

Тема: Сополимеризация

Сополимеризация

Определение

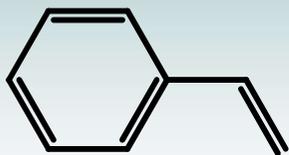
Сополимеризация – полимеризация, в которой принимают участия два или более различных мономера.

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



Сополимеризация

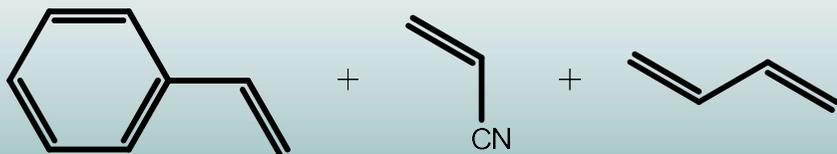
Технологическое значение сополимеризации



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

Типы сополимеров

AABVBAABAABVBAABVBAABAABA

статистический сополимер

ABABABABABABABABABABABAB

регулярный чередующийся сополимер

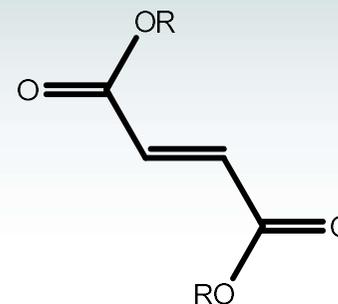
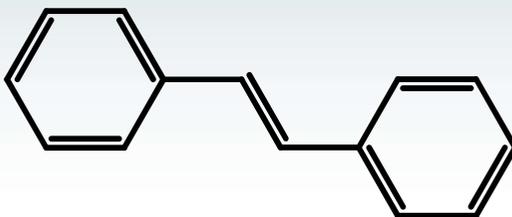
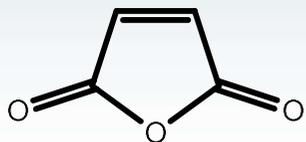
AAAAAAAAAAAAAAAAAABBBBBBBBBBBBBB

блок-сополимер



привитой-сополимер

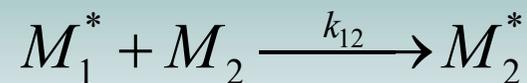
Сополимеризация



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

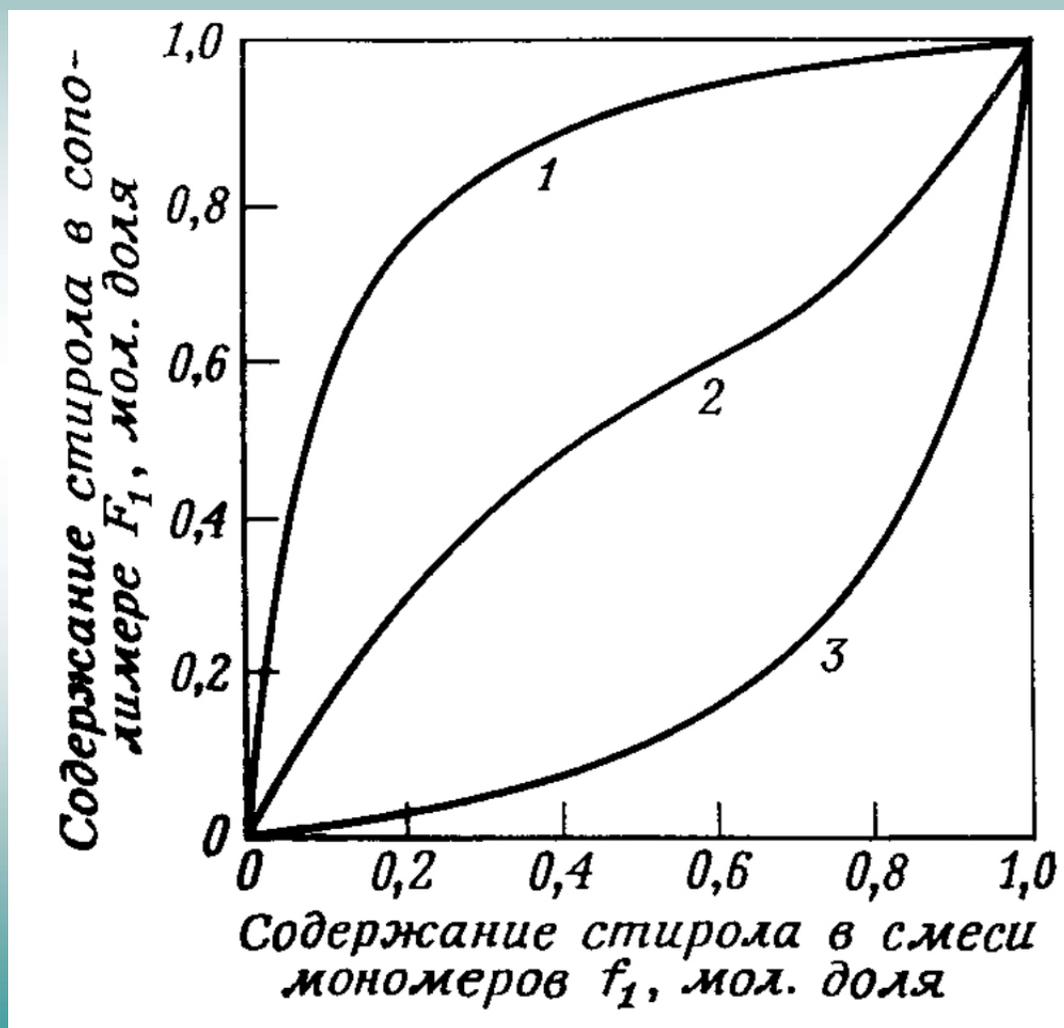
$$f_1 = 1 - f_2 = \frac{[M_1]}{[M_1] + [M_2]} \qquad F_1 = 1 - F_2 = \frac{d[M_1]}{d[M_1] + d[M_2]}$$

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

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

Сополимеризация

Кинетика сополимеризации



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

Состав сополимера не зависит от констант скорости иницирования 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

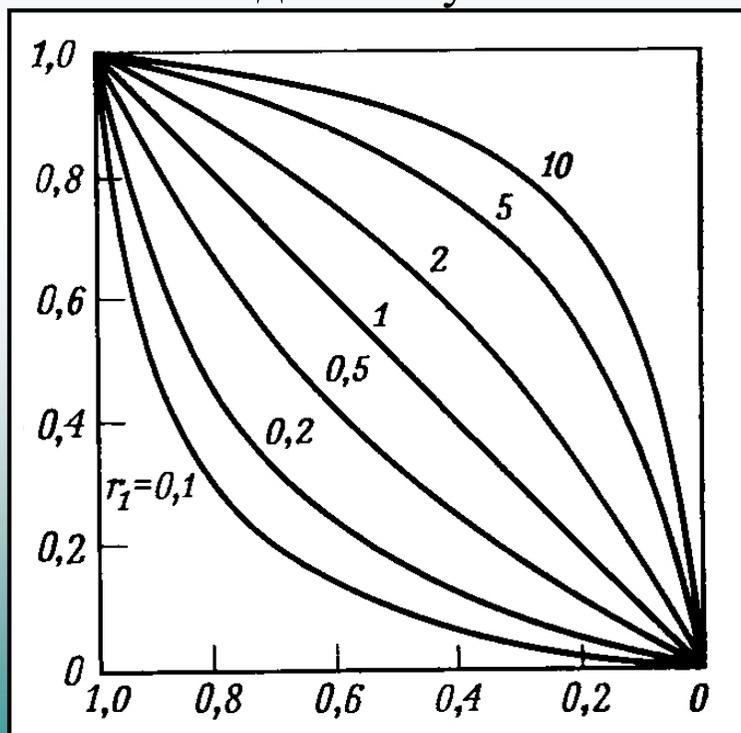
Типы сополимеризации

Идеальная сополимеризация $r_1 r_2 = 1$

$$\frac{k_{11}}{k_{12}} = \frac{k_{21}}{k_{22}}$$

Обе растущие частицы имеют одинаковую активность в отношении обоих мономеров.

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

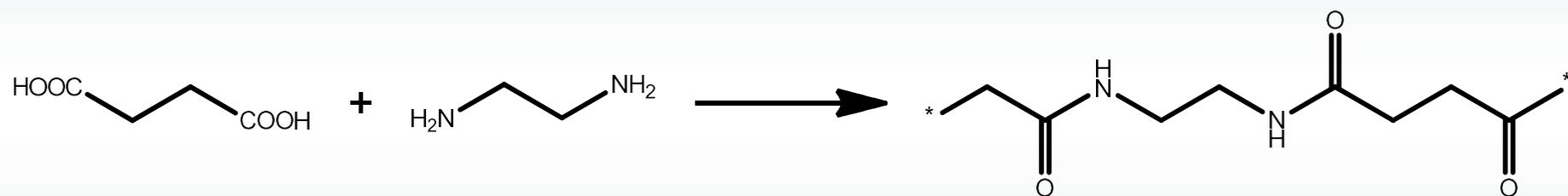


$$F_1 = \frac{r_1 f_1}{r_1 f_1 + 1 - f_1}$$

ААВВААААВВАВВВВАВААВА

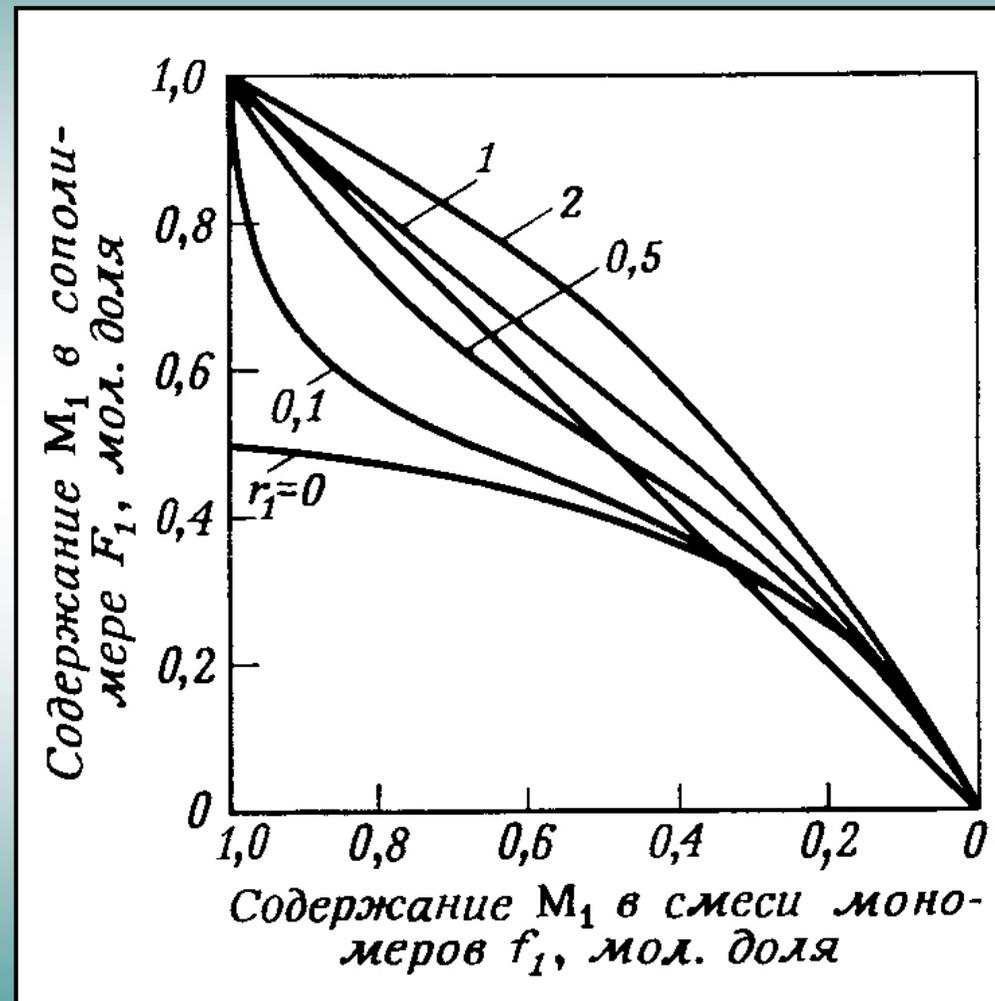
Сополимеризация

Типы сополимеризации



Сополимеризация

Азеотропная сополимеризация



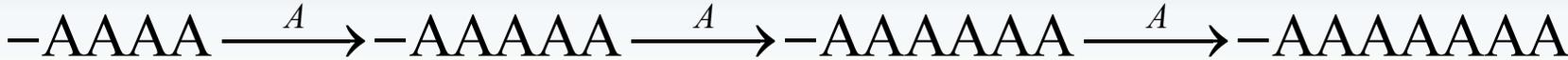
$$r_1 < 1, r_2 < 1$$

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

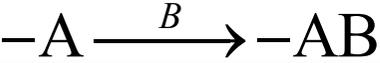
Сополимеризация

Типы сополимеризации

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



удалось прикрепиться мономеру B



удалось прикрепиться мономеру A



AAAAAAAAAAAAABBBBBBBBBB

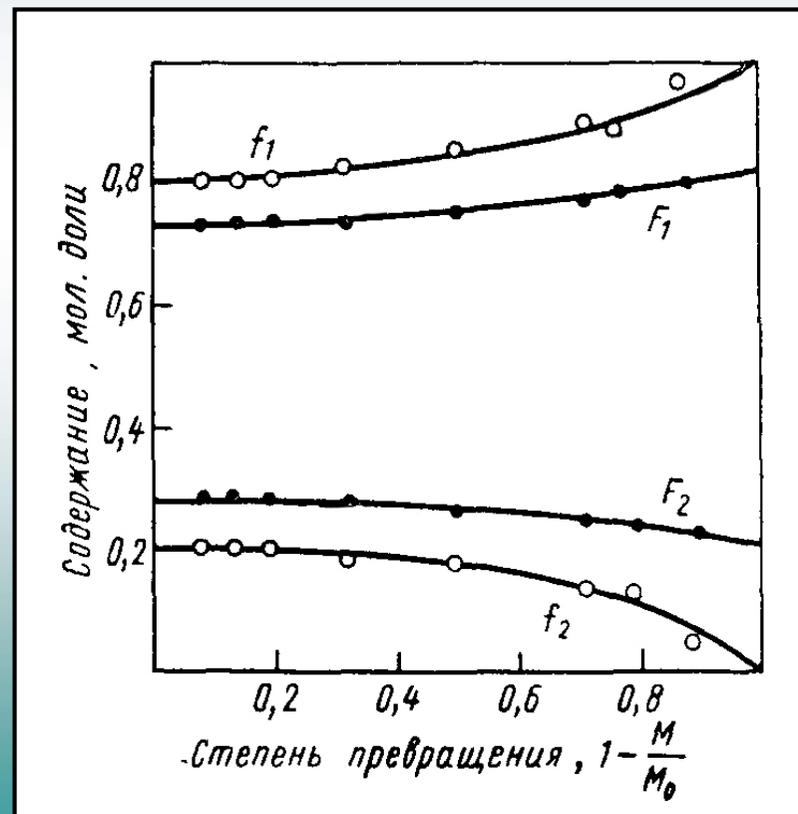
Сополимеризация

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