42)$$

$$\frac{G}{E} = -r_2 \cdot \frac{1}{E} + r_1. \quad (43)$$

К недостаткам этого метода относится то, что значения констант, найденные по несимметричным уравнениям (42) и (43), отличаются иногда значительно. При решении уравнения (42) с большей точностью находится значение  $r_1$ , а при решении уравнения (43) – значение  $r_2$ .

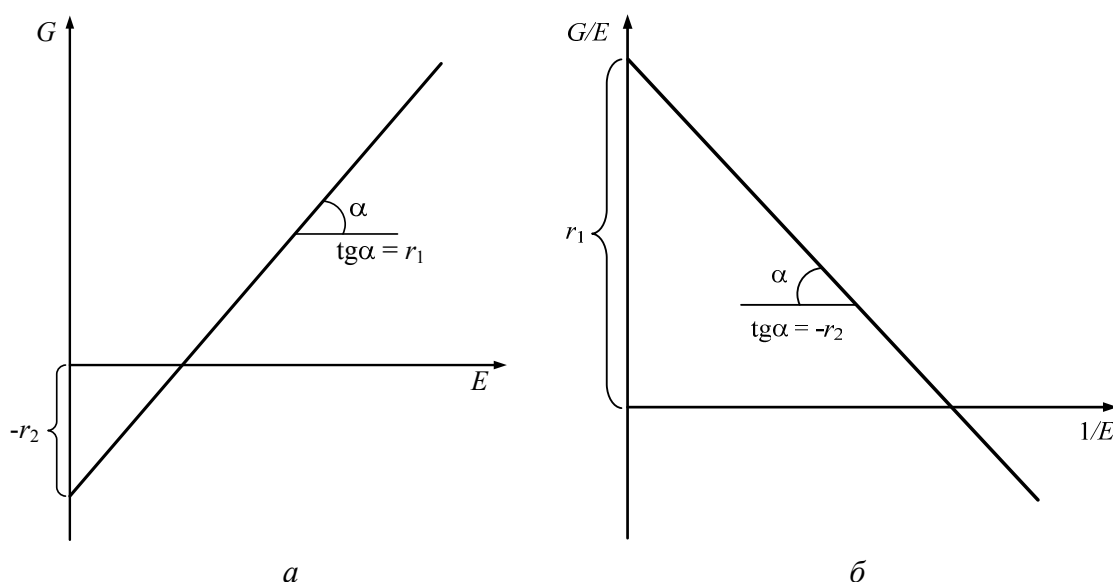


Рис. 5. Определение  $r_1$  и  $r_2$  методом Файнмана и Росса:

$a$  – по уравнению (42);  $b$  – по уравнению (43)

Если результаты каждого опыта, для которого известны  $F$  и  $f$  отложить в координатах  $\frac{F^2}{f} - \frac{F}{f} \cdot (f - 1)$ , то тангенс угла наклона прямой, построенной по результатам нескольких опытов, к оси абсцисс будет равен значению  $r_1$ , а на оси ординат прямая отсечет отрезок, равный величине  $r_2$ , взятой с обратным знаком.

Гипотетические кривые, построенные по уравнениям (42) и (43), представлены на рис. 5.



Следует заметить, что метод Майо и Льюиса является более точным по сравнению с методом Файнемана и Росса, поскольку последний базируется на допущении  $\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{m_1}{m_2}$ , справедливым лишь на невысоких степенях конверсии.

*Метод Келена и Тюдеша.* Келен и Тюдеш предложили новый способ линеаризации уравнения состава, учитывающий степень разброса экспериментальных данных с помощью фактора  $\alpha$ . Уравнение состава приведено ими к виду

$$\eta = r_1 \cdot \zeta - \frac{r_2}{\alpha} \cdot (1 - \zeta), \quad (44)$$

где  $\eta = \frac{G}{\alpha + E}$ ;  $\zeta = \frac{E}{\alpha + E}$ .

Параметр  $\alpha$  находится следующим образом: если  $E_{\min}$  и  $E_{\max}$  имеют различные знаки, то

$$\alpha = -\frac{E_{\min} + E_{\max}}{2}.$$

Если наименьшие и наибольшие значения  $E$  имеют одинаковые знаки, то

$$\alpha = \sqrt{E_{\min} \cdot E_{\max}},$$

а  $E_{\min}$  и  $E_{\max}$  – экстремальные значения величин  $E$  в ряду экспериментальных данных.

Уравнение (44) дает важную информацию о механизме сополимеризации. Имеющиеся в наличии данные о сополимеризации можно отнести к трем случаям:

- а) системы, в которых механизм сополимеризации описывается обычным уравнением состава сополимера и для которых оправдано использование двухпараметровой модели. Для таких систем соблюдается прямолинейная зависимость  $\eta = f(\zeta)$ ;
- б) системы, в которых полное приближение к основному уравнению состава сополимера невозможно;
- в) системы, в которых совсем неоправданно применение уравнения состава сополимера, основанное на двухпараметровой модели.

Для систем б) и в) не соблюдается прямолинейной зависимости  $\eta = f(\zeta)$ .

Келеном и Тюдешем предложен также вариант способа, позволяющий определять константы сополимеризации при глубоких степе-

нях превращения. В этом случае необходимо вносить поправку на степень конверсии. Если обозначить  $Z_1 = \frac{[M_1]}{[M_1]_0}$  и  $Z_2 = \frac{[M_2]}{[M_2]_0}$ , тогда

$$E = \frac{m_1}{m_2} \cdot \left( \frac{\ln Z_2}{\ln Z_1} \right)^2, \quad G = \left( \frac{m_1}{m_2} - 1 \right) \cdot \left( \frac{\ln Z_2}{\ln Z_1} \right).$$

В этом варианте метод Келена и Тюдеша позволяет рассчитывать константы сополимеризации при проведении процесса до 50%-й конверсии.

Из наклона зависимости  $\eta = f(\zeta)$  по уравнению (44) получают прямо значение  $r_1$  (в точке пересечения оси ординат при  $\zeta = 1$ ) и значение  $r_2/\alpha$  (в точке пересечения оси ординат при  $\zeta = 0$ ). Значения констант сополимеризации могут быть легко определены либо графически, либо вычислены методом наименьших квадратов. Зависимость  $\eta = f(\zeta)$

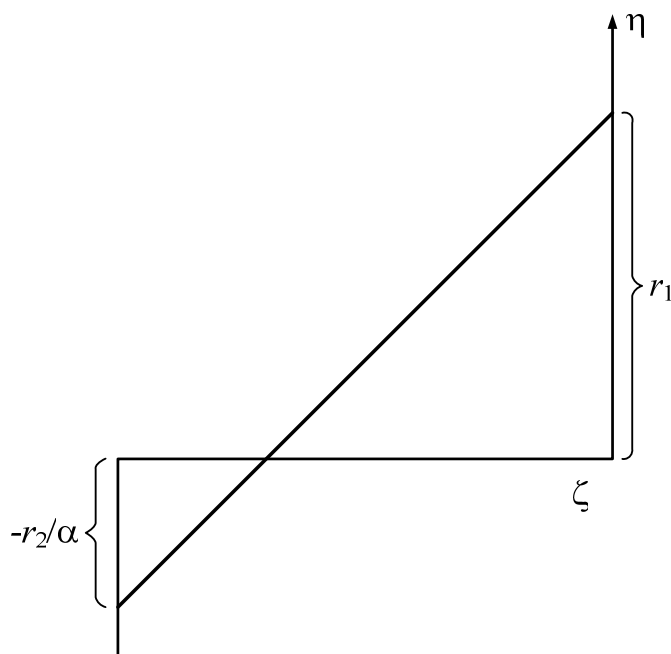


Рис. 6. Определение относительных констант сополимеризации графическим методом Келена и Тюдеша

представлена на рис. 6. Как видно из рис. 6, зависимость  $\eta = f(\zeta)$  имеет вид прямой линии в интервале значений  $\zeta$  от 0 до 1, и показывает, что система может быть адекватно описана уравнением состава сополимера.

*Метод Джоши.* Из уравнений (42) и (43) можно получить симметричные относительно  $r_1$  и  $r_2$  уравнения путем умножения уравнения (42) на величину  $\frac{f-1}{\sqrt{F}}$ , а уравнения (43) на  $\frac{F}{\sqrt{f}}$ :

$$\frac{f-1}{\sqrt{F}} = \frac{F}{\sqrt{f}} \cdot r_1 - \frac{\sqrt{f}}{F} \cdot r_2;$$

$$\frac{1-f}{\sqrt{f}} = \frac{\sqrt{f}}{F} \cdot r_1 - \frac{F}{\sqrt{f}} \cdot r_2.$$

Как видно, полученные уравнения представляют одно и то же выражение, которое, используя обозначения, введенные Езриелевым, Брохиной и Роскиным можно записать:

$$\sqrt{k \cdot x} - \frac{1}{\sqrt{k \cdot x}} = r_1 \cdot \sqrt{\frac{x}{k}} - r_2 \cdot \sqrt{\frac{k}{x}}, \quad (45)$$

где  $k = \frac{m_1 \cdot M_2}{m_2 \cdot M_1}$  и  $x = \frac{M_1}{M_2}$ .

В отличие от уравнений (42) и (43) эта зависимость симметрична относительно  $r_1$  и  $r_2$  и при перемене местами индексов 1 и 2 уравнение сохраняет тот же вид. Этот метод позволяет определять константы сополимеризации при более высоких конверсиях – до 20 %.

*Аналитические методы определения относительных констант совместной полимеризации.*

Для бинарного уравнения состава полимера (38) можно найти аналитическое решение. Если бы не было экспериментальных ошибок, то все линии на графике  $r_1 - r_2$  (рис. 4) пересекались бы в одной точке. Однако на практике создается условие, при котором координаты точки пересечения будут такими, что квадраты ее удаления по перпендикуляру от всех экспериментальных линий будут минимальными.

Таким образом, если экспериментальную линию представить уравнением  $r_2 = E \cdot r_1 + G$ , где  $E = \frac{F^2}{f}$ ;  $G = \frac{F}{f} \cdot (f-1)$ ;  $F = \frac{[M_1]}{[M_2]}$  и

$f = \frac{m_1}{m_2}$ , то удаление  $\delta$  по перпендикуляру точки  $(r_1, r_2)$  от линии может

быть представлено выражением

$$\delta^2 = \frac{(r_2 - E \cdot r_1 - G)^2}{1 + E^2}.$$

Для  $i$ -й линии  $r_2 = E_i \cdot r_1 + G_i$ , где  $i$  – номер эксперимента ( $i = 1, 2, \dots, n$ ), имеем:

$$\sum_{i=1}^n (\delta)^2 = \sum_{i=1}^n \frac{(r_2 - E_i \cdot r_1 - G_i)^2}{1 + E_i^2}.$$

Дифференцируя  $\sum_{i=1}^n (\delta)^2$  по  $r_1$  и  $r_2$  и приравнявая дифференциалы из условия минимума  $\sum_{i=1}^n (\delta)^2$ , получаем следующие выражения:

$$\frac{\partial \sum_{i=1}^n (\delta)^2}{\partial r_1} = \sum_{i=1}^n \frac{-2 \cdot (r_2 - E_i \cdot r_1 - G_i) \cdot E_i}{1 + E_i^2} = 0;$$

$$\frac{\partial \sum_{i=1}^n (\delta)^2}{\partial r_2} = \sum_{i=1}^n \frac{-2 \cdot (r_2 - E_i \cdot r_1 - G_i)}{1 + E_i^2} = 0.$$

Следовательно:

$$r_2 \cdot \sum_{i=1}^n \frac{E_i}{1 + E_i^2} - r_1 \cdot \sum_{i=1}^n \frac{E_i^2}{1 + E_i^2} - \sum_{i=1}^n \frac{G_i \cdot E_i}{1 + E_i^2} = 0;$$

$$r_2 \cdot \sum_{i=1}^n \frac{1}{1 + E_i^2} - r_1 \cdot \sum_{i=1}^n \frac{E_i}{1 + E_i^2} - \sum_{i=1}^n \frac{G_i}{1 + E_i^2} = 0.$$

Далее эти уравнения решают относительно  $r_1$  и  $r_2$ :

$$r_1 = \frac{\sum_{i=1}^n \frac{1}{1 + E_i^2} \cdot \sum_{i=1}^n \frac{G_i \cdot E_i}{1 + E_i^2} - \sum_{i=1}^n \frac{E_i}{1 + E_i^2} \cdot \sum_{i=1}^n \frac{G_i}{1 + E_i^2}}{\left( \sum_{i=1}^n \frac{E_i}{1 + E_i^2} \right)^2 - \sum_{i=1}^n \frac{E_i^2}{1 + E_i^2} \cdot \sum_{i=1}^n \frac{1}{1 + E_i^2}};$$

$$r_2 = \frac{\sum_{i=1}^n \frac{E_i}{1 + E_i^2} \cdot \sum_{i=1}^n \frac{G_i \cdot E_i}{1 + E_i^2} - \sum_{i=1}^n \frac{E_i^2}{1 + E_i^2} \cdot \sum_{i=1}^n \frac{G_i}{1 + E_i^2}}{\left( \sum_{i=1}^n \frac{E_i}{1 + E_i^2} \right)^2 - \sum_{i=1}^n \frac{E_i^2}{1 + E_i^2} \cdot \sum_{i=1}^n \frac{1}{1 + E_i^2}}.$$

Кроме того, константы сополимеризации можно определить с использованием метода наименьших квадратов по уравнениям:

$$r_1 = \frac{n \cdot \sum_{i=1}^n E_i \cdot G_i - \sum_{i=1}^n E_i \cdot \sum_{i=1}^n G_i}{\left( \sum_{i=1}^n E_i \right)^2 - n \cdot \sum_{i=1}^n E_i^2};$$

$$r_1 = \frac{\sum_{i=1}^n E_i \cdot \sum_{i=1}^n E_i \cdot G_i - \sum_{i=1}^n E_i^2 \cdot \sum_{i=1}^n G_i}{\left(\sum_{i=1}^n E_i\right)^2 - n \cdot \sum_{i=1}^n E_i^2}$$

Полученное выше уравнение (45) также удобно для вычисления  $r_1$  и  $r_2$  с использованием метода наименьших квадратов, при котором получают следующие выражения:

$$r_1 = \frac{\sum_{i=1}^n \frac{k_i}{x_i} \cdot \sum_{i=1}^n \left(x_i - \frac{1}{k_i}\right) + n \cdot \sum_{i=1}^n \left(\frac{1}{x_i} - k_i\right)}{\sum_{i=1}^n \frac{x_i}{k_i} \cdot \sum_{i=1}^n \frac{k_i}{x_i} - n^2};$$

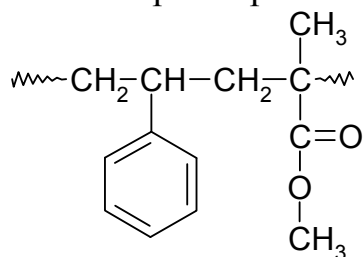
$$r_2 = \frac{\sum_{i=1}^n \frac{x_i}{k_i} \cdot \sum_{i=1}^n \left(\frac{1}{x_i} - k_i\right) + n \cdot \sum_{i=1}^n \left(x_i - \frac{1}{k_i}\right)}{\sum_{i=1}^n \frac{x_i}{k_i} \cdot \sum_{i=1}^n \frac{k_i}{x_i} - n^2},$$

где  $x_i$  и  $k_i$  – величины  $x$  и  $k$ , относящиеся к  $i$ -му эксперименту;  $n$  – число экспериментов.

Обработку экспериментальных данных методом наименьших квадратов обычно проводят с использованием ЭВМ.

### 1.5.3. Свойства сополимеров

Введение в основную цепь полимера звеньев, отличающихся по составу и строению, изменяет физические свойства полимера. Если новое основное звено содержит неполярные группы большого объема, то это обычно приводит к понижению температур стеклования и текучести, к уменьшению прочности при растяжении и увеличению разрывных удлинений, часто повышается прочность к ударным нагрузкам. В этом случае сополимеризация напоминает пластификацию полимеров с тем отличием, что пластифицирующие группы, например, сложноэфирные в сополимере стирола с метилметакрилатом

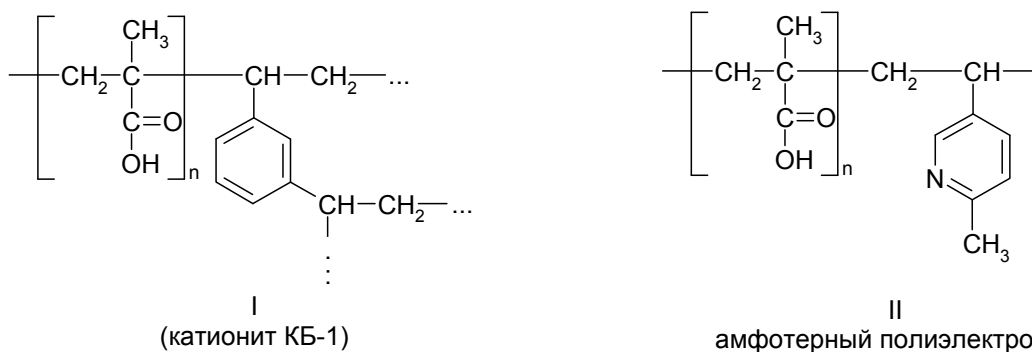


прочны связаны с полимерной цепью и не удаляются из сополимера при повышении температуры или при действии растворителя, как это имеет

место при пластифицировании полимеров низкомолекулярными пластификаторами.

Сополимеры обычно обладают лучшей растворимостью, чем гомополимеры, что представляет практический интерес (например, при получении волокон, пленок и покрытий). Введение в полимер звеньев кислотного или основного характера улучшает сродство полимера к основным или кислотным красителям. Введение в полимер звеньев с сильно полярными группами (например, основных звеньев акрилонитрила в полибутадиен) заметно уменьшает способность полимера набухать в неполярных углеводородах. Введение полярных групп в полимер используют для улучшения адгезии полимера к подложке.

В случае упорядоченных (кристаллических) полимеров введение новых звеньев нарушает упорядоченность (если геометрические размеры основных звеньев сильно различаются). Если различия в геометрических размерах основных звеньев нет или они малы, то упорядоченность сохраняется.



Большой интерес представляет синтез сополимеров с ионообменными свойствами. Например, при сополимеризации метакриловой или акриловой кислот с дивинилбензолом образуется сополимер сшитой структуры, содержащий слабокислотные ионогенные группы и способный к обмену катионов (I). При сополимеризации ненасыщенных кислот и ненасыщенных органических оснований образуются полиэлектролиты с амфотерными свойствами, т.е. способные к обмену как анионов, так и катионов. Например, сополимер метакриловой кислоты и 2-метил-5-винилпиридина (II).

Возможности сополимеризации очень широки, т.к. при сополимеризации можно варьировать не только химическое строение, но и их соотношение, а также условия сополимеризации, благодаря чему можно получать сополимеры с линейной цепью и сшитой структуры, с нерегулярным чередованием звеньев (статистические) и упорядоченным (блоксополимеры). Возможна также привитая сополимеризация. Про-

цессы сополимеризации могут протекать по радикальному (чаще) и ионному механизмам.

Активность мономеров при ионной сополимеризации резко отличается от их активности при свободнорадикальной сополимеризации. Например, при сополимеризации эквимольной смеси стирола с метилметакрилатом по свободнорадикальному механизму образуется сополимер, содержащий примерно равное содержание звеньев исходных мономеров. При катионной сополимеризации этой же смеси образуется почти чистый полистирол, а при анионной – почти чистый полиметилметакрилат.

Если при радикальной сополимеризации  $r_1 \cdot r_2 \leq 1$ , то при ионной сополимеризации обычно  $r_1 \cdot r_2 \geq 1$ .

Труднее подобрать пары мономеров, которые бы хорошо реагировали друг с другом при ионной сополимеризации из-за большого различия в их активности. Этим объясняется меньшее применение ионной сополимеризации в промышленности. Примером таких процессов является ионная сополимеризация 98 % изобутилена и 1,5...2 % изопрена в производстве бутилкаучука, а также координационная сополимеризация этилена с пропиленом с целью получения каучуков СКЭП и СКЭПТ, а также блок- и статсополимеров для труб, пластиков, пленок.

В настоящее время определены константы сополимеризации для большого количества мономеров. В табл. 6 приведены значения констант сополимеризации для основных мономеров.

Таблица 6

Константы сополимеризации

Мономер (2)	$r_1$	$r_2$	$r_1 \cdot r_2$	Температура, °С
Стирол (мономер (1))				
Малеиновый ангидрид	0,04±0,01	0	–	80
Метакрилонитрил	0,30±0,10	0,16±0,06	0,05	60
Метилметакрилат	0,52±0,026	0,460±0,026	0,24	60
Метилакрилат	0,75±0,07	0,18±0,02	0,14	60

Окончание табл. 6

Мономер (2)	$r_1$	$r_2$	$r_1 \cdot r_2$	Температура, °С
Бутадиен	0,78±0,01	1,39±0,03	1,08	60
Винилиденхлорид	1,85±0,05	0,085±0,010	0,16	60
Метилциннамат	1,9±0,2	0	–	60
Винилхлорид	17±3	0,02	0,34	60
Кротоновая кислота	20	0	–	60

Винилацетат	55±10	0,01±0,01	–	60
Винилэтиловый эфир	90±20	0	–	60
Метилметакрилат (мономер (1))				
Бутадиен	0,25±0,03	0,75±0,05	0,19	90
Метакрилонитрил	0,67±0,10	0,65±0,06	0,43	60
Акрилонитрил	1,35±0,10	0,18±0,10	0,24	60
Винилиденхлорид	2,53±0,10	0,24±0,03	0,61	60
Малеиновый ангидрид	6,7±0,2	0,02	0,13	75
Винилхлорид	13	0	–	60
Метилвинилсульфон	14±2	0	–	60
Винилацетат	20±3	0,015±0,015	–	60
Винилацетат (мономер (1))				
Метакрилонитрил	0,01±0,01	12±2	0,24	70
Малеиновый ангидрид	0,055±0,015	0,003	0,00016	75
Акрилонитрил	0,060±0,13	4,05±0,3	0,25	60
Метилакрилат	0,1±0,1	9±2,5	–	60
Метилвинилсульфон	0,3±0,2	0,4±0,1	0,12	60
Винилхлорид	0,32±0,02	1,68±0,08	0,38	60
Этилвиниловый эфир	3,0±0,1	0	–	60
Акрилонитрил (мономер (1))				
Бутадиен	0,00±0,04	0,35±0,08	0,016	50
1,1-Дифенилэтилен	0,028±0,003	0	–	60
α-Метилстирол	0,06±0,02	0,1±0,02	0,006	75
Винилхлорид	3,28±0,06	0,02±0,02	0,13	60
Этилвиниловый эфир	5	0	–	60
Малеиновый ангидрид	6	0	–	60
Метилциннамат	6±2	0	–	60

## **1.6. Технические способы проведения процессов полимеризации**

### **1.6.1. Способы очистки мономеров**

Процесс получения любого полимерного материала складывается из нескольких стадий, основными из которых являются:

- получение мономера (этилен, стирол, винилхлорид и др.);
- получение полимера (полиэтилен, полистирол, поливинилхлорид и др.);

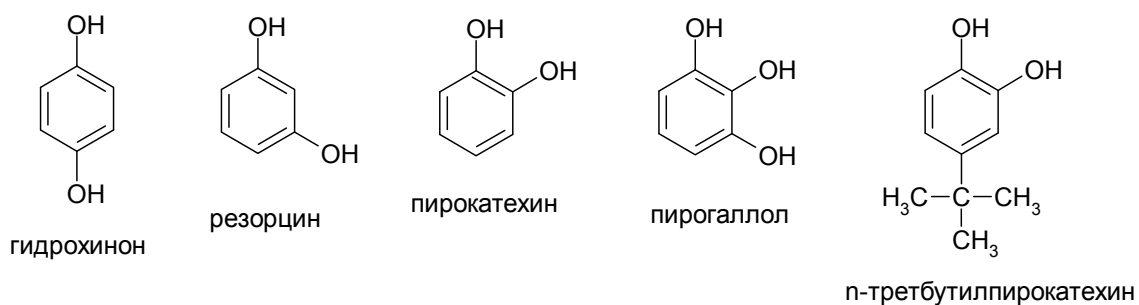


- получение полимерного материала из полученного ранее полимера (пленка, волокно, пластмасса, клей, лак, пенопласт и др.).

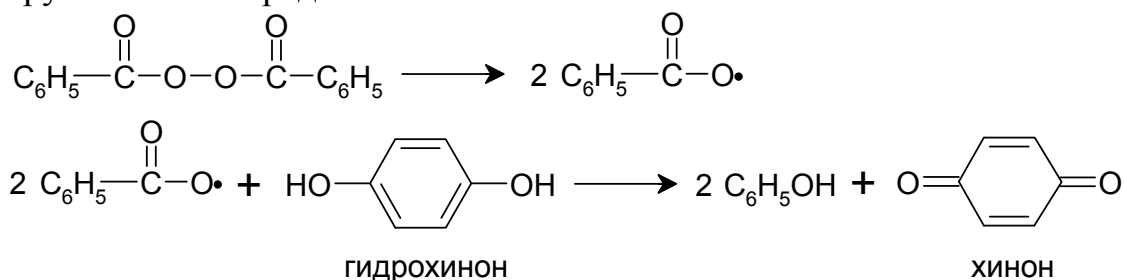
Техника предъявляет все более высокие требования к полимерным материалам и изделиям, а это, в свою очередь, требует высокой чистоты исходных мономеров, а также инициаторов полимеризации, регуляторов, эмульгаторов и др. компонентов, необходимых для получения полимеров. Инициаторы, эмульгаторы, регуляторы легко могут быть очищены известными способами, т.к. объем их производства невелик. Важнее всего чистота мономера, т.к. она прежде всего отражается на скорости полимеризации. Скорость процесса в ряде случаев находится в прямой зависимости от чистоты исходных веществ. Незначительный процент примесей может ингибировать полимеризацию, а также может дезактивировать катализатор и процесс полимеризации останавливается.

Загрязнения в мономере могут являться местом обрыва полимерной цепи, а потому присутствие примесей в мономере отразится на величине молекулярной массы полимера, а следовательно, и на всех других физических его свойствах. Примеси в мономере могут способствовать сшивке образующегося полимера, если они содержат тройные  $C \equiv C$  связи в своей структуре, а также две и более двойных связей  $C = C$ . Изменение структуры полимерной цепи неизбежно отразится на свойствах образующегося полимера. Очень важна чистота мономера при получении полимеров медицинского назначения, а также при получении полимеров с диэлектрическими свойствами, т.к. примеси могут являться местом пробоя.

Технические условия для большинства мономеров требуют чистоты 99,9 %, а иногда 99,99 %. Современная техника не всегда обеспечивает получение мономера желаемой чистоты. Необходимость очистки мономеров усугубляется еще и тем обстоятельством, что большинство мономеров в процессе хранения и транспортировки склонны к самополимеризации и должны быть стабилизированы добавками ингибиторов в количестве от сотых долей процента до 1 %. К числу таких ингибиторов относятся вещества, способные легко взаимодействовать со свободными радикалами. Типичными представителями ингибиторов являются ди- и трифункциональные фенолы



А также ароматические амины, соли меди, сера и др. Наиболее часто используют в технике ингибитор – гидрохинон, который дезактивирует активные радикалы:



Наличие ингибитора в мономере требует его удаления перед началом полимеризации, что достигается двумя способами:

- промывкой мономеров водными растворами щелочей;
- перегонкой под вакуумом.

Если в мономере не имеется других загрязнений, кроме стабилизатора (гидрохинона или *n*-трет-бутилпирокатехина), их можно удалить промывкой щелочью без последующей перегонки. В этом случае мономер сначала промывают в делительной воронке несколько раз 5...10%-м водным раствором щелочи до прекращения окрашивания щелочного раствора, затем для удаления щелочи его промывают дистиллированной водой до нейтральной реакции промывной воды. Промывная вода, поглощенная мономером, удаляется безводным сернокислым или хлористым кальцием. Мономеры, предназначенные для полимеризации в присутствии водных сред (в эмульсии или суспензии), не требуют глубокой осушки.

Вышеприведенный метод водно-щелочной экстракции ингибиторов из мономеров не позволяет удалить ингибиторы не фенольного ряда, т.е. неспособные при взаимодействии со щелочами образовывать растворимые в воде феноляты. Не удаляются из мономеров при щелочной промывке также другие химические примеси, мешающие полимеризации. Метод водно-щелочной отмывки мономеров от ингибиторов нежелателен также в тех случаях, если содержание воды в мономере нормируется очень жестко. Более универсальным методом очистки мономеров от примесей является перегонка под вакуумом, т.к. во время

перегонки при нормальном давлении возможна полимеризация мономера. Для предотвращения полимеризации в перегонную колбу следует добавлять ингибитор полимеризации и кипелки, способствующие спокойному кипению при перегонке и исключающие переброс. Перегонка позволяет удалить из мономера примеси, кипящие при более низкой температуре, чем мономер (предгон), а также более высококипящие примеси, которые остаются в колбе (кубовая фракция).

### **1.6.2. Способы проведения полимеризации**

Процессы полимеризации могут быть осуществлены различными способами. Радикальную полимеризацию проводят:

- в среде мономера (блочный способ);
- в водной среде (эмульсионный и суспензионный способы);
- в среде органических растворителей (растворные способы).

Ионную полимеризацию чаще всего проводят в растворе или суспензии в органической среде или в мономере, т.к. водные среды для таких процессов недопустимы.

### **Полимеризация в среде мономера**

Варианты практической реализации процессов полимеризации, когда средой служит сам мономер, будут зависеть от многих факторов:

- мономер может быть жидким или газообразным в условиях полимеризации;
- инициировать полимеризацию можно путем нагревания чистого мономера (термическим способом), добавлением химических инициаторов, различных катализаторов, путем воздействия на мономер светового или радиоактивного излучения;
- полимеризация может проводиться периодически или непрерывно;
- образующийся при полимеризации полимер может растворяться в исходном мономере, а может быть нерастворимым в нем;
- процесс может быть проведен как с неполной конверсией, так и до глубокой степени превращения мономера в полимер;
- полимер может быть получен в виде блока (твердых монолитных листов, брусков, болванок, что зависит от формы реакционного сосуда, в котором протекает полимеризация), в виде порошка или комкообразной массы, а также в виде ленты или стержня (что зависит от формы отверстия, через которое полимер выпускается из полимеризатора).

Несмотря на вышеперечисленные варианты, процессы полимеризации, которые осуществляются в среде мономера, имеют общие признаки.

Кроме незначительных количеств катализатора, в массе полимера содержатся лишь незаполимеризовавшийся мономер в допустимых пределах. Исходя из вышесказанного, полимер, полученный блочным методом, по сравнению с суспензионным и эмульсионным обладает высокой степенью чистоты, и, как следствие, отличается наибольшей светопрозрачностью и наиболее высокими показателями диэлектрических свойств.

В блочных процессах полимеризации в сравнении с другими способами упрощается технологическая схема, т.к. полимер не требуется высаживать и сушить, отсутствуют стадии подготовки и регенерации растворителя.

Стадия роста полимерной цепи – экзотермический процесс и выделяющееся тепло необходимо отводить. Однако по мере повышения вязкости полимеризующейся системы и снижения ее теплопроводности отвод тепла становится все более затруднительным, затрудняется регулирование температуры в реакционном объеме. Это приводит к местным перегревам и прилипанию образовавшегося полимера к стенкам реактора, что еще больше затрудняет отвод тепла, особенно из внутренних слоев реакционного объема. Возникающий при этом градиент температур по сечению реактора неизбежно сопровождается снижением средней молекулярной массы образующегося полимера и увеличением его полидисперсности. Соответственно физико-механические свойства блочного полимера ухудшаются от периферии к центру реакционного объема.

Для предупреждения интенсивного повышения температуры и облегчения отвода тепла блочную полимеризацию проводят с малой скоростью, в небольших объемах, с неполной конверсией и возвратом незаполимеризовавшегося мономера на полимеризацию.

### **Суспензионная полимеризация**

Полимеризация в суспензии представляет гетерогенный технический способ синтеза полимеров. Суспензионный способ проведения процесса полимеризации является разновидностью полимеризации в растворе. Но для облегчения регулирования температуры в полимеризующейся системе и выделения полимера из реакционной массы полимеризацию мономеров все чаще проводят в среде, которая не является растворителем ни для мономера, ни для полимера.

Мономер, с растворенным в нем инициатором, диспергируют в нерастворителе интенсивным перемешиванием, добиваясь образования капель диаметром 0,1...5 мм. Размер капель можно регулировать скоростью перемешивания.

В качестве дисперсионной среды (нерастворителя) используется вода, а могут быть водные растворы солей (если мономер растворим в воде), глицерин, гликоли и другие вязкие, обладающие большой плотностью жидкости. Температура кипения нерастворителя, как правило, выше температуры полимеризации. В силу более низкой стоимости, негорючести и нетоксичности воды, суспензионные процессы чаще всего проводят в водных средах.

Инициаторы радикальной полимеризации, используемые в суспензионных процессах, как правило, должны растворяться в мономере.

Для предотвращения слияния капель мономера в процессе суспензионной полимеризации в реакционную массу добавляют поверхностно-активные вещества, которые обладают избирательной смачиваемостью и носят название стабилизаторов суспензии. В качестве стабилизаторов применяют крахмал, поливиниловый спирт, полиметакриловую кислоту, метилцеллюлозу, желатин, а также порошкообразные: углекислый кальций и барий, бентонит, каолин, силикаты магния, гидроксид алюминия, тальк.

Для уменьшения взаимной растворимости мономера и воды и регулирования плотности и поверхностного натяжения водной фазы в реакционную систему часто вводят электролит, например NaCl или KCl.

Суспензионная полимеризация от начала до конца протекает в капле, представляющей собой миниатюрный блок. Поэтому кинетика реакции аналогична блочному процессу. «Мини-блоки» в суспензионном процессе окружены дисперсионной средой, что существенно облегчает отвод теплоты полимеризации и поддержание температурного режима в реакционном объеме.

Большим достоинством суспензионного метода в отличие от эмульсионного, является отсутствие необходимости осаждать полимер. После окончания полимеризации и прекращения перемешивания полимер представляет собой твердые стекловидные гранулы, которые легко отделяют от жидкой фазы фильтрованием или центрифугированием в виде бисеринок или жемчужин. Поэтому суспензионную полимеризацию часто называют бисерной, гранульной или жемчужной.

Суспензионные (гранульные) полимеры и сополимеры используют для литья под давлением и экструзии, а также (например, сополимеры стирола с дивинилбензолом) для последующих химических превращений с целью получения ионитов.

Наряду с достоинствами суспензионные процессы не лишены недостатков. При достижении степени полимеризации около 30 % капли полимеризующегося мономера становятся чрезвычайно вязкими, липкими и имеют большую склонность к агрегации, налипанию на твердые поверхности реакционного аппарата. Практика показала также, что не все мономеры способны образовывать твердые гранулы в условиях суспензионной полимеризации. Эти факторы затрудняют ведение процессов суспензионной полимеризации в непрерывном режиме, как правило, они либо полунепрерывны, либо периодичны.

Технологическая схема для суспензионного процесса, в сравнении с блочным, усложняется т.к. в обязательном порядке включает стадии выделения полимера из реакционной массы, промывку гранул, их сушку, подготовку дисперсионной среды, ее очистку после завершения полимеризации.

Наконец, химическая чистота суспензионного полимера понижена (в сравнении с блочным) вследствие примеси стабилизатора, который трудно полностью отмыть. Поэтому суспензионные полимеры уступают блочным в диэлектрических свойствах, светопрозрачности.

Несмотря на отмеченные технические трудности, суспензионные процессы полимеризации широко используются в промышленности, а в ряде случаев являются основными для промышленного производства полимеров (например, суспензионного поливинилхлорида и суспензионного полиметилметакрилата, сополимеров дивинилбензола со стиролом, метилметакрилатом, винилпиридинами и другими).

### **Эмульсионная полимеризация**

Эмульсионная полимеризация, так же как и суспензионная, проводится в водной среде, но существенно отличается от нее.

Сущность эмульсионного процесса полимеризации состоит в том, что реакционную массу, представляющую собой эмульсию мономера в дисперсионной среде с водорастворимым инициатором, выдерживают при перемешивании и определенном режиме до заданной конверсии с образованием конечного продукта в виде латекса с размером частиц полимера не выше 0,5 мкм.

Эмульсионные процессы имеют ряд преимуществ в сравнении с другими техническими способами проведения полимеризации. В отличие от полимеризации в массе в эмульсионном процессе, благодаря присутствию дисперсионной среды (как правило, воды), облегчается отвод тепла из реакционной зоны. Довольно часто продукты эмульсионной полимеризации могут быть использованы без выделения полимера в твердом виде. Товарные латексы занимают одно из первых мест по

числу возможных областей применения среди полимерных материалов. К основным областям применения латексов относятся: производство губчатых изделий, нетканых материалов, ковров, тонкостенных резиновых изделий и покрытий, пропитка волокон и тканей для повышения прочности их связи с каучуком при производстве шин и резинотехнических изделий, производство искусственной кожи, полимерцементов, красок.

Эмульсионная полимеризация – уникальный процесс синтеза полимеров, позволяющий повысить молекулярную массу полимера без снижения скорости процесса полимеризации, т.е. изменять эти параметры в широких пределах, независимо друг от друга. Наконец, в эмульсионном процессе возможно применение более низких температур полимеризации (так называемая «холодная полимеризация»), чем при полимеризации в массе, среде органического растворителя, суспензии, а также возможность получения полимеров с более низкой степенью полидисперсности.

Чем обусловлены перечисленные выше особенности эмульсионных процессов?

Полимеризация в эмульсии предполагает наличие следующих основных компонентов: мономера (или смеси мономеров при сополимеризации), дисперсионной среды, эмульгатора, инициатора, регуляторов поверхностного натяжения, длины цепи образующихся полимеров, рН-среды и др.

Дисперсную фазу образуют мономеры, природа и количество которых определяют основной комплекс свойств получаемого полимера.

Дисперсионной средой обычно является вода – дешевый нетоксичный пожаробезопасный растворитель, подвергаемый специальной предварительной подготовке. Чаще всего в промышленности используют умягченную или деионизированную на ионообменных смолах воду, которую иногда подвергают также деаэрации для удаления растворенного в ней кислорода, способного ингибировать радикальную полимеризацию многих мономеров.

Соотношение дисперсионной и дисперсной фаз определяется условиями проведения процесса и назначением получаемого латекса. При уменьшении количества дисперсионной фазы или понижении температуры проведения процесса повышается вязкость латекса и ухудшаются технические свойства полимера, т.к. возрастает роль реакций, приводящих к разветвлению и сшиванию. Увеличение количества воды благоприятно сказывается на условиях теплообмена, облегчает автоматический контроль и управление процессом, положительно влияет на кинетику полимеризации и свойства полимера, но одновременно снижается

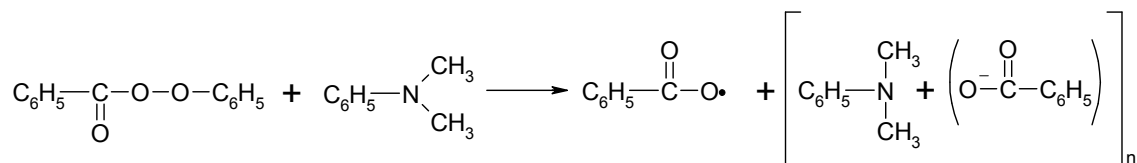
эффективность использования оборудования, повышается расход материалов при выделении полимера из латекса. При высокотемпературной полимеризации ( $30 \pm 50$  °С) и при получении латексов с высокой концентрацией используют соотношение вода : мономер –  $1,05 \dots 1 : 1$  (масс. ч.), а при низкотемпературной –  $1,3 \dots 2 : 1$ .

В эмульсионных процессах используются инициаторы, растворимые в воде (например,  $\text{KO-SO}_2\text{OOSO}_2\text{-OK}$  – персульфат калия,  $\text{HOON}$  – пероксид водорода), а также окислительно-восстановительные иницирующие системы.

При окислительно-восстановительном или фотоиницировании может возникать один радикал. Поэтому в общем случае скорость иницирования линейно связана с концентрацией инициатора уравнением:

$$r_{\text{ин}} = k_{\text{ин}} \cdot f \cdot [In].$$

Энергия активации образования свободных радикалов в окислительно-восстановительных системах составляет в среднем около 42 кДж/моль. Помимо иницирующих систем на основе соединений переходных металлов применяют органические окислительно-восстановительные системы, например, пероксид бензоила – диметиланилин ( $E_{\text{и}} = 52$  кДж/моль):

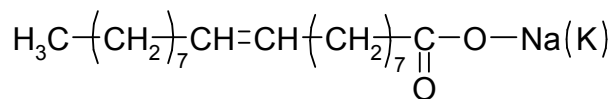


Высокие скорости образования радикалов при низких температурах определяют большое практическое значение окислительно-восстановительного иницирования, т.к. позволяют провести процесс полимеризации с меньшими энергетическими затратами.

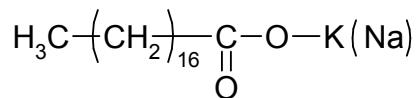
Важную роль при проведении полимеризации эмульсионным способом играют эмульгаторы. Эмульгаторы снижают поверхностное натяжение между фазами, способствуют получению устойчивой эмульсии в процессе полимеризации, образуют солюбилизированные растворы мономера, что очень важно, т.к. большая часть мономеров нерастворима в воде.

Наиболее часто в качестве эмульгаторов используют мыла – натриевые или калиевые соли жирных кислот, а также соли ароматических и алифатических сульфокислот. Мыла карбоновых кислот могут представлять собой индивидуальные вещества, например, соли олеиновой кислоты

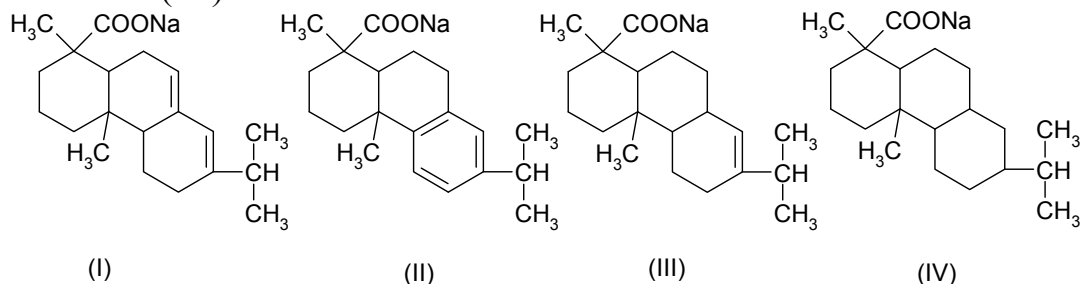




или соли стеариновой кислоты

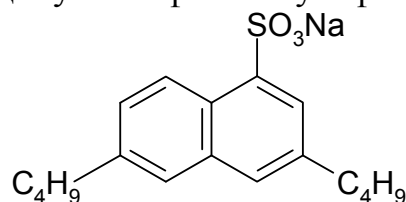


и других кислот, но чаще они являются смесями на основе природных или синтетических продуктов. Широкое применение нашли парафинаты – мыла синтетических жирных кислот фракции  $\text{C}_{10} - \text{C}_{16}$ . При выделении полимеров из латекса большая часть жирных кислот остается в полимере и снижает его физико-механические показатели. Мыла на основе канифоли и диспропорционированной канифоли содержат соли абиетиновой (I) и дегидроабиетиновой (II), дигидроабиетиновой (III) и тетрагидроабиетиновой (IV) кислот.



Канифолевые мыла при коагуляции латекса практически полностью остаются в полимере, не ухудшая свойств полимера и не загрязняя сточных вод. Часто парафинатные мыла применяют совместно с эмульгаторами других типов, из которых наибольший практический интерес представляют канифолевые мыла.

Из солей сульфокислот наибольшее значение имеет мыло на основе дибутилнафталинсульфокислот, известное под названием некаль:

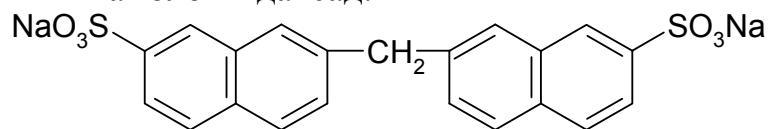


Некаль – смесь продуктов алкилирования и сульфирования нафталина, при этом сульфогруппа находится преимущественно в  $\alpha$ -положении, а заместители – в различных положениях.

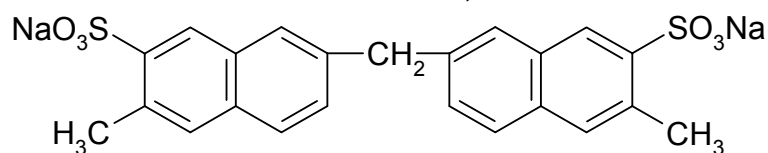
При омылении продуктов сульфохлорирования синтетических парафинов или газойлевой фракции нефти получают эмульгатор, известный под названием СТЭК (стандартный эмульгатор контактный) или контакт Петрова. Недостатком некаля и СТЭК является высокая устой-

чивость к биологическому окислению, что сильно затрудняет очистку сточных вод.

В качестве дополнительных стабилизаторов, повышающих стабильность латекса, используют натриевую соль продукта конденсации β-нафталинсульфокислоты с формальдегидом (лейканол) и его алкилзамещенный гамолог – даксад:



лейканол,

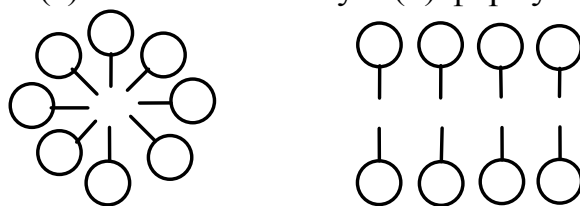


даксад.

Перспективны и быстро развиваются неионогенные эмульгаторы. Это в основном полиоксиэтиленовые эфиры спиртов или алкилфенолов, которые часто используют в смеси с ионогенными эмульгаторами.

Молекулярная растворимость мыла в воде очень незначительна, и при увеличении концентрации его выше определенного (критического) значения происходит агрегирование молекул мыла в коллоидальные кластеры или мицеллы.

Критическая концентрация мицеллообразования (ККМ) зависит от природы эмульгатора, температуры и многих других факторов. Обычно ККМ составляет около 0,05 %. Между частицами эмульгатора в растворе и в мицеллах существует динамическое равновесие. Каждая мицелла состоит из 50...100 молекул эмульгатора. Мицеллы могут иметь сферическую (а) или пластинчатую (б) форму:



а

б

○ — полярные группы

— — углеводородные радикалы

В обоих случаях полярные группы эмульгатора располагаются во внешней части мицеллы и обращены к воде, а углеводородные радикалы обращены во внутрь мицеллы. Длина пластинчатых мицелл равна

0,05...0,2 мкм, а диаметр шарообразных мицелл равен удвоенной длине молекул эмульгатора. Число и размер мицелл зависит от соотношения между количеством эмульгатора и мономера. При увеличении количества эмульгатора возрастает число мицелл меньшего размера, т.е. возрастает поверхность мицелл и возрастает скорость полимеризации. Однако одновременно возрастает вероятность образования активных мицелл, что увеличивает количество зарождающихся макромолекул и снижает молекулярную массу полимера. С повышением концентрации эмульгатора уменьшаются также размеры частиц полимера, затрудняется разрушение эмульсии, увеличивается расход коагулянта, количество сточных вод и затраты на их очистку. С уменьшением концентрации эмульгатора в 10 раз длительность процесса полимеризации возрастает в 3 раза, а молекулярная масса полимера увеличивается в 1,7 раза, поэтому молекулярную массу удобнее регулировать изменением концентрации инициатора, а не эмульгатора.

При введении мономера нерастворимого или плохо растворимого в воде, лишь очень небольшая часть его растворяется и переходит в раствор. Основная часть мономера диспергирована в виде капель, размер которых зависит от скорости перемешивания. Диаметр таких капель не менее 1 мкм, т.е. значительно больше, чем размер мицелл. Методами электронной микроскопии, светорассеяния и ультрацентрифугирования установлено, что концентрация мицелл в типовом эмульсионном процессе составляет  $10^{18}$  /мл, а капель мономера в  $1 \text{ мл} \leq 10^{10} \dots 10^{11}$ .

При наличии мицелл эмульгатора часть молекул мономера диффундирует внутрь мицелл. Эту часть мономера можно рассматривать как бы растворившейся в воде. Явление, когда труднорастворимое гидрофобное вещество поглощается мицеллами мыла и стабильно существует в водной фазе, называется солюбилизацией.

Где и как развивается процесс эмульсионной полимеризации удобно рассмотреть с помощью рис. 8.

Несмотря на наличие в системе большого количества мицелл, суммарное количество мицеллярно растворенного мономера относительно невелико (1 мицелла может вобрать в себя лишь около 100 молекул мономера). Остальной мономер существует в виде капель эмульсии, на внешней поверхности которых адсорбируются молекулы эмульгатора гидрофобной группой к мономеру, а гидрофильной – к воде.

При использовании водорастворимого инициатора свободные радикалы образуются в водном растворе и могут встречаться с каплями мономера и мицеллами, содержащими солюбилизированный мономер.

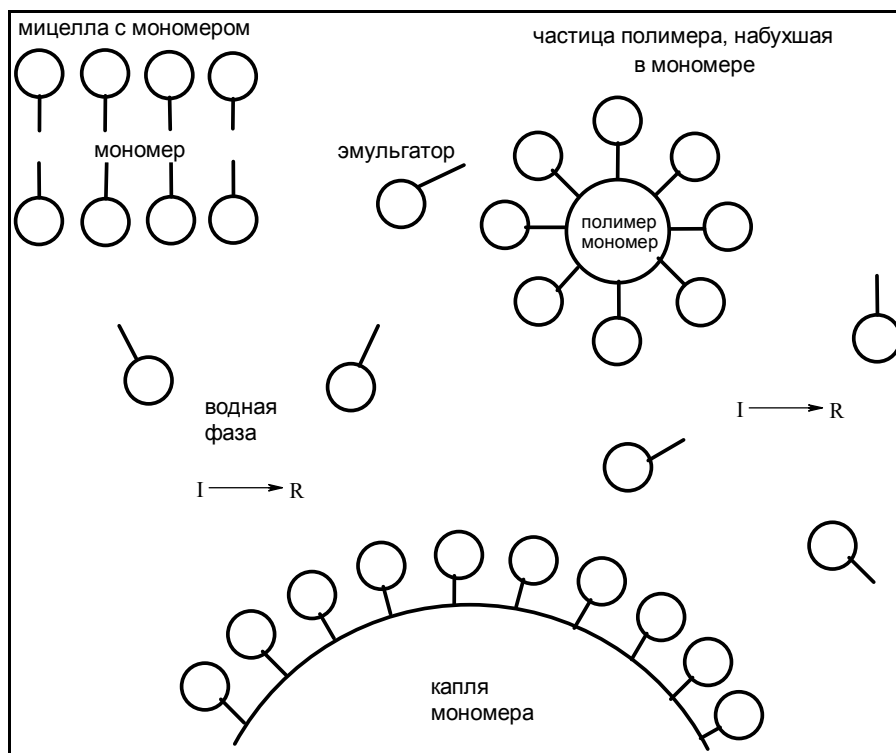


Рис. 8. Схематическое изображение эмульсионной полимеризационной системы

Именно в мицеллах мыла, во внутренней части которых растворен мономер, а в поверхностный слой диффундируют свободные радикалы, образовавшиеся в водной фазе, начинается полимеризация.

Протеканию реакции полимеризации в мицеллах благоприятствует высокая концентрация в них мономера и значительно большее, чем в каплях мономера, отношение поверхности к объему.

Рост полимерных цепей начинается в небольшой части мицелл ( $\approx 0,1\%$ ), присутствующих в системе, и развивается за счет сольбулизированных молекул мономера. По мере протекания полимеризации мицеллы увеличиваются в объеме, пополняясь мономером из капель путем диффузии через водный раствор. Скорость полимеризации остается постоянной до тех пор, пока существуют капли мономера.

По мере роста размеров активных мицелл, содержащих наряду с мономером образовавшийся полимер, они поглощают все больше молекул эмульгатора из раствора. При этом наступает состояние, когда концентрация эмульгатора в растворе становится ниже его ККМ, и тогда неактивные мицеллы (те, в которых полимеризация не идет) становятся неустойчивыми, а эмульгатор, содержащийся в неактивных мицеллах, переходит в раствор.

При степени превращения  $2...15\%$ , которая зависит от условий полимеризации, размер активных мицелл становится значительно больше, чем исходных мицелл. Их уже нельзя считать мицеллами, а

правильнее говорить о частицах полимера, набухших в мономере. Все мицеллы и практически весь эмульгатор сорбируется частицами полимера. Вследствие этого капли мономера становятся неустойчивыми и при прекращении перемешивания начинают коалесцировать (сливаться).

В гомогенных условиях полимеризация протекает при постоянной концентрации мономера в частицах за счет диффузии мономера из капель. В процессе полимеризации число полимерных частиц не меняется. С увеличением размера полимерных частиц величина капель мономера уменьшается. Наконец, при степени превращения 50...80 % капельки мономера исчезают, а частицы полимера содержат весь непрореагировавший мономер. По мере уменьшения концентрации мономера в частицах полимера скорость полимеризации непрерывно падает.

В ряде случаев можно утверждать, что рост цепей идет на поверхности латексных частиц. Это относится к реакционным системам, в которых образующийся полимер не способен заметно набухать в собственном мономере, в частности, если полимер совершенно нерастворим в мономере (полимеризация этилена, акрилонитрила и др.), ограничено растворим (винилхлорид, винилиденхлорид) или если при полимеризации образуется сетчатый полимер, возможности набухания которого сильно ограничены плотной сеткой межмолекулярных связей. Обрыв цепи осуществляется рекомбинацией со свободными радикалами, проникшими в полимерно-мономерные частицы.

Средний коэффициент полимеризации полимера, образующегося при эмульсионной полимеризации  $n$ , обратно пропорционален скорости образования радикала из инициатора. Так как только половина образовавшихся радикалов расходуется на иницирование, а вторая – на обрыв цепи, то скорость реакции и средний коэффициент полимеризации равны

$$r = k_p \cdot \frac{N}{2} \cdot [M]; \quad \bar{P} = \frac{k_p \cdot N \cdot [M]}{2 \cdot \sqrt{[In]}} = \frac{k_p \cdot N \cdot [M]}{\beta},$$

где  $N$  – число частиц;  $\beta$  – скорость образования радикалов из инициатора.

При постоянном числе частиц (это наблюдается в пределах 15...60%-й конверсии) средний коэффициент полимеризации остается постоянным. Увеличение числа частиц влечет за собой повышение молекулярного веса. Увеличение концентрации мономера в частицах приводит к тому же эффекту. Увеличение скорости реакции приводит к увеличению  $\bar{P}$ . Эта закономерность, обусловленная физико-химическими особенностями процесса эмульсионной полимеризации,

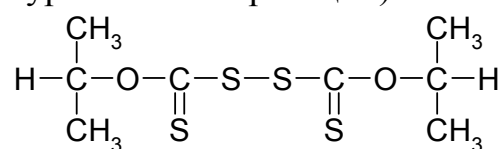
является ее отличительной особенностью по сравнению с блочной и суспензионной полимеризацией.

После достижения 60%-й конверсии концентрация мономера в частицах снижается, уменьшается число частиц за счет слипания и, как следствие этих факторов, начинает снижаться молекулярная масса полимера.

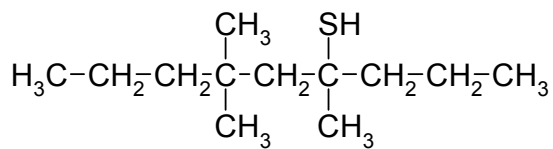
Таким образом, достоинствами эмульсионного способа полимеризации являются: хороший отвод тепла, возможность проводить процесс полимеризации при низких температурах, с высокой скоростью и одновременно обеспечить получение полимеров с высокой молекулярной массой.

Сложный характер формирования латексных частиц делает ход эмульсионной полимеризации в значительной мере зависящим от условий ее проведения.

Процессы эмульсионной полимеризации многостадийны и трудоемки. К числу существенных недостатков эмульсионной полимеризации относится многокомпонентность. Это вызывает необходимость тщательной отмывки полимера от примесей, влияющих на эксплуатационные свойства полимеров и полимерных материалов из них. Кроме основных вышеперечисленных компонентов эмульсионной системы, в ней могут присутствовать другие компоненты. Например, молекулярные массы полимеров, образующихся эмульсионным способом, могут быть достаточно большими и переработка таких полимеров может вызывать затруднения. Это приводит к необходимости добавлять в состав реакционной массы регуляторы длины полимерной цепи, из которых наиболее практическое применение нашли диизопропилксантогендисульфид (дипроксид, применяемый при высокотемпературной полимеризации) и трет-додецилмеркаптан (применяемый при низкотемпературной полимеризации):



Дипроксид



трет-Додецилмеркаптан

Регуляторы степени полимеризации и разветвленности полимера – это вещества, ускоряющие передачу полимерной цепи.

Для создания определенного значения  $pH$  среды и поддержания  $pH$  в заданных пределах необходимо добавлять регуляторы  $pH$ .

Регуляторы  $pH$  – вещества с буферными свойствами, например цинкацетат, фосфаты  $Na$  и другие.  $pH$  среды влияет на скорость поли-

меризации (т.к. водорастворимые перекиси с повышением  $pH$  разлагаются на радикалы быстрее) и на стабильность эмульсии.

Регуляторы поверхностного натяжения (например, одноатомные алифатические спирты – аллиловый, гексиловый и др.) понижают поверхностное натяжение и регулируют размер капель мономера в эмульсии, снижают вязкость латекса.

Для выделения полимера из латекса в конце полимеризации к реакционной массе добавляют коагулянт – водные растворы электролитов (например  $NaCl$ ,  $KAl(SO_4)_2$ , кислоты). Загрязненность полимера многочисленными примесями ухудшает его теплостойкость, диэлектрические свойства, затрудняет использование полимеров в медицине и в ряде других областей.

С целью повышения химической чистоты полимеров в техническом процессе предусмотрена отмывка полимера от примесей и, как следствие, необходимость его сушки и большие затраты на очистку водных стоков.

### **Полимеризация в растворе органического растворителя**

Разбавление мономера соответствующим растворителем дает возможность избежать местных перегревов, обусловленных выделением тепла при полимеризации.

Присутствие растворителя способствует быстрому отводу тепла, облегчает регулирование теплового режима в реакционной среде и, следовательно, позволяет проводить полимеризацию до более глубокой конверсии и при более высокой скорости процесса в сравнении с блочным способом.

Полимеризация в растворе имеет еще и ту особенность, что ко времени завершения реакции образовавшийся полимер находится в растворителе, а потому легче поддается последующей переработке.

Кроме того, растворный способ позволяет в широких пределах изменять молекулярную массу образующегося полимера, применяя соответствующие растворители и варьируя, в известных пределах, концентрацию мономера.

Полимеризация в растворе имеет и свои недостатки. Так, во многих случаях молекулы растворителя участвуют в реакциях передачи цепи, прекращая рост макромолекул, т.е. понижая среднюю молекулярную массу образующегося полимера.

Выделение полимера из реакционной массы в растворном процессе усложняет технологическую схему, а удаление растворителя из полимера может представлять значительные трудности.

Высокая чистота растворителя требует значительных затрат на его очистку, а кроме того, необходимы дополнительные расходы на регенерацию и очистку возвратного растворителя.

Применение больших количеств органических растворителей ухудшает условия труда, повышает пожаро- и взрывоопасность производства.

Исходя из вышеизложенного, полимеризацию в растворителе целесообразно применять в следующих случаях:

- когда полученный раствор полимера является его товарной формой и предназначен для использования в виде лака или клея;
- когда полимер предполагается переработать прядением из раствора для получения химических волокон (например, волокно, нитрон);
- когда предполагается последующая переработка полимера методом полимераналогичных превращений в растворе (например, получение поливинилового спирта из поливинилацетата в спиртовом растворе);
- когда нельзя использовать другой способ полимеризации (например, экзотермичные ионные процессы полимеризации и сополимеризации непредельных мономеров, чувствительные к полярным примесям, кислороду, влаге).

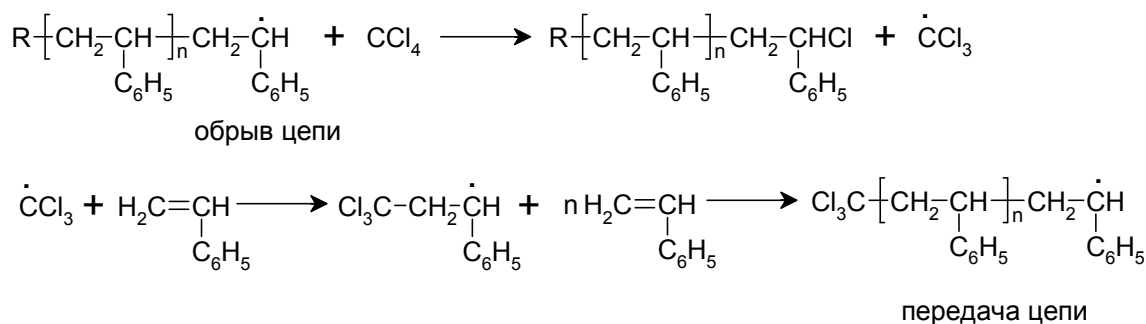
При проведении процессов полимеризации в органических растворителях следует выделить следующие разновидности таких процессов:

- органический растворитель растворяет и исходный мономер, и образующийся полимер. Конечный продукт представляет собой раствор полимера в органическом растворителе (лак);
- органический растворитель растворяет только исходный мономер, но не растворяет образующийся полимер. Образующийся полимер в процессе реакции выпадает из раствора и может быть легко отделен от растворителя. Конечный продукт реакции – суспензии, а потому этот вариант можно рассматривать как разновидность суспензионного способа;
- органический растворитель активен, способен участвовать в процессе полимеризации, может вызывать преждевременный обрыв цепи, вследствие реакции передачи цепи, и тем самым, снижать молекулярную массу полимера. К числу активных растворителей относятся спирты, ацетон, хлороформ –  $CHCl_3$ , четыреххлористый углерод –  $CCl_4$ . Такие растворители полу-

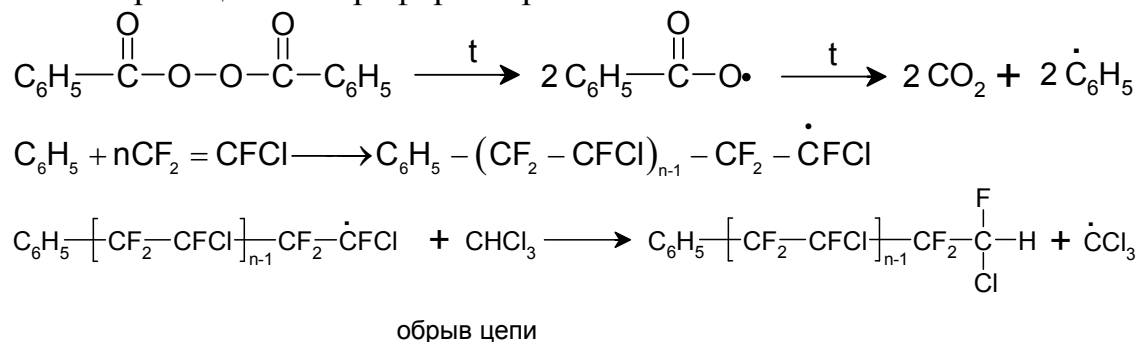


чили название телогенов. Полимеры, образующиеся в среде активных растворителей, называются теломерами, а процесс полимеризации в среде активных растворителей получил название теломеризации.

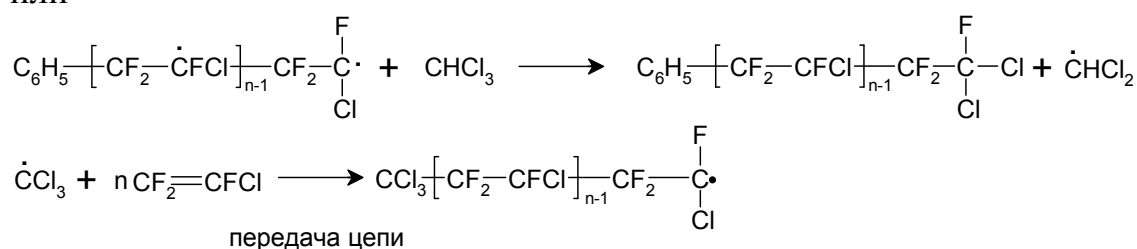
Теломеризацию стирола в среде  $\text{CCl}_4$  можно представить схемой:



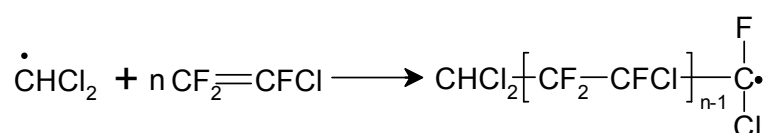
Процессы теломеризации находят практическое применение. Например, полимеризация трифторхлорэтилена в растворе активного растворителя применяется для получения низкомолекулярного маслоподобного полимера. Наиболее целесообразен в качестве активного растворителя хлороформ, т.к. при этом образование низкомолекулярного политрифторхлорэтилена сочетается с высокой конверсией мономера. Полимеризация в хлороформе протекает по схеме:



ИЛИ

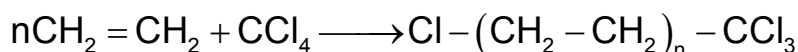


ИЛИ



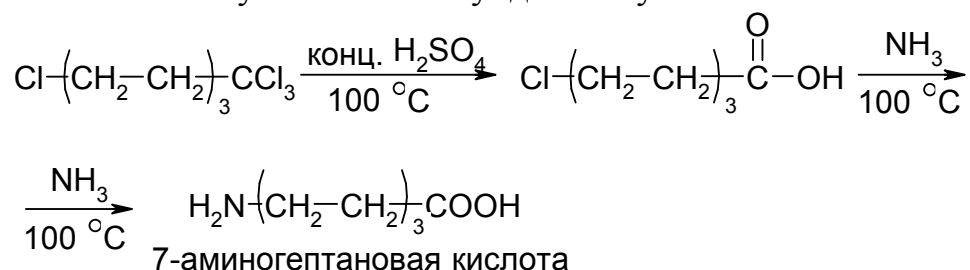
При концентрации трифторхлорэтилена 1,5 моль/л хлороформа в присутствии 1%-й перекиси бензоила пятнадцатиминутная полимеризация сопровождается 66%-й конверсией мономера.

Иногда процессы теломеризации имеют целью получение олигомеров, являющихся полупродуктами при получении новых малодоступных мономеров. Например, длительное время не был освоен в промышленном масштабе синтез аминокарбоновых кислот с числом углеродных атомов более шести. Выход был найден при использовании в качестве исходных продуктов этилена и четыреххлористого углерода. Первая стадия процесса включает в себя полимеризацию этилена в среде  $\text{CCl}_4$  под давлением 100...150 атм при 90...100 °С в присутствии перекиси бензоила. В результате реакции теломеризации образуется смесь тетра-хлоралканов:



Из смеси тетрахлоралканов в вакууме выделяют, например 1,1,1,7-тетрахлоргептан –  $\text{Cl} - (\text{CH}_2 - \text{CH}_2)_3 - \text{CCl}_3$  или 1,1,1,11-тетрахлорундекан –  $\text{Cl} - (\text{CH}_2 - \text{CH}_2)_5 - \text{CCl}_3$ .

При нагревании полученных тетрахлоралканов до 100 °С в присутствии концентрированной серной кислоты получают 7-хлорэнантовую или 11-хлорундекановую кислоты соответственно, из которых затем при нагревании при 100 °С с водным аммиаком получают 7-аминогептановую и 11-аминоундекановую кислоты по схеме:



Гомополиконденсацией 7-аминогептановой и 11-аминоундекановой кислот в промышленности получают полиамид-7 и полиамид-11 соответственно.

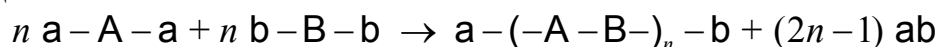
Неактивные растворители (бензол, толуол, бензин, гептан, циклогексан и др.), как правило, не участвуют в реакциях обрыва, но бывают исключения. Например, толуол, подобно спирту, замедляет полимеризацию винилацетата и снижает его молекулярную массу.

## 2. Получение полимеров по реакциям поликонденсации

Поликонденсационными принято называть полимеры, полученные синтетически за счет взаимодействия функциональных групп в молекулах низкомолекулярных веществ, для которых характерна хотя бы часть из нижеперечисленных факторов:

- в основной полимерной цепи таких полимеров имеются функциональные группы;
- в элементарном звене полимеров появляются новые группы атомов, отсутствующие в исходных мономерях;
- при синтезе полимеров выделяются какие-либо побочные низкомолекулярные вещества (вода, галогеноводороды, аммиак и др.).

В общем виде процесс поликонденсации можно изобразить следующей схемой:



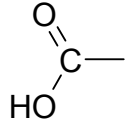
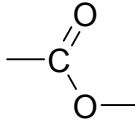
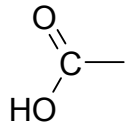
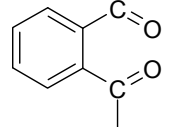
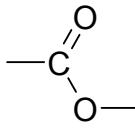
где А и В – углеводородные радикалы в молекулах исходных мономеров; а и b – функциональные группы; ab – низкомолекулярный побочный продукт.

Поликонденсационный метод синтеза полимеров характеризуется рядом достоинств, главные из которых *управляемость процесса* (так, в ходе поликонденсации можно регулировать молекулярную массу полимера, степень разветвленности и сшивки полимера, скорость процесса), а также *разнообразие и доступность сырья*, пригодного для синтеза поликонденсационных полимеров.

Благодаря достоинствам синтез полимеров методом поликонденсации нашел большое практическое применение и продолжает развиваться. Это позволило освоить промышленное производство таких новых перспективных полимеров, как полиарилаты и полиимиды. Кроме того, методом поликонденсации в живых организмах образуется целый ряд жизненно важных активных высокомолекулярных соединений.

Таблица 7

## Основные типы поликонденсационных полимеров

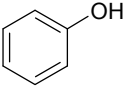
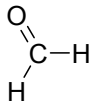
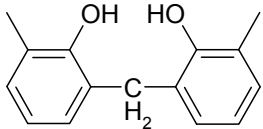
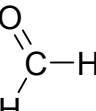
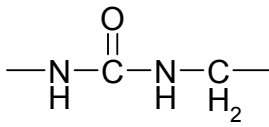
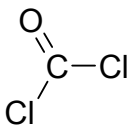
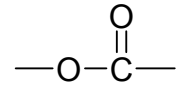
Функциональные группы		Тип полимера	Химическая связь между звеньями	Выделяющийся продукт
Первый мономер	Второй мономер			
1	2	3	4	5
-OH		<p>Линейный сложный полиэфир</p> $n \text{HO}-(\text{CH}_2)_2-\text{OH} + n \text{HO}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})-\text{OH} \longrightarrow$ $\longrightarrow \text{HO}-\left[ (\text{CH}_2)_2-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4 \right]_n-\text{C}(=\text{O})-\text{OH}$		H <sub>2</sub> O
-OH		<p>Разветвленный сложный полиэфир</p> $2n \text{HO}-\text{C}(\text{H})(\text{H}_2\text{OH})-\text{C}(\text{H}_2)-\text{OH} + 3n \text{HO}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})-\text{OH} \longrightarrow$ $\longrightarrow \text{HO}-\left[ \text{C}(\text{H}_2)-\text{C}(\text{H})(\text{H}_2\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})-\text{O})-\text{C}(\text{H}_2) \right]_n-\text{C}(=\text{O})-\text{OH}$ 		H <sub>2</sub> O

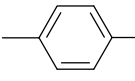
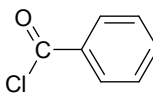
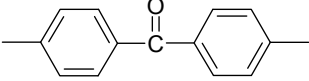
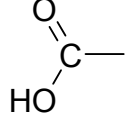
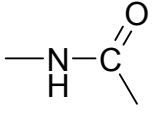
Продолжение табл. 7

1	2	3	4	5
-OH	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}-\text{C}- \\   \\ \text{H} \end{array}$	<p style="text-align: center;">Полиацетали</p> $\sim\text{CH}_2-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_2\sim + \text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H} \longrightarrow \sim\left[ \underset{\text{O}}{\text{C}}-\underset{\text{O}}{\text{C}}-\underset{\text{R}}{\text{C}} \right] \sim$	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ -\text{O}-\text{C}-\text{O}- \\   \\ \text{R} \end{array}$	H <sub>2</sub> O
-NH <sub>2</sub>	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{HO}-\text{C}- \\   \\ \text{HO} \end{array}$	<p style="text-align: center;">Полиамид</p> $n \text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}_2 + n \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{HO}-\text{C}-(\text{CH}_2)_4-\text{C}-\text{OH} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \longrightarrow$ $\longrightarrow \text{H}_2\text{N}-\left[ (\text{CH}_2)_6-\underset{\text{H}}{\text{N}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-(\text{CH}_2)_4-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} \right]_n-\text{OH}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{N}-\text{C}- \\   \\ \text{H} \end{array}$	H <sub>2</sub> O
-NH <sub>2</sub>	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{Cl}-\text{C}- \\   \\ \text{Cl} \end{array}$	<p style="text-align: center;">Полиамид ароматический</p> $n \text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2 + n \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{Cl}-\text{C}-(\text{CH}_2)_4-\text{C}-\text{Cl} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \longrightarrow$ $\longrightarrow \text{H}_2\text{N}-\left[ \text{C}_6\text{H}_4-\underset{\text{H}}{\text{N}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{C}_6\text{H}_4 \right]_n-\text{OH}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{N}-\text{C}- \\   \\ \text{H} \end{array}$	HCl

Продолжение табл. 7

1	2	3	4	5
-OH	Cl-	<p>Простой полиэфир</p> $n \text{HO}-(\text{CH}_2)_{10}\text{OH} + n \text{Cl}-(\text{CH}_2)_2\text{Cl} \longrightarrow \text{HO} \left[ (\text{CH}_2)_{10}\text{O}-(\text{CH}_2)_2 \right]_n \text{Cl}$	—C—O—C—	HCl
-OH	HO-	<p>То же</p> $n \text{HO}-(\text{CH}_2)_{10}\text{OH} + n \text{HO}-(\text{CH}_2)_2\text{OH} \longrightarrow \text{HO} \left[ (\text{CH}_2)_{10}\text{O}-(\text{CH}_2)_2 \right]_n \text{OH}$	—C—O—C—	H <sub>2</sub> O
-OH	RO-	<p>То же</p> $n \text{HO}-(\text{CH}_2)_{10}\text{OH} + n \text{RO}-\text{CH}_2\text{OR} \longrightarrow \text{HO} \left[ (\text{CH}_2)_{10}\text{O}-\text{CH}_2 \right]_n \text{OR}$	—C—O—C—	HOR
-Na	Cl-	<p>Полисульфиды</p> $n \text{Na}_2\text{S} + n \text{Cl}-(\text{CH}_2)_2\text{Cl} \longrightarrow \left[ \text{S}-(\text{CH}_2)_2 \right]_n \text{Cl}$ $n \text{Na}_2\text{S}_4 + n \text{Cl}-(\text{CH}_2)_2\text{Cl} \longrightarrow \left[ \begin{array}{c} \text{S} \quad \text{S} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{S} \quad \text{S} \end{array} - (\text{CH}_2)_2 \right]_n \text{Cl}$	<p>—S—</p> <p>—<math>\begin{array}{c} \text{S} \quad \text{S} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{S} \quad \text{S} \end{array}</math>—</p>	<p>NaCl</p> <p>NaCl</p>
-OH	O=C=N-	<p>Полиуретан</p> $n \text{HO}-(\text{CH}_2)_4\text{OH} + n \text{OCN}-(\text{CH}_2)_6\text{NCO} \longrightarrow$ $\longrightarrow \text{HO} \left[ (\text{CH}_2)_4\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\underset{\text{H}}{\text{N}}-(\text{CH}_2)_6 \right]_n \text{NCO}$		нет

1	2	3	4	5
		<p style="text-align: center;">Фенолоальдегидная смола</p> $n \text{ H}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H} + n+1 \text{ HO}-\text{C}_6\text{H}_5 \longrightarrow$ $\longrightarrow \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})-\left[ \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})-\text{CH}_2 \right]_n \text{H}$		H <sub>2</sub> O
-NH <sub>2</sub>		<p style="text-align: center;">Аминоальдегидная смола</p> $n \text{ H}_2\text{N}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}_2 + n \text{ H}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H} \longrightarrow \text{H}_2\text{N}-\left[ \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{NH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}-\text{CH}_2 \right]_n$		H <sub>2</sub> O
-OH		<p style="text-align: center;">Поликарбонат</p> $n \text{ Cl}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{Cl} + n \text{ HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH} \longrightarrow$ $\longrightarrow \text{HO}-\left[ \text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} \right]_n \text{Cl}$		HCl

1	2	3	4	5
$\begin{array}{c}   \\ -\text{Si}-\text{OH} \\   \end{array}$	$\begin{array}{c}   \\ \text{HO}-\text{Si}- \\   \end{array}$	<p style="text-align: center;">Полиорганосилоксан</p> $n \text{HO}-\begin{array}{c} \text{R} \\   \\ \text{Si}-\text{OH} \\   \\ \text{R} \end{array} + n \text{HO}-\begin{array}{c} \text{R} \\   \\ \text{Si}-\text{OH} \\   \\ \text{R} \end{array} \longrightarrow \text{HO}-\left[ \begin{array}{c} \text{R} \\   \\ \text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O} \\   \quad   \\ \text{R} \quad \text{R} \end{array} \right]_n \text{H}$	$\begin{array}{c}   \quad   \\ -\text{Si}-\text{O}-\text{Si}- \\   \quad   \end{array}$	H <sub>2</sub> O
		<p style="text-align: center;">Полиарилат</p> $n \text{Cl}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})-\text{Cl} + n \text{NaO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{ONa} \longrightarrow$ $\longrightarrow \left[ \text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_4 \right]_n \text{OH}$		NaCl
-NH <sub>2</sub>		<p style="text-align: center;">Полиамид</p> $2n \text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_{10}-\text{C}(=\text{O})\text{OH} \longrightarrow \text{H}_2\text{N}-\left[ (\text{CH}_2)_{10}-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-(\text{CH}_2)_{10} \right]_n \text{C}(=\text{O})\text{OH}$		H <sub>2</sub> O



Выделяющееся в процессе поликонденсации низкомолекулярное побочное вещество может вступать во взаимодействие с высокомолекулярным продуктом, расщепляя его. Поэтому реакция поликонденсации носит обратимый (равновесный) характер.

На процесс поликонденсации влияет химическая природа исходного мономера и в зависимости от того, какой продукт образуется, реакция может называться полиэтерификацией (при получении полиэфиров), полиамидированием (в случае образования полиамидов), полисульфидированием (при получении полисульфидов) и т. д.

Основные типы поликонденсационных полимеров и разновидности мономеров, участвующих в реакциях поликонденсации, представлены в табл. 7.

Если конденсируются одинаковые молекулы, то процесс называется гомополиконденсацией (например, получение полиамида-11). Поликонденсация мономеров с различными функциональными группами называется гетерополиконденсацией (полиамид-6,6).

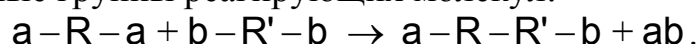
## **2.1. Особенности механизма, кинетики и термодинамики поликонденсационных процессов**

### **2.1.1. Особенности механизма**

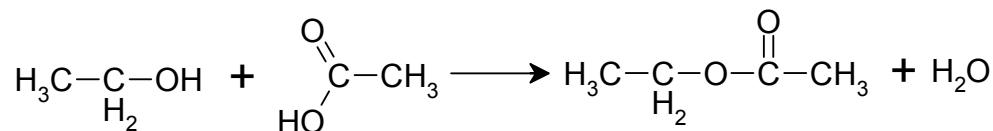
Процесс формирования макромолекулы в реакциях поликонденсации можно разбить на три основных этапа:

- начало образования цепи;
- рост цепи;
- остановка роста цепи.

Начало образования полимерной цепи в процессе поликонденсации представляет собой реакцию, в которой взаимодействуют функциональные группы реагирующих молекул:

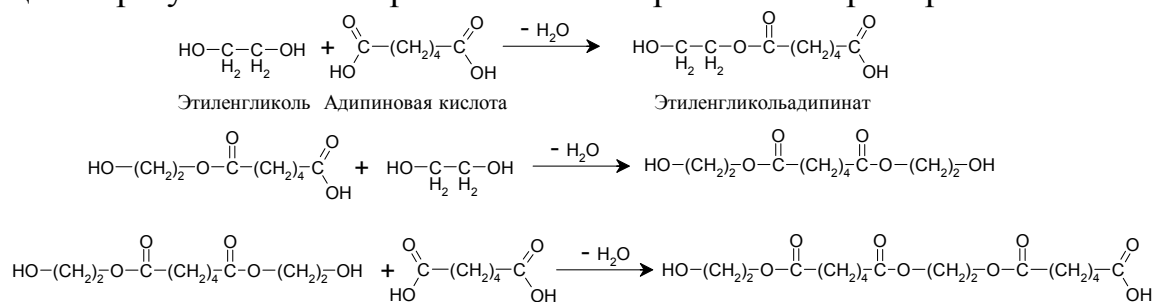


Эта начальная реакция требует внесения энергии извне и может быть активирована в присутствии катализаторов. Способность веществ к поликонденсации определяется наличием в них функциональных групп, т. е. их функциональностью. Для протекания реакции поликонденсации необходимо наличие минимум двух функциональных групп в каждой из взаимодействующих молекул. Если в соединениях содержится по одной функциональной группе, то реакции будут протекать с образованием лишь низкомолекулярных веществ. Например:

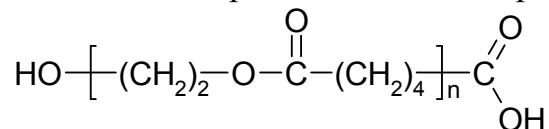


Этанол      Уксусная кислота      Этилацетат

Если оба исходных вещества содержат по две функциональные группы, то продукты их первичного взаимодействия содержат свободные функциональные группы, способные к следующим актам конденсации, повторяющимся многократно. В результате такой поликонденсации образуются полимеры линейного строения. Например:



и т. д. вплоть до образования полимера следующего строения:



Полиэтиленгликольадипинат

Если хотя бы одно из реагирующих исходных соединений содержит в своей структуре более двух функциональных групп, то в результате процесса поликонденсации (при определенных условиях) образуются разветвленные полимерные молекулы, способные к сшивкам. Например:



В молекуле глицерина три гидроксильные группы, способные участвовать в поликонденсации. Две первичные гидроксильные группы довольно реакционноспособны и поэтому вступают в поликонденсацию уже при температуре 170...180 °С. При этой температуре глицерин ведет себя как бифункциональный спирт, т. к. третья его гидроксильная группа, вторичная, становится способной к поликонденсации лишь при температуре 200...220 °С. Начиная с этой температуры, глицерин становится трифункциональным, а потому появляется вероятность отверждения образующегося полимера.

Таким образом, выбирая исходные мономеры с различной функциональностью, можно получать продукты поликонденсации до заданной степени завершенности.

Кинли, Карозерс и Флори вывели зависимость между функциональностью реагирующих молекул и глубиной протекания процесса поликонденсации. Они ввели следующие обозначения:

$f$  – средняя функциональность, т. е. среднее число реакционноспособных групп на одну молекулу мономера;

$N_0$  – число исходных молекул мономера;

$N_0 f$  – общее число функциональных групп;

$N$  – число молекул конечного продукта реакции;

$2 \cdot (N_0 - N)$  – число прореагировавших функциональных групп;

$P$  – степень завершенности реакции.

Получено следующее выражение для  $P$ :

$$P = \frac{2 \cdot (N_0 - N)}{N_0 \cdot f}.$$

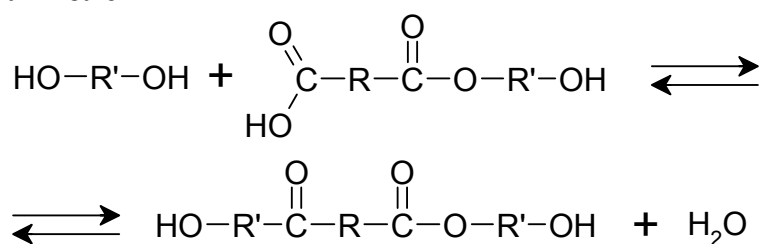
Величина  $\frac{N_0}{N}$  соответствует среднему коэффициенту поликонденсации  $n$ . Тогда для  $P$  можно записать:

$$P = \frac{2}{f} - \frac{2}{n \cdot f}.$$

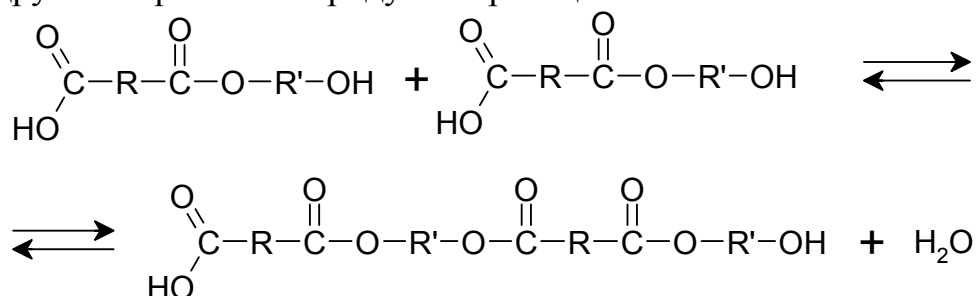
При глубокой степени поликонденсации  $\lim \left( \frac{2}{n \cdot f} \right) \rightarrow 0$ , т. е. величиной  $\frac{2}{n \cdot f}$  в выражении для  $P$  можно пренебречь. Тогда  $P = \frac{2}{f}$ . Отсюда для бифункциональных соединений ( $f = 2$ )  $P = 1$ , для трифункциональных  $P = \frac{2}{3}$ , для тетрафункциональных  $P = \frac{1}{2}$  и т. д.



или с гликолем

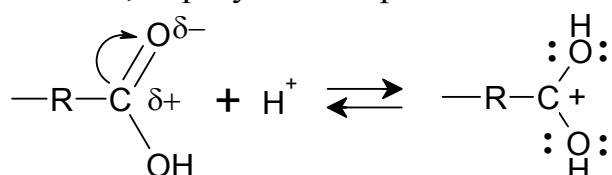


или с другим первичным продуктом реакции

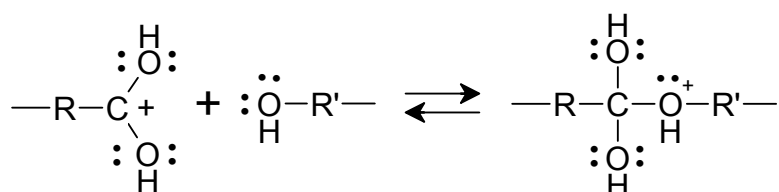


Реакция этерификации будет продолжаться до тех пор, пока не прекратится. Реакция этерификации катализируется протонами, источником которых является или исходная дикарбоновая кислота I, или неорганическая кислота, специально введенная в систему в качестве катализатора.

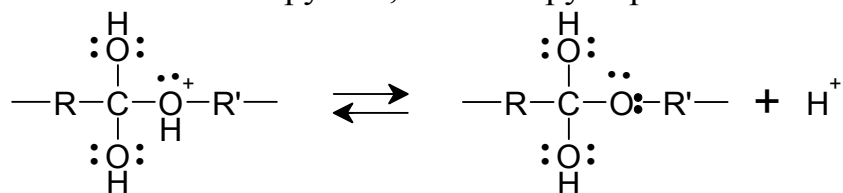
Механизм реакции этерификации, катализируемой протонами, можно изобразить следующим образом. Карбоксильная группа реагирует с протоном, образуя ион карбония:



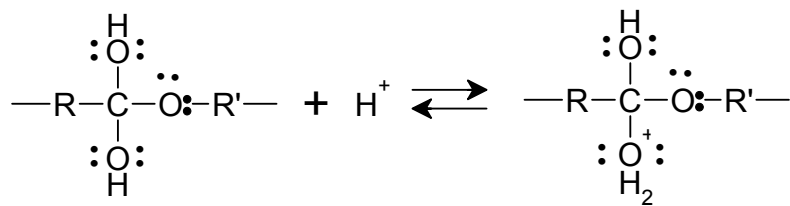
Ион карбония реагирует далее с гидроксильной группой гликоля с образованием нового катиона:



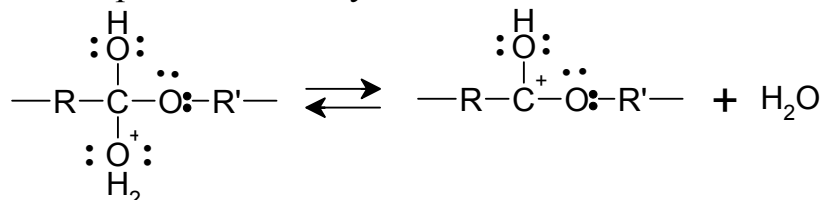
Катион стабилизируется, элиминируя протон:



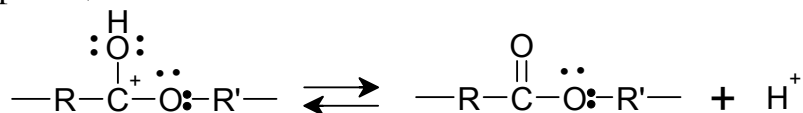
Далее протон реагирует с одной из оксигрупп:



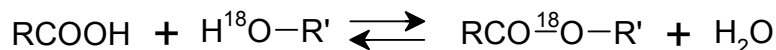
Образовавшийся ион оксония переходит в ион карбония в результате элиминирования молекулы воды:



Положительно заряженный атом углерода «оттягивает» электронную пару, образующую связь O–H, что приводит к образованию сложной эфирной связи и протона, способного вновь катализировать реакцию этерификации:

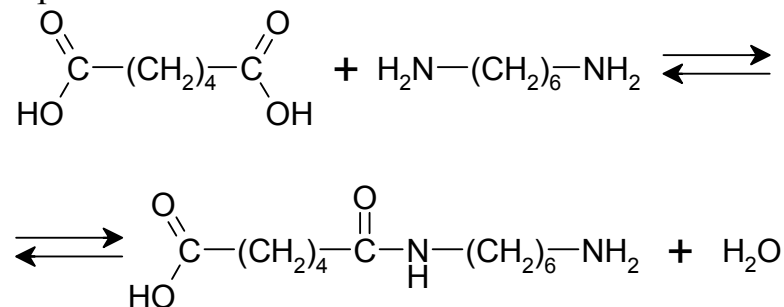


Механизм реакции этерификации был доказан применением спирта и кислоты, содержащих изотоп  $^{18}\text{O}$  в гидроксильной группе. При этерификации кислотой спирта, содержащего изотоп  $^{18}\text{O}$ , образуется сложный эфир, содержание  $^{18}\text{O}$  в котором отвечает содержанию этого изотопа в молекуле спирта:



Если же изотоп  $^{18}\text{O}$  присутствует в гидроксильной группе кислоты, то содержание этого изотопа в образовавшемся сложном эфире значительно ниже, чем в прореагировавшей кислоте, а получающаяся в качестве второго продукта вода содержит  $^{18}\text{O}$ .

При синтезе полиамидов из диаминов и дикарбоновых кислот рост цепи начинается в результате взаимодействия групп  $\text{---COOH}$  и  $\text{H}_2\text{N---}$ , например:





вещества отсутствуют в реакционной смеси уже при 10...20%-м превращении исходных веществ в полимеры.

Рост полимерной цепи представляет собой ступенчатую реакцию и заключается в том, что к образовавшемуся димеру присоединяется третья молекула и возникает тример и т. д., как это было показано на примере поликонденсации этиленгликоля с адипиновой кислотой. В то же время (по мере исчерпания исходных веществ) начинают реагировать друг с другом образовавшиеся ранее димеры, тримеры и полимеры.

В отличие от процесса полимеризации, рост цепи требует такой же затраты энергии, что и образование начальных продуктов. Продукт, образовавшийся на любой стадии поликонденсации, является устойчивым, способным к самостоятельному существованию, соединением. Поэтому процесс поликонденсации можно остановить на любой стадии, а затем при необходимости продолжить реакцию до более глубокой степени поликонденсации.

Очевидно, что для получения высокомолекулярных полимеров нужны длительные выдержки. Графическое изображение зависимости молекулярной массы поликонденсационных полимеров от продолжительности процесса представлено на рис. 9.

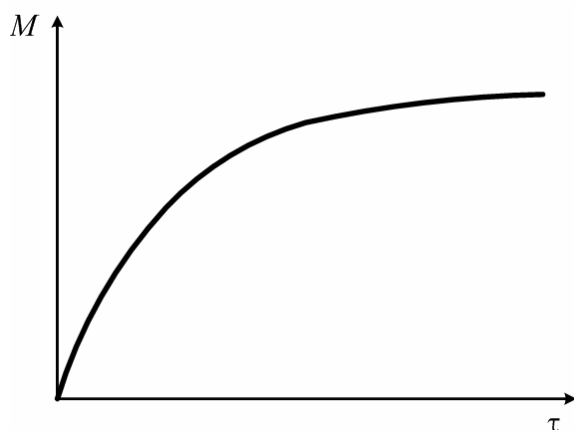


Рис. 9. Зависимость молекулярной массы ( $M$ ) поликонденсационных полимеров от продолжительности процесса ( $\tau$ )

Прекращение роста не носит характер обрыва цепи, а представляет собой только остановку роста макромолекулы в момент достижения ею предельной, определяемой условиями проведения процесса, величины.

В процессах поликонденсации происходит непрерывный ступенчатый рост цепи, и одновременно образуются новые цепи. Это должно было бы приводить к образованию очень полидисперсного продукта. На деле же продукты поликонденсации более однородны по молекулярным массам, чем продукты полимеризации. Это объясняется тем, что наряду



с процессом роста цепи, протекают деструктивные процессы, способствующие выравниванию длины макромолекулярных цепей. Наиболее подвержены деструкции макромолекулы с большой молекулярной массой.

Прекращение роста цепи может происходить по разным причинам, главными из которых являются:

- понижение концентрации реагирующих функциональных групп:
  - один из мономеров взят в избытке, тогда второй мономер израсходуется раньше, чем первый, и процесс остановится;
  - один из мономеров летуч, а потому удаляется из реакционной смеси вместе с парами побочного продукта и его концентрация понижается;
  - один из мономеров более реакционноспособен, а потому быстрее расходуется и процесс останавливается;
- достижение равновесия между образующимся полимером и выделяющимися низкомолекулярными веществами;
- увеличение вязкости реакционной среды, вплоть до достижения предельной вязкости при отверждении полимера за счет структурирования;
- образование концевых нереакционноспособных групп (например при взаимодействии растущих цепей с монофункциональными соединениями или в результате побочных реакций).

### 2.1.2. Кинетика поликонденсации

Рассмотрим кинетику поликонденсации на примере образования полиэфира из равномолярной смеси гликоля и дикарбоновой кислоты. Эта реакция катализируется протонами и в отсутствие специально добавленной сильной кислоты источником протонов является исходная дикарбоновая кислота. Скорость реакции, определяемая по скорости исчезновения групп  $-\text{COOH}$ , будет описываться уравнением:

$$-\frac{d[\text{COOH}]}{d\tau} = k_{\text{II}} \cdot [\text{COOH}] \cdot [\text{COOH}] \cdot [\text{OH}], \quad (46)$$

где  $[\text{COOH}]$  – концентрация карбоксильных групп;  $[\text{OH}]$  – концентрация гидроксильных групп;  $k_{\text{II}}$  – константа скорости реакции поликонденсации.

Концентрация групп  $-\text{COOH}$  дважды входит в уравнении (46) потому, что эта группа является и реагирующей группой и источником протонов. В этом случае концентрация катализатора величина постоянно убывающая.

При эквимольном соотношении исходных веществ  $[\text{COOH}] = [\text{OH}]$ , обозначив концентрацию любой из функциональных групп через  $C$ , получим уравнение (47), описывающее скорость реакции поликонденсации:

$$-\frac{dC}{d\tau} = k_{\Pi} \cdot C^3, \quad (47)$$

которое можно записать в виде  $-\frac{dC}{C^3} = k_{\Pi} \cdot d\tau$ . После интегрирования

получим  $\frac{1}{2 \cdot C^2} + \text{const} = k_{\Pi} \cdot \tau$  или

$$2 \cdot k_{\Pi} \cdot \tau = \frac{1}{C^2} + \text{const}. \quad (48)$$

Степень завершенности реакции  $P$  определяется отношением  $P = \frac{C_0 - C}{C_0}$ , где  $C_0$  – начальная концентрация функциональных групп.

Если за время  $\tau$  прореагировала какая-то доля ( $P$ ) функциональных групп, то концентрация последних в данный момент составит  $C = C_0 \cdot (1 - P)$ . Подставив значение  $C$  в уравнении (48), получим

$$2 \cdot k_{\Pi} \cdot \tau = \frac{1}{C_0^2 \cdot (1 - P)^2} + \text{const}$$

или

$$2 \cdot k_{\Pi} \cdot C_0^2 \cdot \tau = \frac{1}{(1 - P)^2} + \text{const}. \quad (49)$$

Из уравнения (49) следует, что степень завершенности реакции поликонденсации пропорциональна продолжительности реакции и начальной концентрации функциональных групп.

Если процесс поликонденсации не осложнен побочными реакциями и соотношение функциональных групп на всех стадиях процесса остается равным единице (т. е. исходные бифункциональные соединения взяты в эквимольных количествах), то число непрореагировавших групп одного типа (например  $-\text{COOH}$ ) в любой момент времени будет равно общему числу молекул  $N$  различного молекулярного веса, присутствующих в реакционной смеси. Это число непрореагировавших функциональных групп будет отвечать текущей концентрации  $C$ .

Если в качестве структурной единицы макромолекулярной цепи принять не повторяющееся основное звено, а остатки исходных веществ, образующих макромолекулу, то общее число структурных еди-

ниц, присутствующих в реакционной системе, будет равно исходному числу функциональных групп одного типа  $N_0$  (например  $-\text{COOH}$ ), отвечающему начальной концентрации  $C_0$ .

Средняя степень поликонденсации продукта реакции ( $n$ ), выраженная в структурных единицах, будет равна отношению исходного числа структурных единиц к общему числу молекул, содержащемуся в продукте реакции  $n = \frac{N_0}{N}$ . Так как значения  $N_0$  и  $N$  отвечают концентра-

циям  $C_0$  и  $C$  соответственно, то  $n = \frac{N_0}{N} = \frac{C_0}{C}$ .

Заменяв  $C$  на  $C_0 \cdot (1 - P)$ , получим уравнение

$$n = \frac{C_0}{C_0 \cdot (1 - P)} = \frac{1}{1 - P}, \quad (50)$$

где  $P$  – степень завершенности процесса.

Из уравнения (50) следует, что коэффициент поликонденсации пропорционален степени завершенности реакции:

$P$	0	0,5	0,8	0,9	0,95	0,99	0,999
$n$	1	2	5	10	20	100	1000

Для получения полимеров с высокой молекулярной массой следует, по возможности, доводить реакцию до глубокой степени завершенности.

Для равновесных процессов поликонденсации в момент достижения равновесия скорость прямой реакции ( $v_{\text{п}}$  – скорость образования полимера) должна быть равна скорости обратной реакции ( $v_{\text{г}}$  – скорость гидролиза образовавшегося полимера). При добавлении низкомолекулярных кислот в качестве катализаторов скорость поликонденсации описывается уравнением для бимолекулярных процессов (реакция 2-го порядка)  $r_{\text{п}} = k_{\text{п}} \cdot [A] \cdot [B]$ , и при  $[A] = [B]$   $r_{\text{п}} = k_{\text{п}} \cdot [A]^2 = k_{\text{п}} \cdot [B]^2$ , если через  $A$  обозначить долю групп  $-\text{COOH}$ , а через  $B$  – групп  $-\text{OH}$ , участвующих в поликонденсации. Если общее число функциональных групп в исходной смеси принять за 1, а долю функциональных групп, вступивших в реакцию за время  $\tau$  как  $z$ , то скорость поликонденсации (прямой реакции) запишется как  $r_{\text{п}} = k_{\text{п}} \cdot (1 - z)^2$ .

Обратная реакция (гидролиз образовавшегося полимера) также является бимолекулярным процессом (реакция 2-го порядка):

$$r_{\text{г}} = k_{\text{г}} \cdot z \cdot \omega,$$

где  $k_{\text{г}}$  – константа скорости процесса гидролиза;  $\omega$  – количество низкомолекулярного продукта, образовавшегося за время  $\tau$ .

Истинная скорость реакции поликонденсации в момент времени  $\tau$  составит:

$$r = r_{\Pi} - r_{\Gamma} = k_{\Pi} \cdot (1 - z)^2 - k_{\Gamma} \cdot z \cdot \omega.$$

Отношение констант скоростей прямой и обратной реакций есть ни что иное, как константа равновесия  $K = \frac{k_{\Pi}}{k_{\Gamma}}$ , откуда  $k_{\Gamma} = \frac{k_{\Pi}}{K}$ . Подставив выражение для  $k_{\Gamma}$  в уравнение для  $r$  получим:

$$r = k_{\Pi} \cdot (1 - z)^2 - \frac{k_{\Pi}}{K} \cdot z \cdot \omega = k_{\Pi} \cdot \left[ (1 - z)^2 - \frac{z \cdot \omega}{K} \right].$$

Из полученного уравнения следует, что для того, чтобы ускорить процесс образования полимера, необходимо удалять образовавшееся низкомолекулярное соединение из реакционной среды. Однако удаление побочного продукта реакции поликонденсации затрудняется возрастанием вязкости реакционной среды, обусловленным ростом молекулярной массы полимера.

Для уменьшения вязкости реакционной смеси и увеличения скорости диффузии низкомолекулярного продукта используют различные технологические приемы, перечисленные ниже:

- постепенное повышение температуры реакционной смеси. Повышение температуры может приводить к деструкции исходных веществ или промежуточных продуктов поликонденсации;
- создание вакуума, как и повышение температуры, влечет за собой частичное удаление более летучего исходного компонента. Это приводит к нарушению эквимолярного соотношения функциональных групп в реакционной смеси и, как следствие, к снижению молекулярной массы полимера;
- удаление побочного продукта. Удалить низкомолекулярный побочный продукт (например воду) можно в виде азеотропа, добавив в состав реакционной смеси азеотропообразующий растворитель;
- связывание побочного продукта специально добавленными химическими реагентами.

Удаление низкомолекулярного побочного продукта, образующегося в процессе поликонденсации, целесообразно не только по кинетическим, но и по термодинамическим соображениям.

Поликонденсация может быть равновесной, например в случае образования полиэфиров и полиамидов из дикарбоновых кислот и соответственно гликолей или диаминов. В этом случае приобретает исключительно большое значение отвод низкомолекулярного продукта реак-

ции для сдвига поликонденсационного равновесия в сторону образования полимера. При применении катализаторов время достижения равновесия сокращается. В присутствии катализатора, концентрация которого остается постоянной в течение всего процесса, скорость поликонденсации в случае синтеза полиэфиров из эквимольной смеси гликоля и дикарбоновой кислоты описывается уравнением:

$$-\frac{d[\text{COOH}]}{d\tau} = k_{\text{II}} \cdot [\text{K}] \cdot [\text{COOH}] \cdot [\text{OH}].$$

Так как  $[\text{K}] = \text{const}$ , то  $k_{\text{II}} \cdot [\text{K}]$  можно заменить константой  $k'_{\text{II}}$  и тогда уравнение примет вид

$$-\frac{d[\text{COOH}]}{d\tau} = k'_{\text{II}} \cdot [\text{COOH}] \cdot [\text{OH}]$$

Поскольку  $[\text{COOH}] = [\text{OH}] = C$ , тогда можно записать уравнение скорости как

$$-\frac{dC}{d\tau} = k'_{\text{II}} \cdot C^2.$$

После интегрирования получаем  $\frac{1}{C} + \text{const} = k'_{\text{II}} \cdot \tau$ .

Учитывая, что  $C = C_0 \cdot (1 - P)$ , это уравнение принимает следующий вид:

$$k'_{\text{II}} \cdot \tau = \frac{1}{C_0 \cdot (1 - P)} + \text{const} \quad \text{или} \quad k'_{\text{II}} \cdot C_0 \cdot \tau = \frac{1}{1 - P} + \text{const}.$$

Из полученного уравнения следует, что и при применении катализаторов степень завершенности реакции поликонденсации пропорциональна продолжительности реакции и начальной концентрации функциональных групп.

### 2.1.3. Термодинамика поликонденсации

Основным термодинамическим условием протекания реакции поликонденсации, как и любого другого химического процесса, является:

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

где  $\Delta G$  – изменение изобарно-изотермического потенциала (энергии Гиббса);  $\Delta H$  – изменение энтальпии системы, равное суммарному тепловому эффекту процесса с обратным знаком;  $\Delta S$  – изменение энтропии системы.

Это условие может выполняться при различных соотношениях значений энтальпийного и энтропийного членов.

В условиях равновесия изменение энергии Гиббса в системе равно нулю:

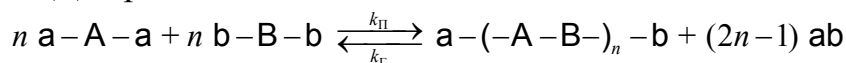
$$\Delta G = \Delta H - T_p \cdot \Delta S = 0,$$

где  $T_p$  – равновесная (предельная) температура процесса. Отсюда  $T_p = \frac{\Delta H}{\Delta S}$ . Ниже этой температуры нет термодинамических ограничений для протекания процесса ( $\Delta G < 0$ ). Выше этой температуры получение полимера невозможно.

Пользуясь величиной стандартного изменения изобарно-изотермического потенциала  $\Delta G_0$ , можно записать условие равновесия при поликонденсации следующим образом:

$$\Delta G = \Delta G_0 + R \cdot T \cdot \ln K = 0 \text{ или } \Delta G_0 = -R \cdot T \cdot \ln K.$$

Равновесная поликонденсация характеризуется константой равновесия  $K$ . Для реакции типа:



константа равновесия определится как:

$$K = \frac{[-\text{A-B-}] \cdot [\text{ab}]}{[\text{A}] \cdot [\text{B}]}.$$

Константа равновесия численно равна отношению констант скоростей протекания прямой реакции ( $k_{\text{п}}$  – поликонденсации) и обратной ( $k_{\text{г}}$  – гидролиза):

$$K = \frac{k_{\text{п}}}{k_{\text{г}}}.$$

Если по достижении равновесия удалить из реакционной системы побочный низкомолекулярный продукт поликонденсации, процесс возобновится.

Исходя из численного значения константы равновесия можно выделить два типа реакций поликонденсации.

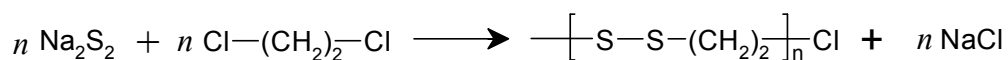
*K* первому типу относятся реакции поликонденсации, для которых характерны значения констант равновесия  $K \cong 4 \dots 10$ , т. е. такие реакции, при протекании которых скорости прямой и обратной реакций являются величинами одного порядка. Равновесие в таких реакциях наступает быстро и рост макромолекул прекращается, если побочные продукты не удалять из системы. После их удаления поликонденсация продолжается. Процессы поликонденсации, чувствительные к присутствию в реакционной среде побочных низкомолекулярных продуктов реакции, получили название *равновесных*. Типичными примерами таких реакций являются реакции ди- и полифункциональных карбоновых кислот с ди-

и полифункциональными спиртами (процессы получения сложных полиэфиров), а также с диаминами (получение полиамидов).

Ко второму типу относятся реакции поликонденсации, протекающие практически необратимо. Эти процессы хотя и протекают с выделением побочного низкомолекулярного вещества, их равновесие сильно сдвинуто в сторону образования полимера. В этом случае значение константы равновесия в 1000...10000 раз больше, чем для реакций первого типа. Процессы второго типа протекают в водной среде даже тогда, когда побочным низкомолекулярным продуктом реакции является вода, а потому их принято считать *неравновесными*. Типичными примерами таких процессов являются поликонденсация фенолов с альдегидами (получение фенолоальдегидных смол), аминов с альдегидами (получение карбамидных смол).

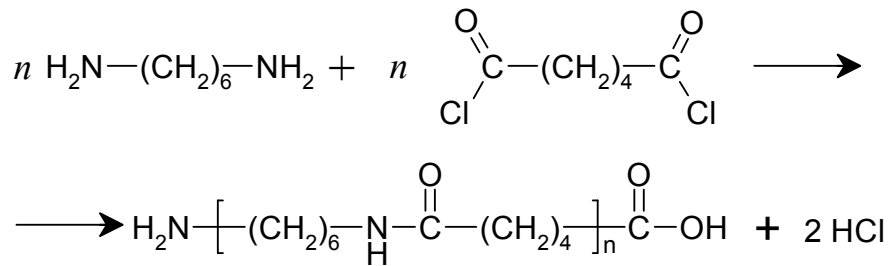
Отличительной особенностью неравновесной поликонденсации является необратимость реакции получения полимера. Отсутствие деструктивных реакций может объясняться разными причинами:

- процесс проводится при таких температурах, когда обратные реакции практически невозможны (скорость их протекания ничтожно мала), а исходные вещества достаточно реакционноспособны, чтобы образовать полимер даже в присутствии выделяющегося при поликонденсации низкомолекулярного продукта (получение феноло- и аминокальдегидных смол);
- в процессе поликонденсации образуются полимеры такой структуры, что деструктивные реакции в принципе невозможны. Примером может служить синтез полисульфидных каучуков из дихлорпроизводных и полисульфидов металлов:



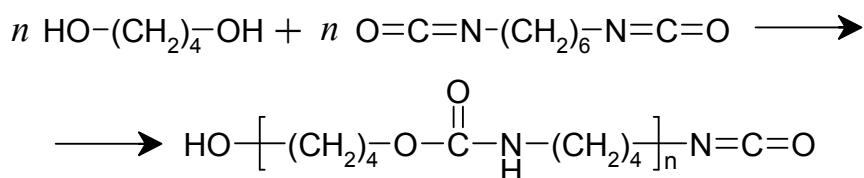
Образующийся в процессе поликонденсации полимер не может быть деструктирован хлоридом натрия;

- образующееся в процессе поликонденсации низкомолекулярное вещество химически связывается специально введенными реагентами и становится неспособным вызывать деструкцию полимера. Примерами таких неравновесных процессов является поликонденсация дихлорангидридов дикарбоновых кислот с диаминами или дифенолами:



Для связывания выделяющегося при реакции хлористого водорода используют главным образом неорганические основания (NaOH, KOH, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и т. д.);

- одним из вариантов неравновесной поликонденсации является использование растворов реагентов в несмешивающихся жидкостях (например, диамина или дифенола в воде и дигалогенангидрида в органическом растворителе, несмешивающемся с водой). Поликонденсация протекает на границе несмешивающихся жидкостей и носит название межфазной поликонденсации. Выделяющийся низкомолекулярный продукт в виде водорастворимого вещества переходит из реакционной зоны в водный слой, а потому в деструктивных реакциях полимера, переходящего в органический слой, не участвуют;
- в процессах полиприсоединения ди- и полиизоцианатов с ди- и полифункциональными гидроксилсодержащими веществами, которые подчиняются общим закономерностям поликонденсационных процессов, образуются полиуретаны без выделения низкомолекулярных побочных продуктов:



Такие процессы также не сопровождаются деструктивными явлениями образующихся полимеров.

#### 2.1.4. Влияние различных факторов на процесс равновесной поликонденсации

*Влияние изменения концентрации.* Изменение концентрации не изменяет константу равновесия и не влияет на молекулярную массу образующегося полимера при условии, что реакция доводится до равновесного состояния и соотношение функциональных групп остается постоянным.

Скорость поликонденсации зависит от концентрации реагирующих веществ и при повышении концентрации уменьшается время, не-



обходимое для достижения равновесия и получения полимера с наибольшей молекулярной массой. Поскольку концентрация реагирующих веществ максимальна в отсутствие разбавителей и растворителей равновесную поликонденсацию чаще всего ведут в расплаве.

*Влияние изменения температуры.* Реакция равновесной поликонденсации является экзотермичной и, как у всех экзотермичных реакций, с повышением температуры значение константы равновесия этой реакции растет. По достижении состояния равновесия с повышением температуры значение константы равновесия начинает падать вследствие относительного повышения концентрации функциональных групп, находящихся на концах растущих макромолекул. Это свидетельствует о понижении молекулярной массы полимера (степени поликонденсации -  $n$ ).

Процесс поликонденсации в этой связи лучше проводить в следующем режиме:

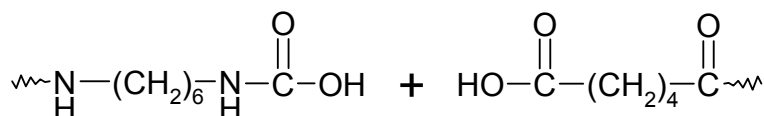
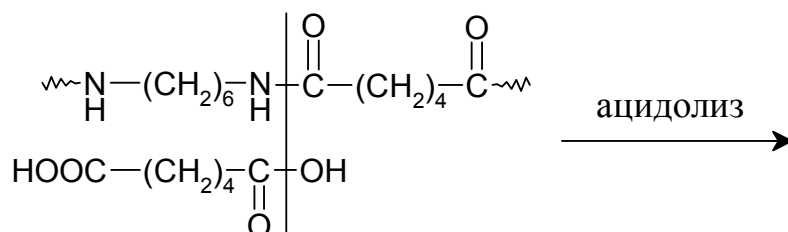
- вначале проводить процесс при более высокой температуре (если образование циклов исключается), так как это способствует быстрому достижению равновесия;
- в дальнейшем необходимо доводить реакцию до равновесия при более низкой температуре, так как это позволяет получить полимер большей молекулярной массы.

В промышленных условиях поликонденсацию выгоднее проводить при более высокой температуре, так как в этом случае легче удаляется побочный продукт реакции и равновесие сдвигается в сторону образования полимера.

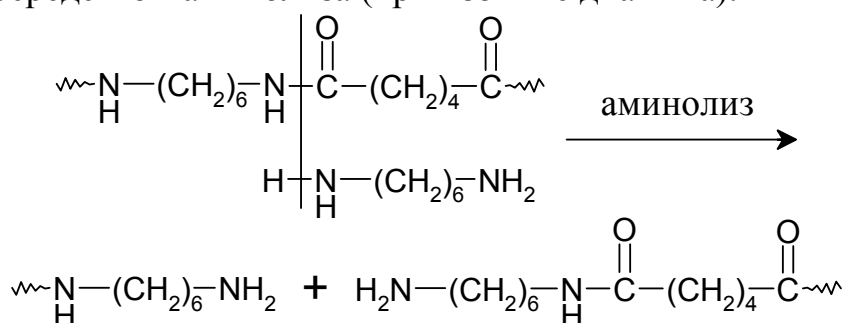
*Влияние катализатора.* Присутствие катализатора в реакционной системе ускоряет достижение равновесия и не влияет ни на константу равновесия, ни на молекулярную массу полимера, образующегося при достижении равновесия. В тех случаях, когда константа равновесия велика и для получения полимера требуемой молекулярной массы нет необходимости доводить процесс до равновесного состояния, повышение концентрации катализатора будет ускорять образование полимера желаемой молекулярной массы.

*Соотношение исходных компонентов.* Избыток одного из компонентов может привести к остановке роста цепи, т. к. на обоих концах образующихся полимерных цепей будут содержаться лишь функциональные группы мономера, взятого в избытке. Кроме того, избыток одного из компонентов повышает вероятность взаимодействия образующихся макромолекул с мономером, взятым в избытке, что сопровождается деструктивными процессами. В процессе равновесной поликонденсации диаминов с дикарбоновыми кислотами избыток кислоты приво-

дит к деструкции образующихся полиамидных молекул посредством ацидолиза:



или посредством аминолиза (при избытке диамина):



При поликонденсации дикарбоновых кислот с гликолями избыток последних вызывает деструкцию полиэфирных молекул посредством алкоголиза. Эти деструктивные процессы, так же как и при гидролизе, под действием выделяющейся в качестве побочного продукта воды, сопровождаются снижением молекулярной массы образующегося полимера. В. В. Коршак и С. Р. Рафиков вывели формулу для теоретического подсчета молекулярной массы полимера в зависимости от мольного избытка одного из реагирующих мономеров:

$$M_n = \frac{100}{q} \cdot (M_a + M_b - 2 \cdot z) + M_a,$$

где  $M_n$  – молекулярная масса полимера;  $q$  – мольный % избытка одного из реагирующих мономеров;  $M_a$  – молекулярная масса мономера, взятого в избытке;  $M_b$  – молекулярная масса второго мономера;  $z$  – молекулярная масса выделяющегося низкомолекулярного вещества.

Исходя из изложенного, эквимольное соотношение исходных компонентов, участвующих в процессе равновесной поликонденсации, является важнейшим условием для получения полимера с высокой молекулярной массой. Графически влияние соотношения компонентов на молекулярную массу полимера отражают рис. 10 и 11.

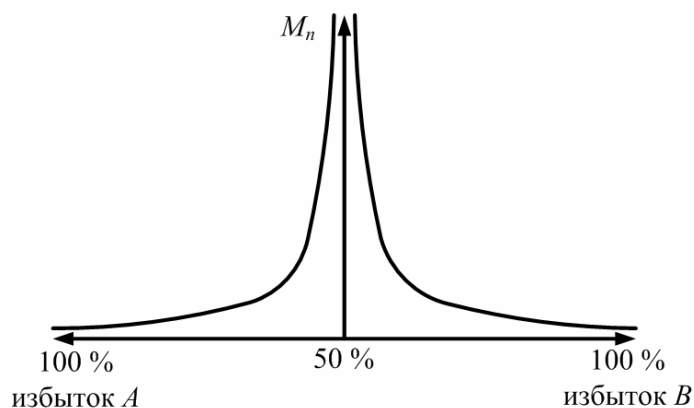


Рис. 10. Влияние соотношения компонентов на молекулярную массу полимера

Кроме деструктивных процессов, при поликонденсации протекают и другие побочные реакции и среди них – циклизация растущих полимерных цепей. При поликонденсации двух бифункциональных соединений первым продуктом реакции является вещество с двумя различными концевыми группами и во всех случаях в принципе возможно образование циклических соединений наряду с полимерами. Например, при конденсации щавелевой кислоты с этилендиамином образуется циклический диамид. Первоначальным продуктом реакции является моноамид щавелевой кислоты:

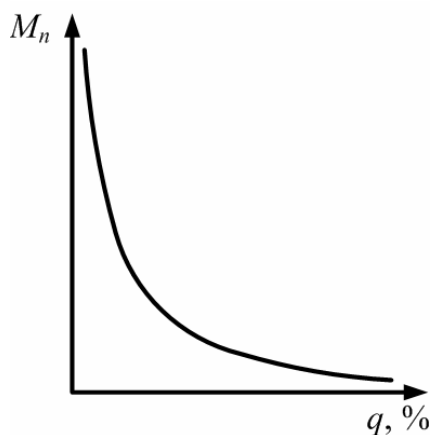
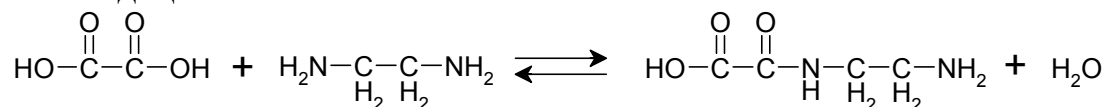
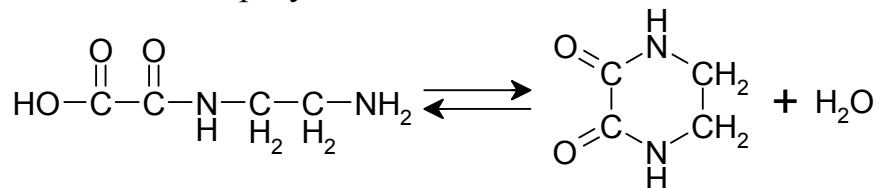


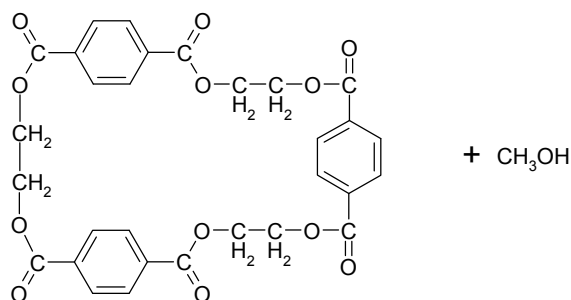
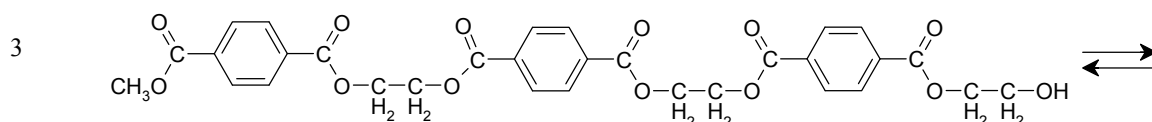
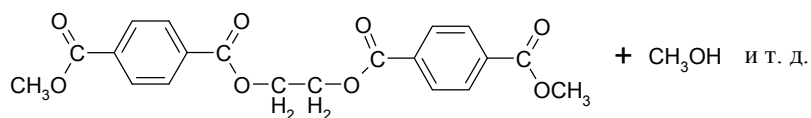
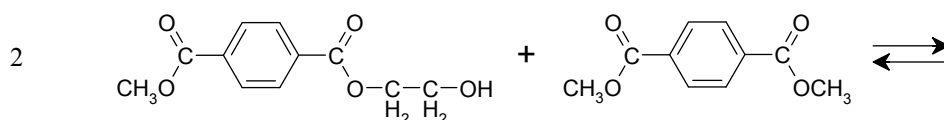
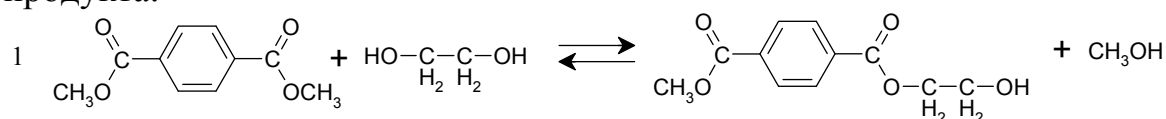
Рис. 11. Зависимость молекулярной массы полимера от избытка одного из участвующих в поликонденсации компонентов

В результате внутримолекулярной конденсации функциональных групп моноамида образуется циклический диамид:



Расстояние между функциональными группами в первичных продуктах реакции бифункциональных соединений обычно таково, что образования циклов не происходит вследствие возникающих в таком цикле напряжений.

Олигомерные продукты, содержащие в цепи 20...30 и более атомов, могут образовывать циклические олигомерные продукты, так как напряженность таких циклов мало отличается от напряженности линейных молекул. Так при синтезе полиэтилентерефталата из диметилтерефталата и этиленгликоля образуется небольшое количество циклического продукта:



Таким образом процессы поликонденсации гораздо сложнее, чем это изображается общепринятой схемой. Реакционная масса, образующаяся в процессе поликонденсации, содержит продукты разного строения, с разной степенью поликонденсации и небольшое количество исходных компонентов. Благодаря протеканию деструктивных процессов образующиеся при поликонденсации полимеры имеют узкое молекулярно-массовое распределение.

## **2.2. Технические способы проведения процессов поликонденсации**

В зависимости от природы исходных веществ и последующего способа переработки полимера осуществлять технически процесс поликонденсации можно в различных условиях.

Известны следующие способы проведения поликонденсации:

- в расплаве;
- в среде органического растворителя;
- в эмульсии;
- на границе раздела фаз;
- в твердой фазе.

*Поликонденсация в твердой фазе* в настоящее время не нашла практического применения. Остальные способы реализованы в различных вариантах, каждый из которых имеет достоинства и недостатки.

### **2.2.1. Поликонденсация в расплаве**

Поликонденсация в расплаве на практике осуществляется довольно просто. Исходные мономеры в строго эквимольных количествах загружают в реакционный сосуд, после чего сосуд нагревают (обычно в течение нескольких часов) при температуре на 10...20 °С выше температуры плавления синтезируемого полимера. Поликонденсацию ведут в токе инертного газа (во избежание окисления полимера) или в вакууме. Возможны варианты общепринятой методики.

Высокие температуры способствуют ускорению поликонденсационных процессов. Кроме того, при высоких температурах происходит более полное и быстрое удаление низкомолекулярного побочного продукта, что способствует сдвигу равновесия процесса в сторону образования полимера.

Другими достоинствами поликонденсации в расплаве является простота технологической схемы и высокая химическая чистота образующегося полимера. Минимальное содержание примесей облегчает выделение полимера из реакционной смеси, позволяет исключить операции промывки полимера и его сушки. Из схемы исключаются операции подготовки и регенерации растворителя. Аппарат для проведения поликонденсации в расплаве чаще всего представляет собой автоклав из нержавеющей стали, снабженный рубашкой с высокотемпературным теплоносителем. Возможно проведение процесса в трубчатом аппарате, поликонденсация в котором протекает в тонком слое, а потому молекулярная масса полимера нарастает за малый промежуток времени.

Метод поликонденсации в расплаве имеет свои технические сложности, которые связаны с жесткими параметрами ведения процесса. Необходимость поддержания высоких температур, давления или вакуума, часто – длительной продолжительности предполагает значительные затраты энергии, накладывает высокие требования к выбору материала для изготовления и конструктивным особенностям аппаратного оформления реакционных узлов.

Поликонденсация в расплаве имеет ряд ограничений. Метод не позволяет получать полимеры из нетермостойкого сырья, получать нетермостойкие полимеры, а также полимеры, имеющие температуру плавления выше 300 °С.

Метод поликонденсации в расплаве целесообразен для проведения обратимых (равновесных) процессов синтеза полимеров с температурой плавления до 300 °С с невысокими численными значениями констант равновесия ( $K \cong 4 \dots 10$ ).

### **2.2.2. Поликонденсация в среде органического растворителя**

Метод поликонденсации *в присутствии органического растворителя* широко распространен в промышленной практике, уступая лишь методу поликонденсации в расплаве. В реактор поликонденсации емкостного типа, снабженный рубашкой, мешалкой и обратным холодильником, кроме мономеров загружают еще один компонент – органический растворитель.

Наличие растворителя в реакционной среде способствует образованию полимера в связи с быстрым смешением и гомогенизацией реакционной системы. Разбавление реакционной массы растворителем снижает вязкость и облегчает отвод тепла, исключает местные перегревы, облегчает поддержание температурного режима, а также помогает быстрому и полному удалению низкомолекулярного побочного продукта. Технология проведения поликонденсации в растворе отличается более мягким режимом и позволяет снизить расход энергии.

Однако наличие растворителя в реакционной среде усложняет технологическую схему процесса, поскольку возникает необходимость в операциях выделения полимера из раствора, сушки полимера и регенерации растворителя. Использование растворителя ухудшает условия труда, повышает пожаро- и взрывоопасность производства, требует надежной герметизации оборудования.

В зависимости от последующего назначения полимера в качестве среды для проведения поликонденсации можно использовать самые различные растворители. Если растворитель растворяет как исходные мономеры, так и образующийся полимер, то процесс поликонденсации

протекает в гомогенной среде, обеспечивая благоприятные условия для получения однородного по свойствам полимера. Конечный продукт представляет собой раствор полимера в органическом растворителе, а потому такой вариант растворной технологии поликонденсации (лаковый) целесообразен в случае переработки полученного полимера из раствора (лаки и эмали, клеи, волокна, связующие для композиционных материалов и пластмасс). Если растворитель не растворяет образующийся полимер, то конечное состояние реакционной системы представляет собой суспензию, выделение полимера из которой в твердом виде осуществляют фильтрованием или центрифугированием с последующей сушкой полимера. Также возможно использование суспензии полимера для приготовления органодисперсных пленкообразующих систем. Оба варианта растворной технологии рекомендуются для проведения типично равновесных процессов поликонденсации.

### **2.2.3. Эмульсионная поликонденсация**

Разновидностью растворной технологии является *эмульсионная поликонденсация*. Эмульсионная поликонденсация представляет собой процесс, протекающий в двухфазной жидкой системе, в котором образование полимера происходит полностью в объеме одной из фаз. Наиболее доступными и удобными к практическому применению являются эмульсии органических жидкостей в воде. Большим преимуществом эмульсионного метода поликонденсации являются хорошие условия для отвода тепла, нетоксичность и негорючесть воды. В воде растворимы исходные реагенты, однако образующийся полимер в воде нерастворим и образует эмульсию. Метод требует интенсивного перемешивания, а также затрат на выделение полимера в твердом виде. Эмульсионный метод нашел практическое применение и является единственным способом проведения поликонденсации формальдегида и других альдегидов с фенолами и аминами (карбамидом, меламином, анилином). Эти процессы высокоэкзотермичны и наличие водной фазы облегчает отвод тепла. К тому же наличие воды в реакционной системе не оказывает существенного влияния на кинетику и термодинамику протекающего процесса, а также на свойства образующихся полимеров. Названные выше процессы поликонденсации можно отнести к условно необратимым, т. к. скорость реакции поликонденсации многократно превышает скорость гидролиза полимера, а потому не требуется не только удалять воду, выделяющуюся в качестве побочного низкомолекулярного продукта, но даже и проводить поликонденсацию в присутствии воды, вносимой в реакционную среду вместе с сырьем, например с формалином.

## 2.2.4. Межфазная поликонденсация

Процессы поликонденсации на границе раздела фаз «жидкость – газ» или на границе соприкосновения двух несмешивающихся жидкостей получили название *межфазной поликонденсации*.

Рассмотрим сущность межфазной поликонденсации на границе раздела двух жидкостей. В качестве одной из фаз используют воду, а в качестве несмешивающегося с водой растворителя применяют ароматические (бензол, толуол, ксилолы), алифатические (гептан, октан) и хлорированные (четырёххлористый углерод, метиленхлорид, дихлорэтан) углеводороды.

Межфазная поликонденсация начинается с приготовления растворов *I* и *II* (рис. 12). Раствор *I* (органическая фаза) содержит органический растворитель с растворенным в нем мономером *A*, а раствор *II* (водная фаза) содержит мономер *B*, растворенный в воде. Мономер *B*, растворимый в воде, способен также растворяться в органическом растворителе. При смешении в реакторе поликонденсации растворов *I* и *II*

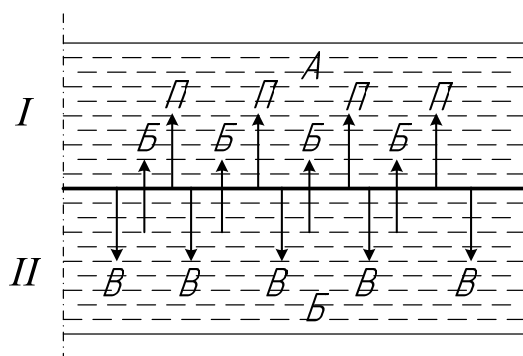
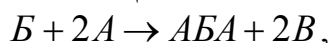


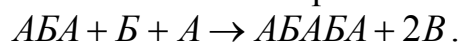
Рис. 12. Процессы на границе раздела фаз при межфазной поликонденсации: *I* – органическая фаза; *II* – водная фаза; *A*, *B* – мономеры; *П* – полимер; *В* – побочное низкомолекулярное вещество

между ними образуется граница раздела фаз, а вещество *B* начинает диффундировать в раствор *I*. На границе контакта растворов (рис. 12) происходит реакция поликонденсации малых количеств вещества *B* с избытком вещества *A*:



где *V* – побочное низкомолекулярное вещество, выделяющееся в процессе поликонденсации.

Вещество *V*, растворяясь в водной фазе, уходит из зоны реакции. В органической фазе, помимо растворения новой порции мономера *B*, происходит дальнейший рост макромолекулы с вовлечением в ее состав новых количеств мономеров *A* и *B*:





Реакция поликонденсации протекает быстрее, чем диффузия мономера *B* в органическую фазу. Это тормозит скорость процесса и уменьшает молекулярную массу образующегося полимера. Требуется интенсивное перемешивание для непрерывного удаления полимера с границы раздела фаз, ускорения диффузии мономера *B* в органическую фазу и углубления процесса поликонденсации.

Поликонденсация на границе раздела фаз открывает новые пути синтеза высокомолекулярных соединений, т. к. дает возможность использовать в качестве исходных мономеров такие вещества, которые при поликонденсации в расплаве являются термически нестойкими, а также позволяет получать высокоплавкие полимеры. Например, поликонденсация ароматических диаминов, таких как *n*-ксилилендиамин, *n*-фенилендиамин, в расплаве не позволяла получать полимеры с хорошими свойствами, тогда как с использованием межфазной поликонденсации получены высокомолекулярные полимеры с ценным комплексом свойств.

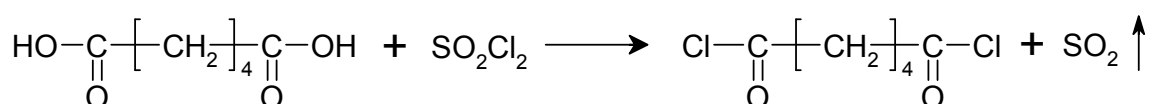
Межфазная поликонденсация является необратимым процессом, а потому соблюдения строгой эквимолярности бифункциональных исходных мономеров, в отличие от поликонденсации в расплаве или растворе, не требуется. Поликонденсация на границе раздела фаз относится к числу экзотермических реакций. Этот процесс практически начинается при температуре 5...10 °С, т. е. может протекать при комнатной температуре, тогда как поликонденсация в расплаве требует значительных затрат энергии.

Процесс межфазной поликонденсации протекает очень быстро. Скорость процесса в несколько раз превышает скорость смешения реагентов. Обычно реакция длится 10...15 мин. Такая кратковременность реакции предоставляет возможность оформления процесса поликонденсации по непрерывной технологии.

Для межфазного способа проведения процессов поликонденсации присущи многочисленные трудности. Так, для межфазной поликонденсации необходимо очень реакционноспособное сырье. Если в расплаве взаимодействует, например, адипиновая кислота с ди- и полифункциональными спиртами (при получении полиэфиров) или с диаминами (при получении полиамидов), то на границе раздела необходим дихлорангидрид адипиновой кислоты. Причем хлорангидриды низших дикарбо-

новых кислот особенно легко гидрализуются в воде, а потому они непригодны для межфазной поликонденсации. Правда, они имеют низкую температуру кипения, поэтому могут использоваться для поликонденсации на границе раздела «газ – жидкость». Для этого через раствор водорастворимого компонента пропускают пары хлорангидрида. Таким образом получают в промышленности поликарбонаты, действуя на диоксифенилалканы дихлорангидридом угольной кислоты – газообразным фосгеном.

Для получения дихлорангидридов дикарбоновых кислот необходимы дополнительные затраты, т.к. получают хлорангидриды дикарбоновых кислот путем взаимодействия пятихлористого фосфора –  $PCl_5$ , треххлористого фосфора  $PCl_3$  или хлористого тионила –  $SO_2Cl_2$ . Удобнее использовать  $SO_2Cl_2$ , т.к. образующийся дихлорангидрид легче всего очистить от выделяющегося побочного продукта – газообразного  $SO_2$ :



Технология получения дихлорангидридов, несмотря на кажущуюся простоту, осложняется процессами циклизации и окисления, поэтому выход целевых продуктов невелик. Совершенно очевидно, что стоимость исходного сырья, и, как следствие, стоимость образующихся в межфазном процессе полимеров, возрастают. Ухудшаются и условия труда на производстве, т.к. более реакционные дихлорангидриды и более токсичные в сравнении с дикарбоновыми кислотами.

Межфазные процессы поликонденсации проводят при невысоких концентрациях исходных веществ, поэтому требуется большое количество растворителя и последующие затраты на его регенерацию.

На процесс неравновесной межфазной поликонденсации влияет много факторов:

- природа растворителя;
- концентрация реагирующих веществ;
- природа вещества, связывающего выделяющийся побочный продукт –  $HCl$  (природа акцептора хлористого водорода);
- чистота исходных веществ;
- температура;
- скорость перемешивания;
- природа и количество эмульгаторов.

На выход полимера и его молекулярную массу оказывает влияние природа растворителя. Точных теоретических предпосылок для выбора растворителя нет. Из опытных данных известно, что хорошими растворителями для алифатических соединений являются хлорированные углеводороды. В случае же получения ароматических полиэфиров полимеры с лучшими выходами получаются в ароматических углеводородах. В одних случаях полимер получается с большей молекулярной массой, если он растворяется в органическом растворителе. В других случаях выбранный органический растворитель должен растворять низкомолекулярные промежуточные фракции полимера и одновременно осаждать конечные продукты реакции.

Известно, что строгое эквимолярное соотношение количества исходных веществ необязательно. В отношении же концентраций реагирующих веществ установлено, что полимеры с хорошими свойствами получаются, если молярная концентрация веществ будет от 0,1 М до 0,03 М.

В процессе межфазной поликонденсации выделяется хлористый водород, который необходимо связывать. Такими акцепторными веществами могут служить неорганические основания: NaOH, KOH, Ba(OH)<sub>2</sub> или Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, а также органические основания: пиридин, хинолин, триэтиламин. Из акцепторов HCl наилучшие результаты при получении полиамидов достигаются при внесении триэтиламина. Количество неорганического основания может быть взято в 2...3 раза больше, чем количество исходного диола, диамина и т.д.

Практическим опытом установлено, что чистота веществ, как и в случае поликонденсации в расплаве, влияет на выход и молекулярную массу полимеров.

Реакция неравновесной поликонденсации проходит при небольшой температуре. С увеличением температуры молекулярный вес полимера уменьшается. Это объясняется тем, что с повышением температуры растет гидролиз хлорпроизводных продуктов под действием воды.

Поверхность соприкосновения мономеров имеет большое значение, т.к. межфазная поликонденсация носит диффузионный характер и увеличение поверхности раздела фаз должно приводить к увеличению выхода полимера. Увеличение поверхности раздела фаз может быть достигнуто разными приемами, например, путем интенсивного перемешивания. Экспериментально это подтверждается: так, при скорости перемешивания 7500 об/мин выход полимера 49 %, а его молекулярный вес равен 18000; при снижении скорости перемешивания до 1080 об/мин выход полимера снижается до 33 %, а молекулярный вес – до 12000. Для интенсификации перемешивания в межфазных процессах

рекомендуются быстроходные мешалки специальной конструкции. Кроме интенсивного перемешивания, увеличение поверхности раздела двух фаз может быть достигнуто введением эмульгаторов. В качестве эмульгаторов могут быть использованы вещества нейтрального и щелочного характера, смешивающиеся с водой и органическими растворителями. Практическое применение нашла натриевая соль сульфолауриловой кислоты в случае получения полиамидов, а в случае получения полиэфиров хорошо зарекомендовал себя в качестве эмульгатора некаль (дибутилнафталинсульфонокислый натрий).

### **3. Метод полимераналогичных превращений**

Разнообразные химические превращения высокомолекулярных соединений позволяют значительно модифицировать их свойства, расширять области применения и синтезировать новые классы полимеров, получение которых обычными методами полимеризация или поликонденсации либо невозможно, либо оказывается сложнее, чем химическое превращение готового полимера.

В принципе нет различия между химическими реакциями низкомолекулярных веществ и высокомолекулярных соединений, но в характере течения реакций полимеров имеется определенное своеобразие, связанное с большими размерами макромолекул. В химии высокомолекулярных соединений различают два типа реакций.

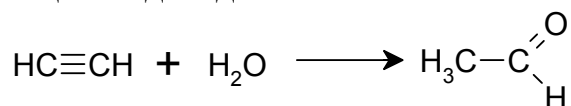
1. Реакции звеньев полимерной цепи, в которых каждое звено макромолекулы выступает как самостоятельная реакционноспособная группа. При таких превращениях меняется химическая природа звеньев без заметного изменения степени полимеризации макромолекулы. Такие превращения называются полимераналогичными, а получаемые полимеры – полимераналогами.

2. Реакции, в которых утрачивается реакционная самостоятельность отдельных звеньев полимерной цепи, и вся макромолекула выступает как единая реагирующая группа. Такие превращения не связаны с существенным изменением химического состава полимера, но всегда приводят к изменению степени полимеризации, а иногда и к превращению линейного полимера в разветвленный и сетчатый. Этот тип химических превращений полимеров называется макромолекулярными реакциями.

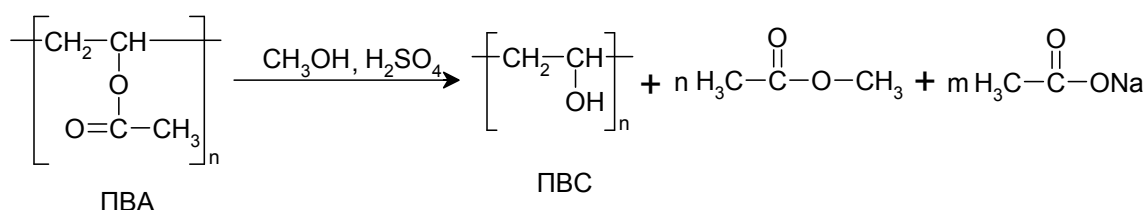
Многие, ценные по свойствам, высокомолекулярные соединения не могут быть получены непосредственно из мономеров при помощи реакций полимеризации или поликонденсации.

Например, такой ценный полимер, как поливиниловый спирт, невозможно синтезировать полимеризацией винилового спирта, поскольку

ку последний в устойчивом состоянии не существует и при попытке его получения виниловый спирт сразу изомеризуется в уксусный альдегид. При попытке получить виниловый спирт гидратацией ацетилена, образуется ацетальдегид

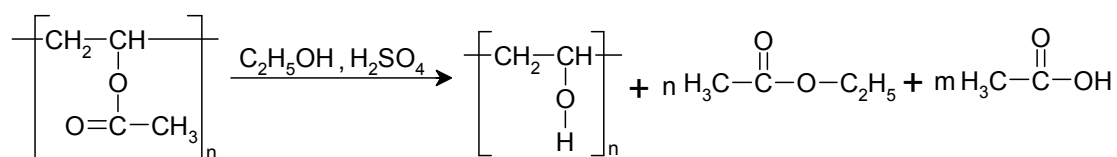


Поэтому поливиниловый спирт (ПВС) в промышленности получают омылением поливинилацетата (ПВА) в среде алифатических спиртов в присутствии неорганических оснований или кислот. Гидроксильные ионы оснований и водородные ионы кислот оказывают каталитическое влияние на омыление. Наибольшее распространение получило щелочное омыление поливинилацетата в безводном спирте (каталитический алкоголиз поливинилацетата), которое можно представить схемой:

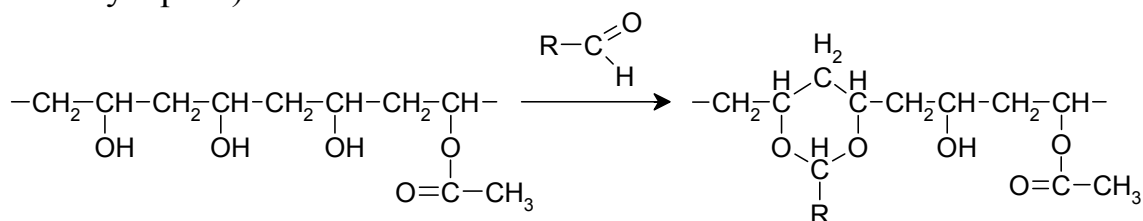


В этом случае щелочь участвует в реакции не только как катализатор, но и как реагент.

Кислотное омыление поливинилацетата обычно проводят в среде этанола. В отличие от щелочного омыления в данной реакции минеральная кислота является только катализатором. Процесс можно представить схемой:



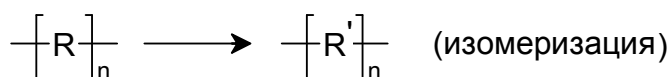
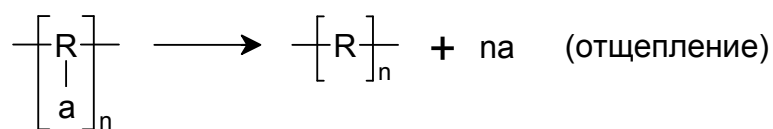
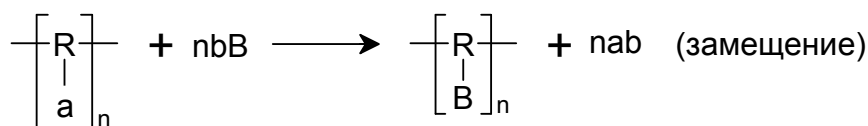
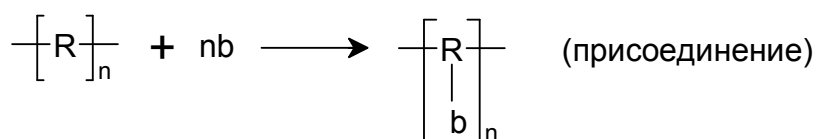
Большое техническое значение имеют также поливинилацетали, которые получают методом полимераналогичных превращений – конденсацией поливинилового спирта с карбонильными соединениями, главным образом с альдегидами (формальдегидом – поливинилформаль, с ацетальдегидом – поливинилэтаналь, с масляным альдегидом – поливинилбутираль):



При ацеталировании поливинилового спирта часть гидроксильных групп (15...20 %) не вступает в реакцию, следовательно, степень ацеталирования ПВС составляет не более 80...85 %. Поэтому поливинилацетаты, по существу, являются сополимерами, содержащими три (иногда и более) типа функциональных групп. Ведь при получении поливинилового спирта из поливинилацетата, в зависимости от условий проведения процесса, можно получить продукты с разной степенью омыления, а потому содержащие в полимерной цепи, наряду с гидроксильными группами, какое-то количество неомыленных ацетатных групп.

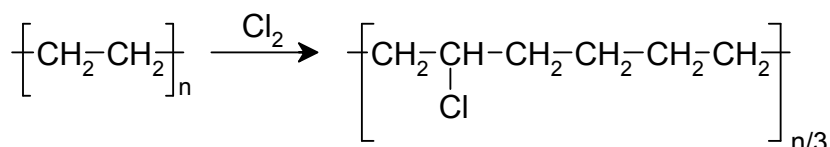
Широкое применение в промышленности нашли процессы полимераналогичных превращений для устранения тех или иных недостатков, присущих уже известным, выпускаемым в промышленном масштабе, синтетическим и природным полимерам. При химической модификации исходный полимер подвергается физическим и химическим воздействиям, в результате чего он превращается в новый полимер другого строения и с другими свойствами.

В зависимости от типа протекающей реакции различные полимераналогичные превращения можно представить следующими схемами:



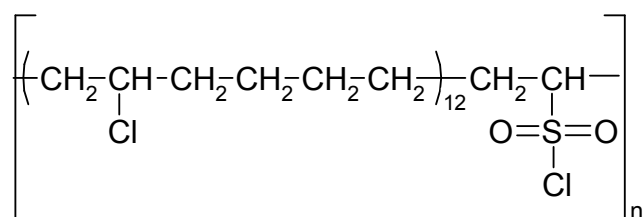
Широко используется замещение атомов водорода в полиэтилене, поливинилхлориде, других виниловых полимеров.

Полиэтилен довольно легко хлорируется газообразным хлором в растворе  $\text{CCl}_4$  при 45...55 °С или в водной суспензии при 50...75 °С в присутствии инициаторов радикального типа, например, динитрила азобисизомасляной кислоты



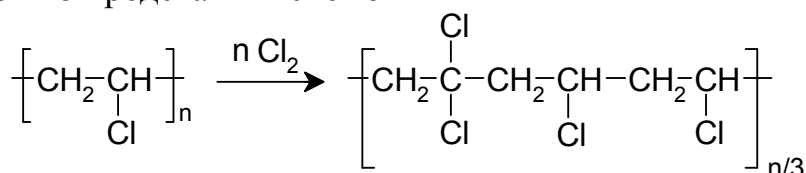
При содержании хлора в полимерной цепи полиэтилена 25...40 % полимер похож на пластифицированный поливинилхлорид и представляет собой каучукоподобный продукт. При содержании хлора выше 40 % полимер становится менее эластичным, возрастает его механическая прочность, повышается температура размягчения. При нагревании выше 190...200 °С происходит отщепление хлористого водорода с образованием в макромолекуле ненасыщенных связей, приводящих при дальнейшем нагревании к структурированию. Хлорированный полиэтилен используется в качестве электроизоляционного материала, в производстве искусственной кожи, пленочных и листовых материалов.

Сульфохлорированный полиэтилен получают одновременным действием на полимер газообразного хлора и диоксида серы по схеме, аналогичной схеме хлорирования. Сульфохлорированный полиэтилен содержит до 29 % хлора и 1,7 % серы. Его строение можно представить:



Сульфохлорированный полиэтилен каучукоподобен, способен вулканизоваться, после наполнения минеральными наполнителями – атмосферо-, озоностоек, износостоек, имеет хорошие диэлектрические свойства, малое водопоглощение.

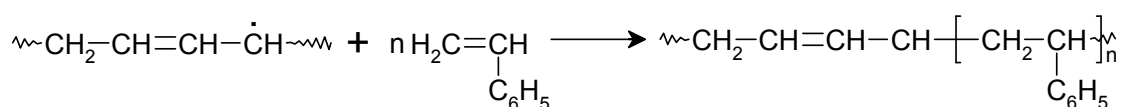
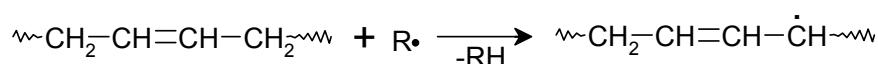
Полипропилен также легко сульфохлорируется. Хлорированием поливинилхлорида газообразным хлором в среде хлорбензола или тетрахлорэтана получают в промышленности хлорированный поливинилхлорид, известный как перхлорвинил. Перхлорвинил содержит около 65 % хлора (в исходном ПВХ содержание хлора 56,8 %) и его образование можно представить схемой



Хлорированный ПВХ выпускается в промышленности в виде твердого белого порошка или крошки кремового цвета. Он хорошо рас-

творяется во многих органических растворителях (в хлорбензоле, дихлорэтано, тетрачлорэтано, ацетоне) обладает высокой механической прочностью, хорошими диэлектрическими свойствами, влагостойкостью, универсальной химической стойкостью, прекрасными адгезионными свойствами. Основные области применения – производство клеев, лаков и эмалей, применяемых в качестве защитных покрытий для химической аппаратуры, для получения химически стойкого и негорючего синтетического волокна хлорин, обладающего лечебными свойствами, пригодного для производства транспортеров, канатов, рыболовных снастей, спецодежды, лечебного белья.

Гополимер стирола обладает многими техническими достоинствами, однако не лишен недостатков, среди которых – низкая теплопроводность, а также невысокая механическая прочность к ударным нагрузкам (хрупкость). Для устранения недостатков полистирол подвергают модификации путем сополимеризации стирола с разными непредельными мономерами, а также путем привитой и блоксополимеризации стирола с каучуком в присутствии органических пероксидных инициаторов. Наибольшее промышленное значение приобрели сополимеры стирола с бутадиеновым и бутадиенстирольным каучуком – ударопрочный полистирол (УПП). При сополимеризации образовавшийся при распаде инициатора (пероксида бензола) радикал реагирует с макромолекулой каучука. При этом происходит отрыв атома водорода в  $\alpha$ -положении к двойной связи макромолекулы и возникновение нового радикала в цепи каучука. По месту радикала происходит прививка стирола к каучуку:

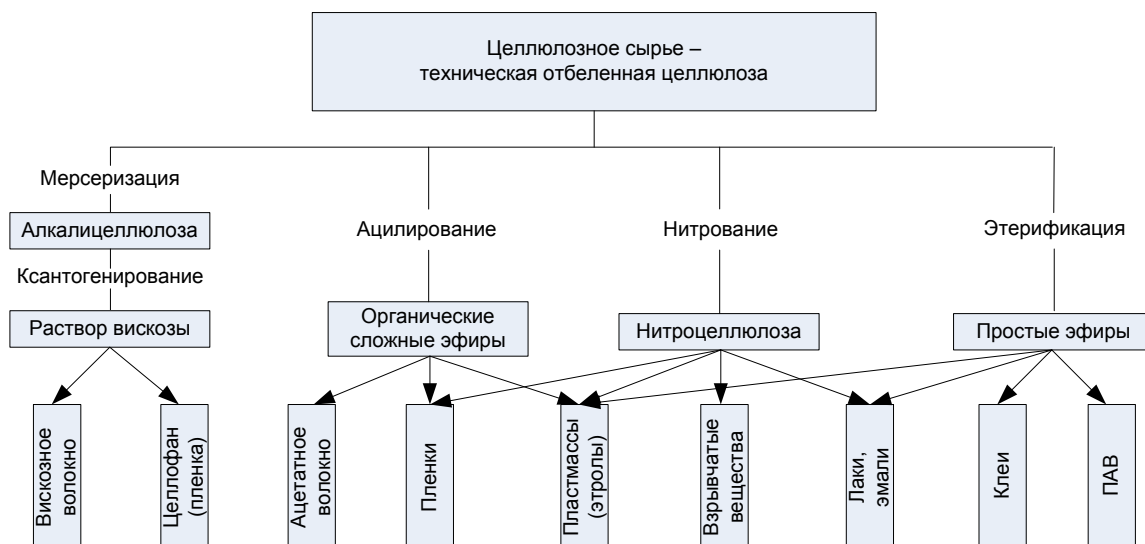


Продукт взаимодействия каучука со стиролом представляет собой смесь привитого сополимера, каучука, гель-фракции (14...20 % от количества привитого сополимера), полистирола. С повышением содержания каучука возрастает ударная прочность, снижается разрушающее напряжение при растяжении и изгибе, уменьшается твердость, теплоустойчивость и стойкость к старению. Поэтому УПП чаще всего содержит не более 10 % каучука.

Широкое применение нашли процессы полимераналогичных превращений природного полимера – целлюлозы. Для устранения присущих целлюлозе недостатков и расширения возможностей практического

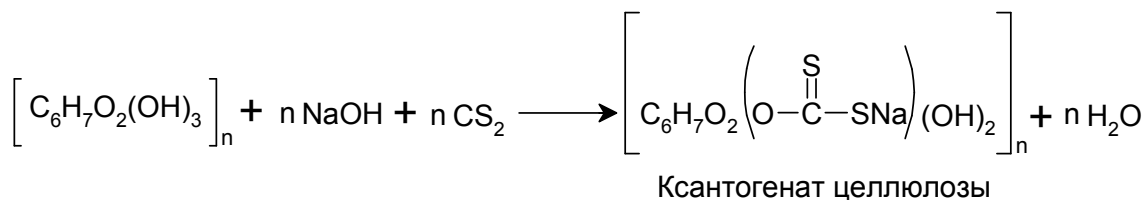


применения этого многотоннажного природного полимера приводят различные химические превращения при участии гидроксильных групп в структуре элементарного звена целлюлозных макромолекул. В результате таких превращений полимер приобретает способность растворяться, размягчаться при нагревании, становится возможной переработка полимера в различные полимерные материалы. Основные направления химических превращений целлюлозы представлены таким образом:

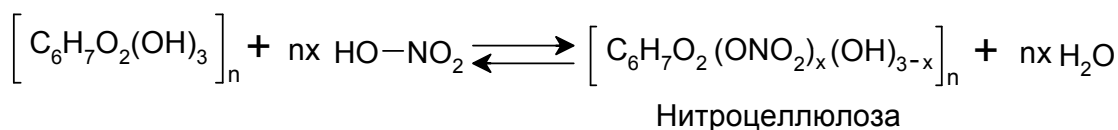


Примеры процессов химической модификации целлюлозы.

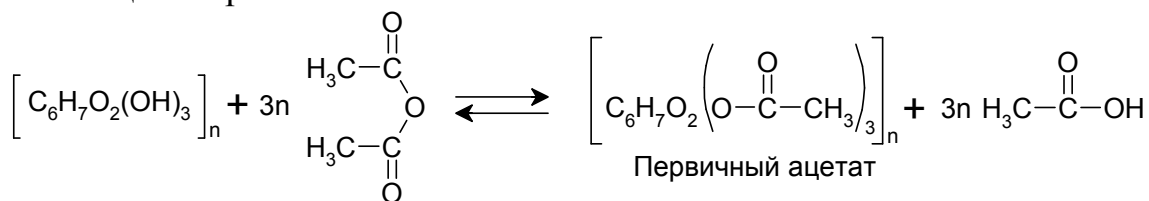
Ксантогенирование:



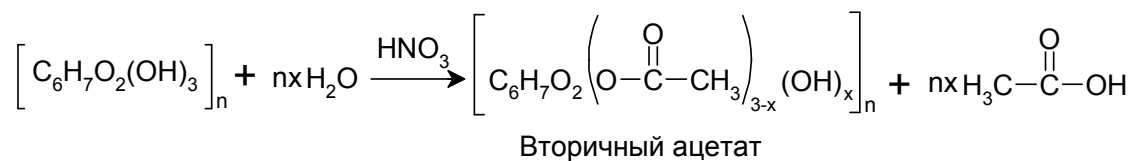
Нитрование:



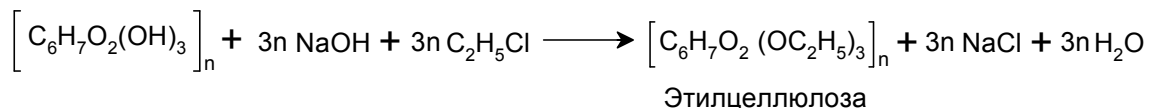
Ацетилирование:



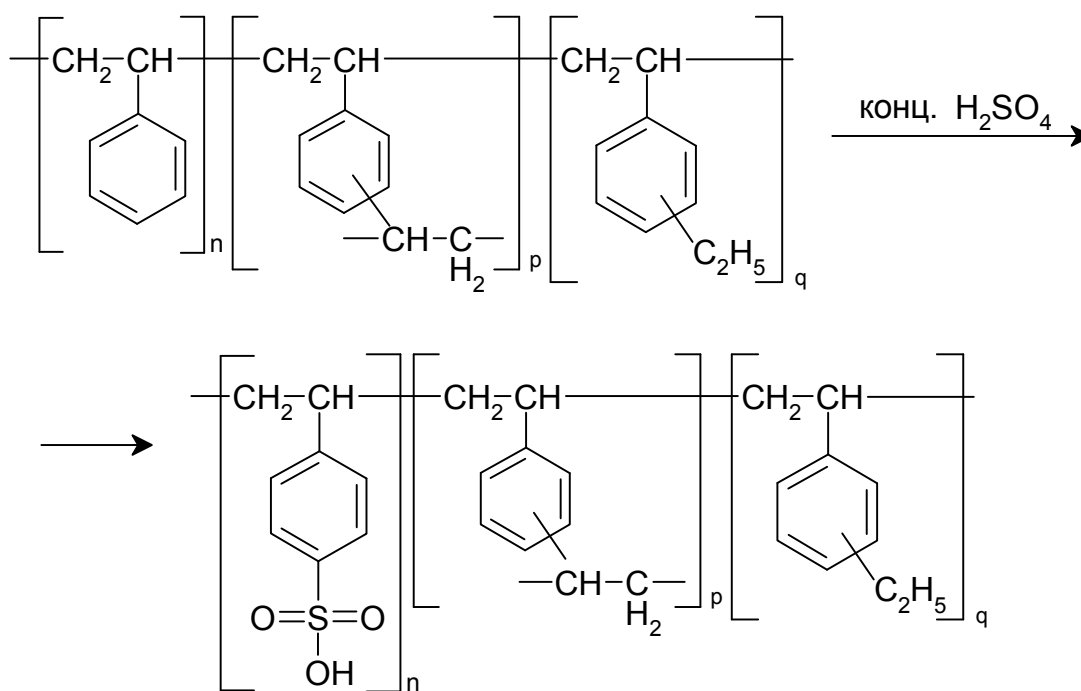
Гидролиз триацетилцеллюлозы:



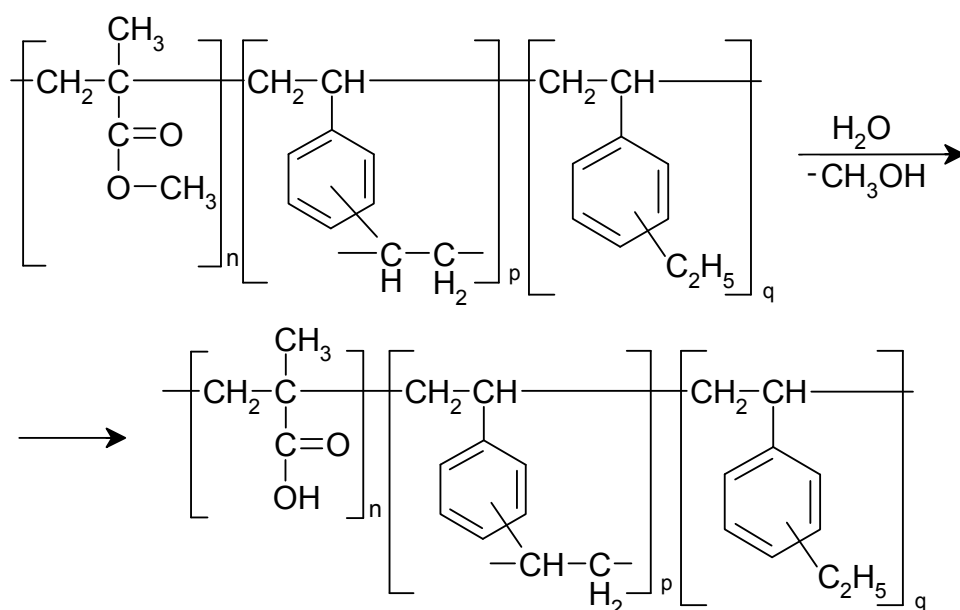
Этилирование:



Методом полимераналогичных превращений возможно целевое получение полимеров с заданным комплексом свойств, например, с целью получения полимеров, обладающих ионообменными свойствами. Например, сульфированием сополимера стирола с дивинилбензолом концентрированной серной кислотой или олеумом получают сильно-кислотный катионит КУ-2:



Омылением 25 %-м раствором едкого натра при температуре 175...190 °С и давлении 1,96...2,94 МПа сополимера метилметакрилата с дивинилбензолом получают в промышленности слабокислотный макропористый катионит КБ-4П:



Приведенные выше примеры промышленнозначимых процессов полимераналогичных превращений ни в коей мере не претендуют на полноту охвата способов химических превращений полимеров. Однако даже эти примеры показывают, что высокополимерные соединения ведут себя по отношению к химическим реагентам в большинстве случаев так же, как соответствующие низкомолекулярные соединения. Например, как следует из вышеприведенных примеров, полимеры способны хлорироваться, сульфохлорироваться. Закономерности замещения атомов водорода в макромолекулах полимеров аналогичны закономерностям, справедливым для аналогичных мономерных соединений.

Полимеры, макромолекулы которых содержат ароматические ядра, вступают в реакции, характерные для низкомолекулярных соединений, а именно: в реакции сульфирования, нитрования, восстановления, диазотирования, азосочетания. Широко известны реакции функциональных групп поливинилового спирта, целлюлозы, крахмала, в результате которых получают имеющие большое практическое значение полимеры и полимерные материалы.

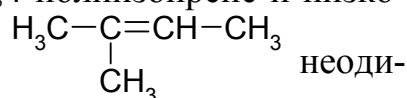
Наряду со сходством полимераналогичных превращений с реакциями низкомолекулярных соединений, между ними имеются существенные различия:

- функциональные группы высокомолекулярных соединений характеризуются пониженной активностью;
- реакции высокомолекулярных соединений в большинстве случаев протекают в гетерогенной среде;

- при наличии в полимере большого количества функциональных групп почти всегда часть их не вступает в реакцию (например, при хлорировании, ацеталировании и т.д.);
- в продуктах реакции низкомолекулярных соединений можно отделить образовавшееся вещество от непрореагировавших компонентов, тогда как прореагировавшее звено полимера (структурная единица) неотделимо от непрореагировавших звеньев. Следовательно, в результате химической реакции образуется сополимер, состоящий из структурных единиц исходного полимера и продукта его превращения;
- в большинстве случаев проявляются особенности реакционной способности макромолекул, связанные с конфигурационными, конформационными, надмолекулярными структурными характеристиками, отличающими их от малых молекул.

Причины изменения реакционной способности функциональных групп в полимерных цепях можно разделить на несколько типов.

Эффект цепи, связанный просто с наличием цепочки однотипных звеньев, а не отдельных малых молекул того же строения. Например, реакционные способности двойных связей в 1,4-полиизопрене и низкомолекулярном аналоге его звена – изопентене



наковы. В полимере за счет чисто электронного взаимодействия вдоль цепи происходит заметная делокализация  $\pi$ -электронов, и активность двойной связи по отношению к электрофильным реагентам падает. Кроме того, существенное влияние на скорость реакции звеньев цепи оказывает гибкость макромолекул. При высокой гибкости цепей подвижность звеньев и функциональных групп макромолекулы в растворе приближается к подвижности малых молекул. В случае жестких цепей снижается частота столкновений реагирующих групп и скорость диффузии в вязкой среде может оказаться лимитирующей стадией реакции.

Конформационные эффекты, связанные с влиянием соседних групп одинаковой или различной пространственной и химической природы. При отсутствии влияния соседних звеньев на активность реагирующей группы все константы скоростей равны, и степень превращения линейно возрастает со временем.

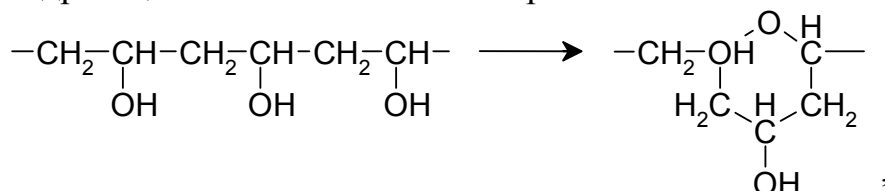
Конформационные эффекты, обусловленные изменением формы макромолекул в растворе в различных растворителях или в ходе реакции. Важно, чтобы растворитель был хорошим не только для исходного, но и для конечного полимера, в противном случае по мере увеличения степени превращения макромолекулы-клубки будут сжиматься, ско-

рость реакции падать и 100%-й степени превращения достичь не удастся.

Даже в разбавленных растворах полимеры имеют тенденцию к структурообразованию, и агрегация макромолекул может привести к различию в структуре полученных продуктов реакции. Например, при хлорировании полиэтилена в растворе (концентрация 0,1 %) при 115 °С заметная ассоциация макромолекул приводит к одновременному образованию двух типов продуктов реакции – сильнохлорированных (15...30 % хлора), полученных из макромолекул с поверхности ассоциатов, и слабохлорированных (3...8 % хлора), полученных из внутренних молекул ассоциатов. При 130 °С ассоциаты распадаются и в продукте реакции хлор равномерно распределяется между макромолекулами. Надмолекулярная организация оказывает еще большее влияние на процессы, проводимые в массе полимера. Например, реакции в ориентированных или в деформированных полимерах протекают совершенно иначе, чем в изотропных.

Достичь 100%-й степени превращения в процессах полимераналогичных превращений удастся лишь в исключительных случаях, поэтому модифицированные полимеры практически всегда представляют собой сополимеры. Например, при получении поливинилового спирта из поливинилацетата продукт содержит обычно 1,5...2 % звеньев винилацетата, а его фракционирование приводит к выделению фракции с различным содержанием ацетатных групп. Если процесс полимераналогичного превращения протекает без заметного самоускорения или самоингибирования, химические реакции в цепях полимеров носят статистический характер, а распределение прореагировавших и исходных звеньев по макромолекулам оказывается случайным при любой степени превращения.

Поскольку в большинстве полимераналогичных превращений каждое звено полимерной цепи выступает как самостоятельная реагирующая единица, и в то же время как одна молекула реагирует пара соседних звеньев, а иногда и группа из трех соседних звеньев, например, при дегидратации поливинилового спирта:



предельно достижимая степень превращения еще ниже из-за побочных реакций при участии тех же функциональных групп (циклизация, изомеризация, структурирование, деструкция и др.).

Исходя из вышеперечисленных особенностей поведения полимеров при полимераналогичных превращениях для достижения необходимой степени модификации и повышения эффективности процесса используют различные технологические приемы.

Реакции в гомогенной системе протекают более полно и в меньшей степени сопровождаются деструктивными процессами, разрушающими полимер. Поэтому повышению эффективности полимераналогичного превращения способствует предварительное растворение исходного полимера, использование для проведения химической реакции высокоактивных реагентов, причем реагенты, как правило, берутся в избытке.

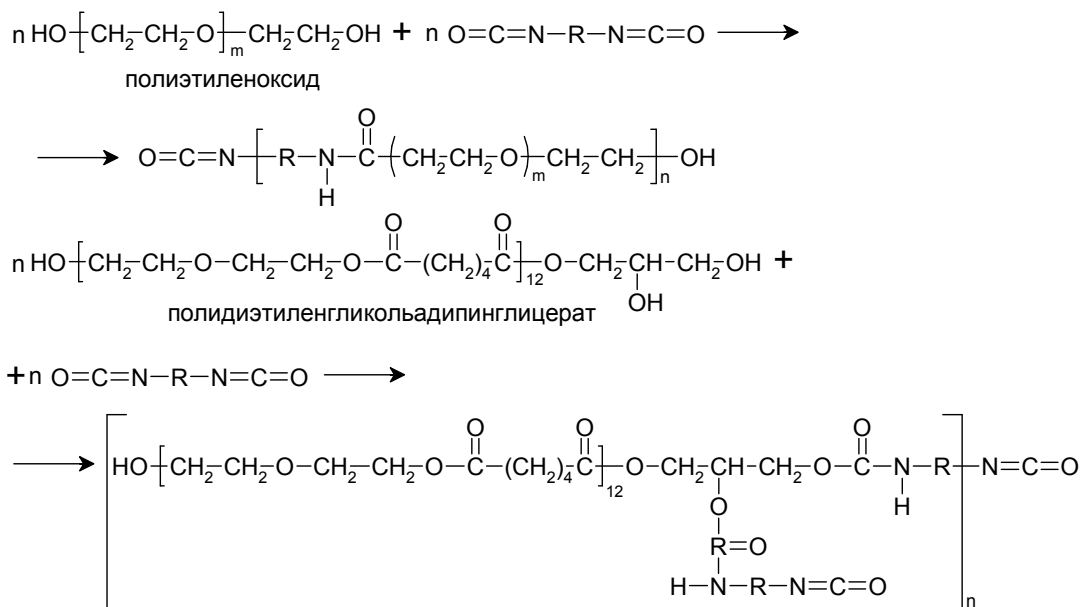
Например, на 1 основной моль (количество вещества в граммах, эквивалентное молекулярной массе элементарного звена полимера) сополимера стирола с дивинилбензолом расходуется 3,3 моль монохлордиметилового эфира, который одновременно является хлорметилирующим реагентом и средой. При ацетилировании целлюлозы уксусный ангидрид более предпочтителен, нежели уксусная кислота, а при получении сульфокатионита КУ-2 сульфуруют сополимер стирола с дивинилбензолом концентрированной серной кислотой, взятой в избытке с растворенным в ней олеумом.

Реакции в гетерогенной системе протекают не столь быстро как в растворе, и поэтому требуется более продолжительное время для их завершения. Для ускорения процесса и повышения глубины превращения необходима активация исходного полимера. Это может достигаться его предварительным набуханием, увеличением скорости диффузии реагентов к твердому полимеру за счет увеличения поверхности контакта (получают пористые сополимеры). В гетерогенной системе проводят реакции в нерастворимых полимерах (целлюлоза) или трехмерных полимерах (сшитые сополимеры стирола).

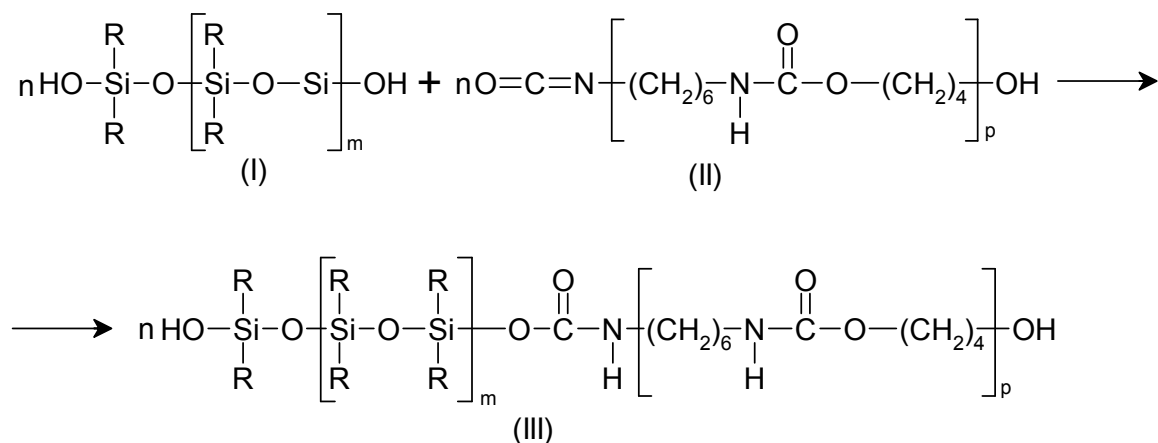
Важно уметь регулировать глубину химических превращений полимеров, причем не всегда необходимо стремиться к полному превращению. Так, полное нитрование целлюлозы с образованием тринитрата в силу чрезвычайной взрывоопасности последнего, нецелесообразно. Варьируя содержание воды в нитрующей смеси, получают нитраты целлюлозы, содержащие 12,5...13,6 % азота (пироксилин, предназначенный для взрывчатых веществ) и нитраты целлюлозы, содержащие 10...12,5 % азота (коллоксилин, применяющийся в качестве связующего в производстве целлулоида, этрола, пленок, лаков).

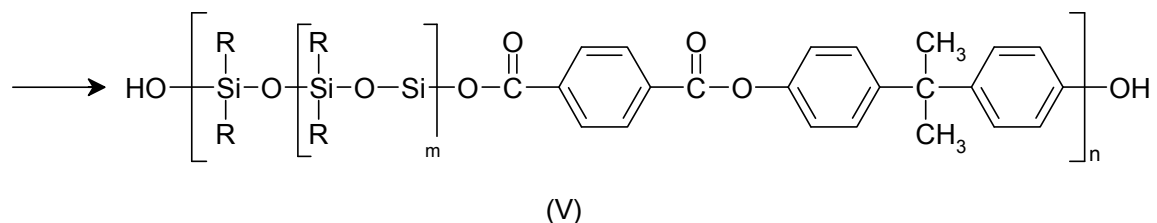
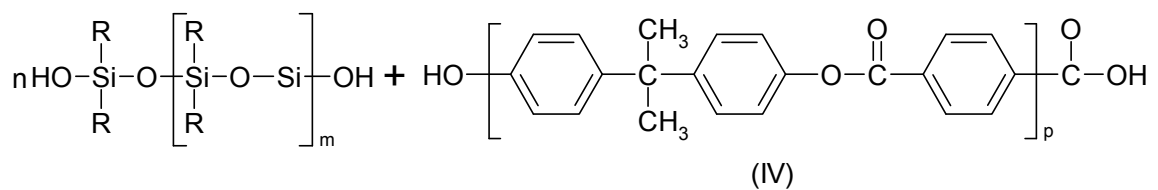
Следовательно, химическая модификация полимеров является одним из важнейших путей получения полимеров с заданным комплексом свойств, а также направленного изменения свойств полимеров, выпус-

каемых в промышленности, с целью придания им новых ценных технических качеств. Большие возможности метода полимераналогичных превращений позволяют расширять ассортимент новых перспективных полимерных материалов, сочетающих ценные технические свойства с полезными свойствами ранее известных полимеров. Уже давно востребованы в технике и в быту пенопласты из полиэфируретанов, полученных при взаимодействии простых и сложных полиэфиров с диизоцианатами, например:



Перспективны продукты взаимодействия линейных полиорганосилоксанов с концевыми гидроксильными группами (I) с ароматическими сложными полиэфирами (IV) с образованием силаров (V), а также с полиуретанами (II) с образованием силуров (III):





Технологию получения последних материалов еще предстоит отработать. В итоге возможности метода полимераналогичных превращений существенно расширятся.

Процессы полимераналогичных превращений настолько разнообразны, что предложить единый способ для их практической реализации не представляется возможным. Выбор условий определяется, прежде всего, целевым назначением получаемого полимера, а также свойствами исходных полимерных объектов. Это позволит сориентироваться в выборе необходимых реагентов и условий для проведения процесса.



## Заключение

Данная работа ни в коей мере не претендует на полноту изложения информации, посвященной процессам получения полимеров. Любой из приведенных здесь методов получения полимеров гораздо сложнее и, в зависимости от условий их реализации, может быть обременен различными побочными реакциями. Это и процессы окисления, и процессы деструктивного характера, процессы структурирования, процессы циклизации, наконец. При поликонденсации алкил-(арил)-силанов не всегда процесс протекает так, как это описывается общепринятой схемой поликонденсации, и наряду с линейными полиорганосилоксанами образуются олигомерные продукты циклического характера.

Наличие до 14...20 % гель-фракции, полистирола, исходного каучука в составе ударопрочного полистирола, полученного привитой сополимеризацией стирола с бутадиенстирольным каучуком, указывает на параллельное протекание с основной реакцией также реакций гомополимеризации стирола и структурирования.

Проблема выбора эффективного метода для получения полимера одинаково актуальна как для инженера-исследователя, занимающегося созданием новых полимеров или устранением недостатков уже известных полимеров, так и для инженера, занимающегося проектированием промышленных установок получения полимеров. Важно знание возможностей каждого метода получения полимера инженеру-технологу для грамотного управления процессом в целом и его отдельными стадиями. Знание возможностей каждого из методов при получении полимеров, влияние способа проведения процесса на свойства полимера поможет потребителям полимеров сориентироваться какой полимер заложить в состав того или иного полимерного материала, для каких целей станет возможным использование полученных при этом полимерных материалов и изделий.

Материал, изложенный в данном учебно-методическом пособии, поможет в выборе метода получения полимера, в выборе рационального способа проведения выбранного метода на практике студентам, аспирантам, магистрантам, а также производственникам, связанным с получением и применением полимеров.

## Библиографический список

1. Соколов Л. Б. Основы синтеза полимеров методом поликонденсации. – М.: Химия, 1979. – 264 с.
2. Барштейн Р. С., Сорокина И. А. Каталитическая поликонденсация. – М.: Химия, 1988. – 288 с.
3. Брацыхин Е. А., Шульгина Э. С. Технология пластических масс. – Л.: Химия, 1982. – 328 с.
4. Морган П. У. Поликонденсационные процессы синтеза полимеров. – Л.: Химия, 1970. – 448 с.
5. Технология пластических масс. / под ред. В. В. Коршака. Изд. 3-е, перераб. и доп. – М.: Химия, 1985. – 560 с.
6. Кирпичников П. А., Аверко-Антонович А. А., Аверко-Антонович Ю. О. Химия и технология синтетических каучуков: учебник для вузов. – Л.: Химия, 1987. – 480 с.
7. Башкатов Т. В., Жигалин Я. Л. Технология синтетических каучуков. – Л.: Химия, 1987. – 360 с.
8. Николаев А. Ф. Технология пластических масс. – Л.: Химия, 1977. – 368 с.

## Оглавление

Предисловие.....	3
1. Получение полимеров по реакциям полимеризации .....	4
1.1. Основные закономерности процессов полимеризации .....	4
1.2. Радикальная полимеризация .....	11
1.2.1. Способы инициирования радикальной полимеризации.....	13
1.2.2. Кинетика радикальной полимеризации .....	22
1.2.3. Передача цепи.....	25
1.3. Ионная полимеризация .....	26
1.3.1. Общие закономерности ионной полимеризации.....	26
1.3.2. Катионная полимеризация.....	29
1.3.3. Анионная полимеризация.....	33
Ионно-координационная полимеризация .....	37
1.4. Полимеризация циклических соединений .....	41
1.5. Сополимеризация .....	49
1.5.1. Общие закономерности сополимеризации .....	49
1.5.2. Методы определения констант сополимеризации .....	53
1.5.3. Свойства сополимеров .....	61
1.6. Технические способы проведения процессов полимеризации.....	64
1.6.1. Способы очистки мономеров .....	64
1.6.2. Способы проведения полимеризации.....	67
2. Получение полимеров по реакциям поликонденсации .....	83
2.1. Особенности механизма, кинетики и термодинамики поликонденсационных процессов .....	89
2.1.1. Особенности механизма .....	89
2.1.2. Кинетика поликонденсации .....	97
2.1.3. Термодинамика поликонденсации.....	101
2.1.4. Влияние различных факторов на процесс равновесной поликонденсации.....	104
2.2. Технические способы проведения процессов поликонденсации .....	109
2.2.1. Поликонденсация в расплаве .....	109
2.2.2. Поликонденсация в среде органического растворителя.....	110
2.2.3. Эмульсионная поликонденсация .....	111
2.2.4. Межфазная поликонденсация .....	112
3. Метод полимераналогичных превращений .....	116
Заключение .....	129
Библиографический список.....	130

*Н.М. Ровкина*  
*А.А. Ляпков*

**Лабораторный практикум  
по химии и технологии полимеров**  
**Часть 1. Основные методы получения  
полимеров**

Научный редактор **проф., докт. хим. наук В.М. Сутягин**  
Редактор **Р. Д. Игнатова**

Подписано к печати 19.03.2007. Формат 60x84/16. Бумага «Классика».


Печать RISO. Усл.печ.л. 7,91. Уч.-изд.л. 7,16.

Заказ . Тираж 100 экз.



Томский политехнический университет  
Система менеджмента качества  
Томского политехнического университета сертифицирована  
NATIONAL QUALITY ASSURANCE по стандарту ISO 9001:2000



Издательство  ТПУ. 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30.