

Тема: Сополимеризация

Сополимеризация

Определение

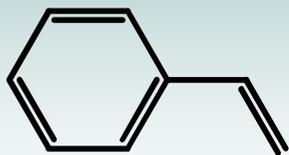
Сополимеризация – полимеризация, в которой принимают участия два или более различных мономера.

Часто сополимеризацией называют полимеризацию с участием двух мономеров, для случая трех мономеров предложено название **терполимеризация**.



Сополимеризация

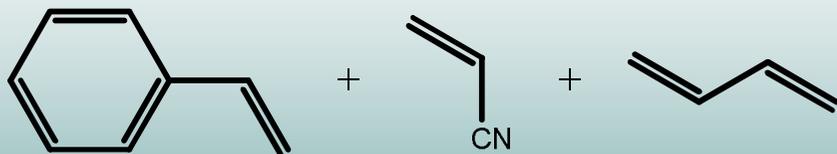
Технологическое значение сополимеризации



хрупкий, низкая ударная прочность,
малая устойчивость к растворителям



высокая химическая устойчивость,
высокая теплостойкость



высокая ударная прочность, высокая
химическая устойчивость

Сополимеризация

Технологическое значение сополимеризации

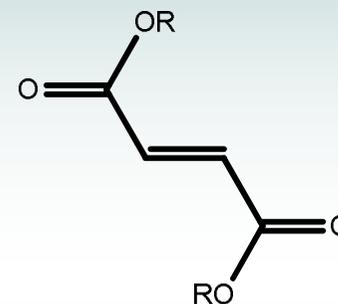
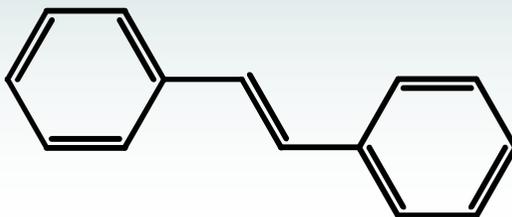
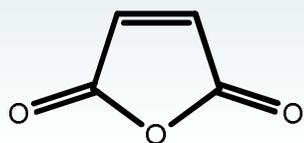


Сополимеризация

Технологическое значение сополимеризации



Сополимеризация



Способность к гомополимеризации \neq способность к сополимеризации

Сополимеризация

Кинетика сополимеризации



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

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

M_1^* и M_2^* – активные макрочастицы, с первым и вторым мономерами на конце соответственно.

$d[M_1]$ – изменение концентрации мономера в ходе реакции.

Сополимеризация

Кинетика сополимеризации

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

k_{11} – константа скорости взаимодействия первого мономера с M_1^* (т.н. *гоморост*)

k_{12} – константа скорости взаимодействия первого мономера с M_2^* (т.н. *перекрестный рост*)

Вводится допущение о стационарном состоянии (постоянстве концентраций активных центров двух типов). Это означает, что скорость превращения одной частицы в другую равны между собой:

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

Сополимеризация

Кинетика сополимеризации

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

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{\frac{k_{11}[M_1^*][M_1]}{k_{12}[M_1^*][M_2]} + 1}{\frac{k_{22}[M_2^*][M_2]}{k_{21}[M_2^*][M_1]} + 1} = \frac{[M_1] \frac{k_{11}}{k_{12}} [M_1] + [M_2]}{[M_2] \frac{k_{22}}{k_{21}} [M_2] + [M_1]}$$

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}}$$

$$r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}}$$

Параметр r (константа сополимеризации или относительная активность мономеров) характеризует отношение скорости присоединения активной частицей мономера того же типа к скорости присоединения мономера другого типа.

Сополимеризация

Кинетика сополимеризации

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1] r_1 [M_1] + [M_2]}{[M_2] r_2 [M_2] + [M_1]}$$

Уравнение состава сополимера

Уравнение состава можно переписать, используя мольные доли мономера в реакционной смеси и в структуре полимера

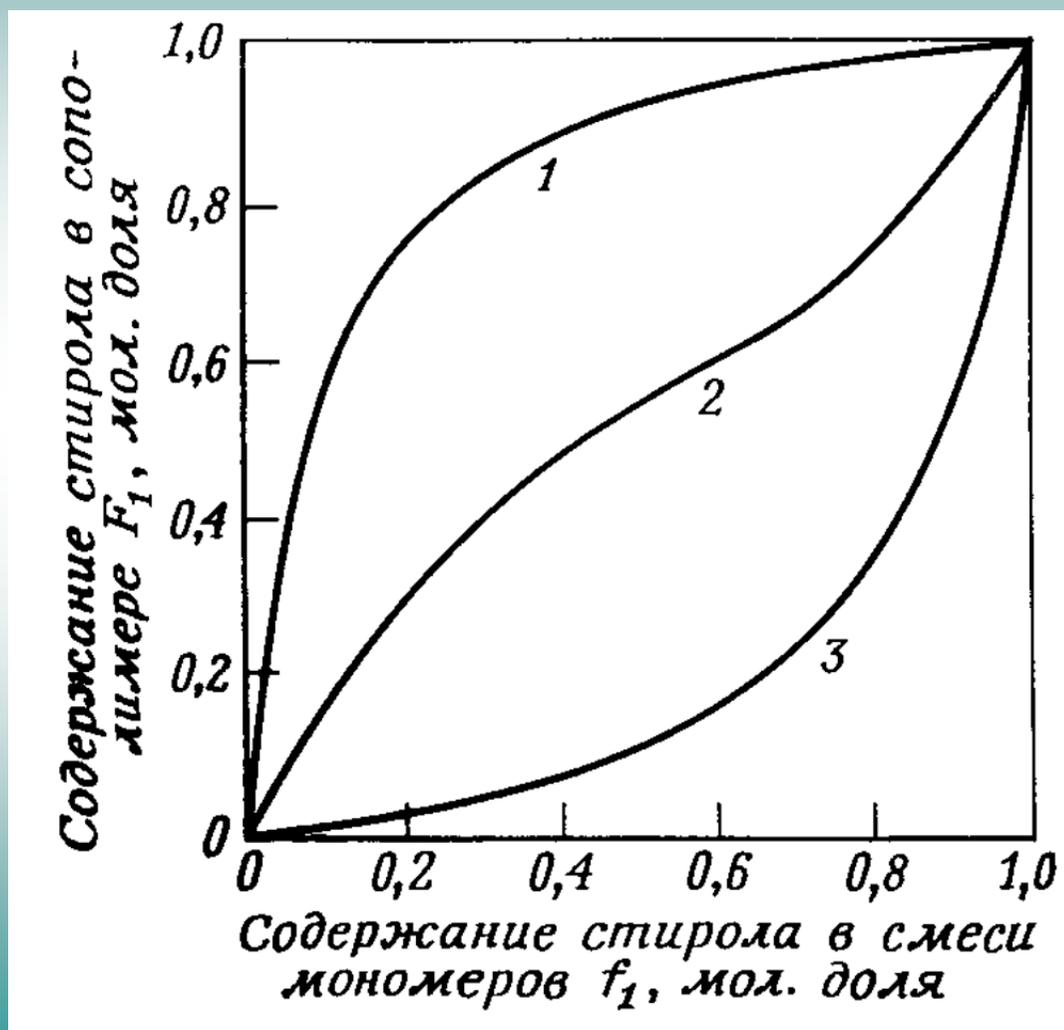
$$f_1 = 1 - f_2 = \frac{[M_1]}{[M_1] + [M_2]} \qquad F_1 = 1 - F_2 = \frac{d[M_1]}{d[M_1] + d[M_2]}$$

$$\frac{F_1}{F_2} = \frac{f_1 r_1 f_1 + f_2}{f_2 r_2 f_2 + f_1}$$

$$F_1 = \frac{f_1^2 r_1 + f_2 f_1}{f_2^2 r_2 + 2 f_1 f_2 + f_1^2 r_1} = \frac{f_1^2 r_1 + f_1 (1 - f_1)}{r_2 (1 - f_1)^2 + 2 f_1 (1 - f_1) + f_1^2 r_1}$$

Сополимеризация

Кинетика сополимеризации

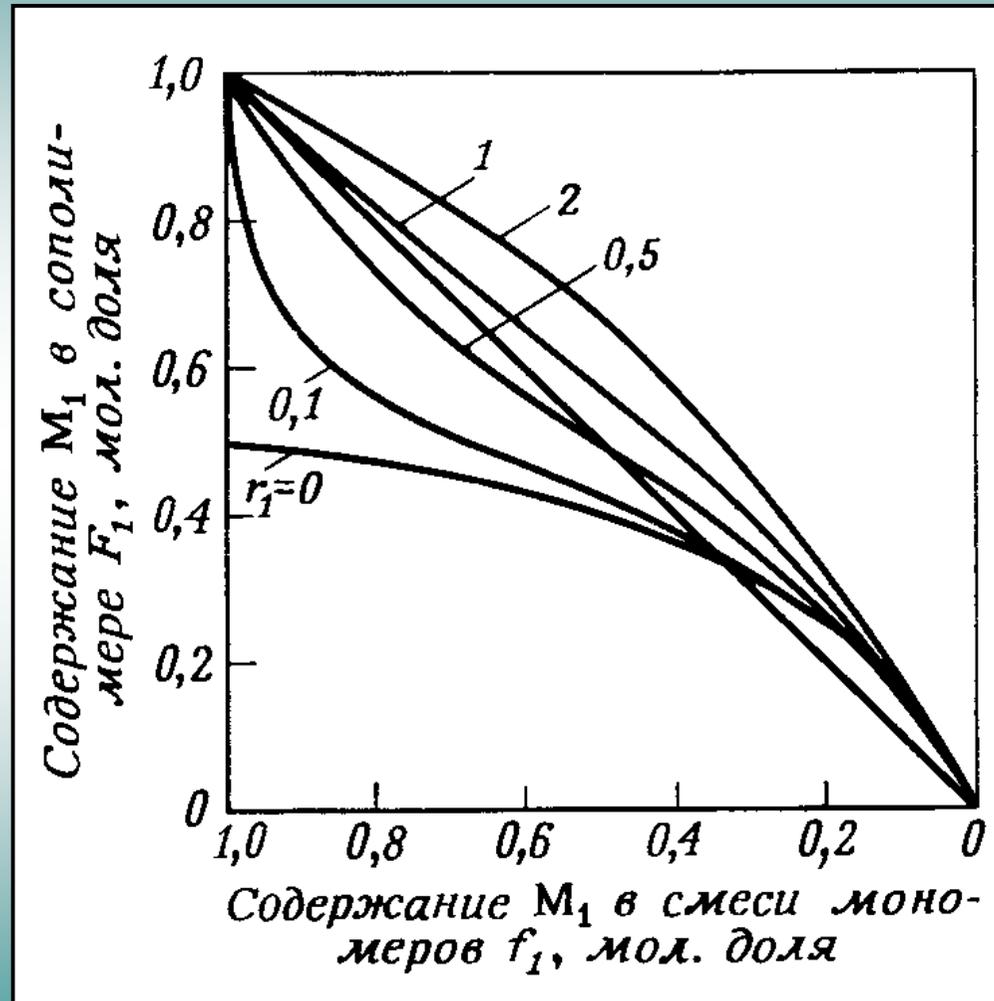


- 1 - катионная полимеризация
- 2 - радикальная полимеризация
- 3 - анионная полимеризация

Состав сополимера не зависит от констант скорости инициирования и обрыва, от конкретного выбора инициатора (при том же механизме), от наличия ингибиторов, от наличия агентов передачи цепи, а определяется значениями констант r_1 и r_2 .

Сополимеризация

Азеотропная сополимеризация

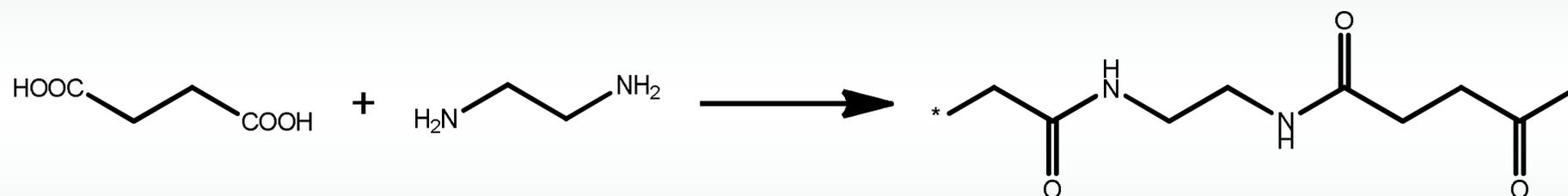


$$r_1 < 1, r_2 < 1$$

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]}$$

Сополимеризация

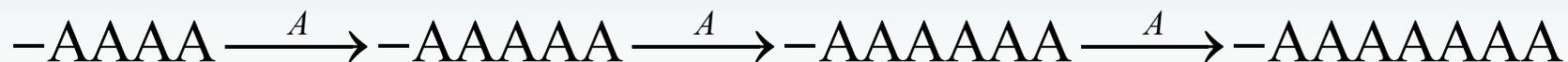
Типы сополимеризации



Сополимеризация

Типы сополимеризации

Блок-сополимеризация $r_1 > 1, r_2 > 1$



удалось прикрепиться мономеру В $-A \xrightarrow{B} -AB$



удалось прикрепиться мономеру А $-B \xrightarrow{A} -BA$



AAAAAAAAAAAAABBBBBBBBBB

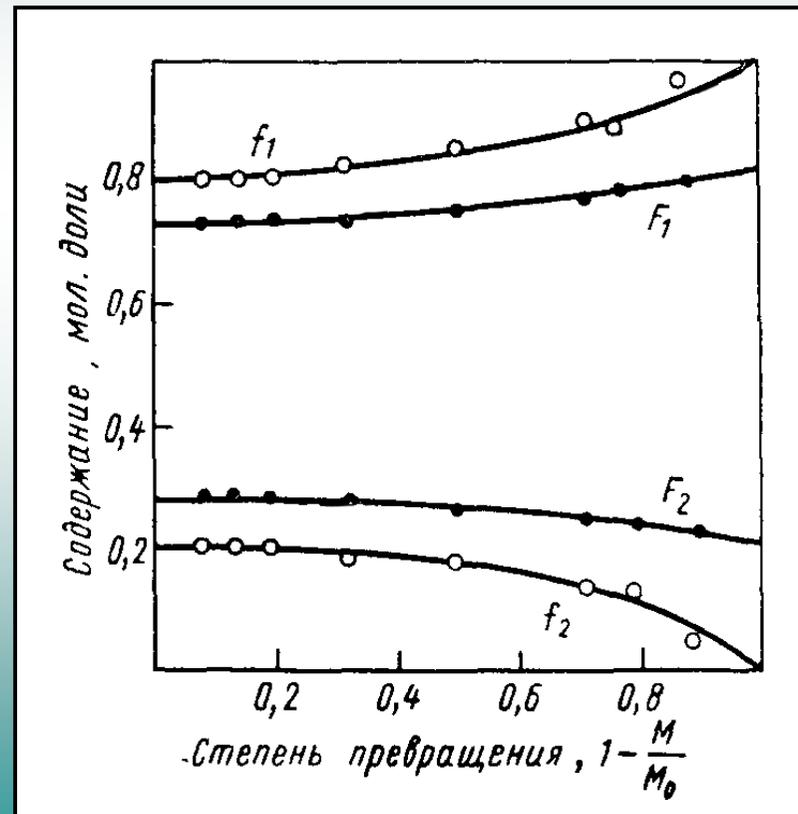
Сополимеризация

Типы сополимеризации

$$1 - \frac{M}{M_0} = 1 - \left[\frac{f_1}{(f_1)_0} \right]^\alpha \left[\frac{f_2}{(f_2)_0} \right]^\beta \left[\frac{(f_1)_0 - \delta}{f_1 - \delta} \right]^\gamma$$

$$\alpha = \frac{r_2}{1 - r_2}$$

$$\beta = \frac{r_1}{1 - r_1}$$



$$\gamma = \frac{1 - r_1 r_2}{(1 - r_1)(1 - r_2)}$$

$$\delta = \frac{1 - r_2}{2 - r_1 - r_2}$$

Радикальная сополимеризация

Эмпирическая оценка активности мономеров

Схема Алфрея-Прайса ($Q-e$ схема)

$$k_{12} = P_1 Q_2 e^{-e_1 e_2}$$

P характеризует активность радикала, Q характеризует активность мономера, e определяет полярность мономера и радикала.

$$r_1 = \frac{Q_1}{Q_2} \exp(-e_1 e_1 + e_1 e_2)$$

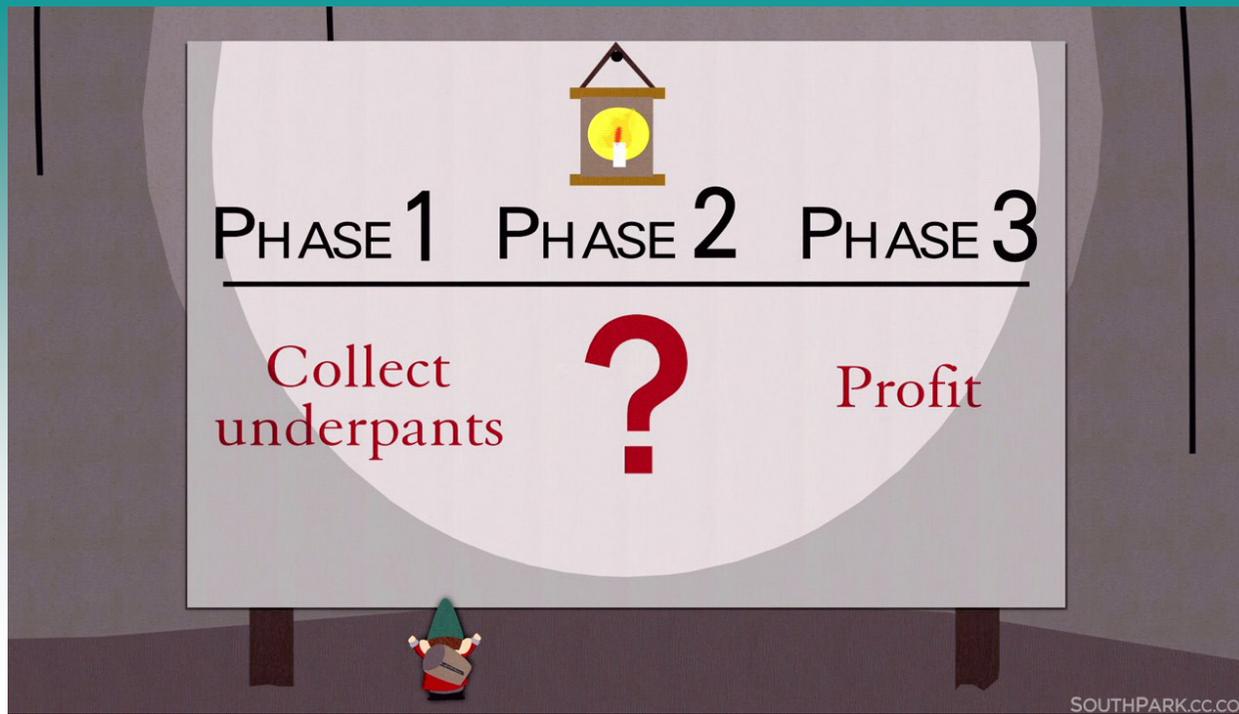
$$r_2 = \frac{Q_2}{Q_1} \exp(-e_2 e_2 + e_1 e_2)$$

Радикальная сополимеризация

Эмпирическая оценка активности мономеров

Схема Алфрея-Прайса ($Q-e$ схема)

Мономер	Q	e
<i>трет</i> -Бутилвиниловый эфир	0,15	-1,58
Этилвиниловый эфир	0,032	-1,17
Бутадиен	2,39	-1,05
Стирол	1,00	-0,80
Винилацетат	0,026	-0,22
Винилхлорид	0,044	0,20
Винилиденхлорид	0,22	0,36
Метилметакрилат	0,74	0,40
Метилакрилат	0,42	0,60
Метилвинилкетон	0,69	0,68
Акрилонитрил	0,60	1,20
Диэтилфумарат	0,61	1,25
Малеиновый ангидрид	0,23	2,25



Продолжение следует...

- 1) Способы проведения полимеризации и поликонденсации
- 2) Полимераналогичные превращения
- 3) ????????
- 4) PROFIT Зачет