

Тема: Кінетика радикальної співполімеризації.

Мета: ознайомитися з кінетикою радикальної співполімеризації.

Вступ

План.

1. Радикальна співполімеризація.
2. Диференціальне рівняння співполімеризації Майо-Льюїса.

Висновки

Література

Питання

Вступ

Полімери, макромолекули яких містять залишки тільки одного мономера, – гомополімери. Співполімери – полімери, що отримують співполімеризацією двох і більше мономерів.

Сополімеризацію можна представити схемою:

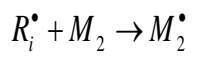
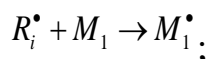


Склад сополімеру і характер розподілу ланок в ланцюзі залежить від складу початкової мономірної суміші, реакційної здатності сомономерів і механізму сополімеризації. Більшість сополімерів отримують радикальною або іонною сополімеризацією або сополіконденсацією. Радикальна сополімеризація протікає в декілька стадій: ініціація, зростання, обрив і передача ланцюга. В порівнянні з полімеризацією кінетична схема сополімеризації складніша.

1. Радикальна співполімеризація

Розглянемо бінарну співполімеризацію.

У результаті реакції мономерів M_1 і M_2 з вільними радикалами, що утворюються під час розкладу ініціатора, утворюються нові радикали, один з яких має ланку M_1 , а другий ланку M_2 :



Кожен з утворених радикалів може реагувати як з мономером M_1 , так і з мономером M_2 , причому ймовірність тої чи іншої з цих елементарних реакцій визначається її константою швидкості.

Мають місце 4 типи елементарних реакцій:

1. $M_1^\bullet + M_1 \rightarrow M_1^\bullet \quad K_{11}[M_1^\bullet][M_1]$
2. $M_1^\bullet + M_2 \rightarrow M_2^\bullet \quad K_{12}[M_1^\bullet][M_2]$
3. $M_2^\bullet + M_2 \rightarrow M_2^\bullet \quad K_{22}[M_2^\bullet][M_2]$
4. $M_2^\bullet + M_1 \rightarrow M_1^\bullet \quad K_{21}[M_2^\bullet][M_1]$.

2. Диференціальне рівняння співполімеризації Майо-Льюїса.

Оскільки витрата мономерів у реакціях ініціювання мала порівняно з їх витратою на реакції росту, то для M_1 швидкість його витрати така:

$$-\frac{d[M_1]}{dt} = K_{11}[M_1^\bullet][M_1] + K_{21}[M_2^\bullet][M_1];$$

для M_2 :

$$-\frac{d[M_2]}{dt} = K_{12}[M_1^\bullet][M_2] + K_{22}[M_2^\bullet][M_2].$$

У результаті ділення $-\frac{d[M_1]}{dt}$ на $-\frac{d[M_2]}{dt}$ одержуємо:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{K_{11}[M_1^\bullet][M_1] + K_{21}[M_2^\bullet][M_1]}{K_{12}[M_1^\bullet][M_2] + K_{22}[M_2^\bullet][M_2]}.$$

Через те, що під час росту ланцюга багатократно проходять переходи M_1^\bullet у M_2^\bullet і M_2^\bullet у M_1^\bullet , швидко встановлюється рівність:

$$K_{12}[M_1^\bullet][M_2] = K_{21}[M_2^\bullet][M_1],$$

$$\text{звідки } [M_2^\bullet] = \frac{K_{12}[M_1^\bullet][M_2]}{K_{21}[M_1]}.$$

Підставляємо в рівняння.

Дійсно, якщо реакція $M_1^\bullet + M_2 \rightarrow M_2^\bullet$ протікає швидше, ніж реакція $M_2^\bullet + M_1 \rightarrow M_1^\bullet$, то буде збільшуватися концентрація M_2^\bullet і M_1 , що спричинить до прискорення другої реакції. Скорочуємо M_1^\bullet і множимо на M_1/K_{12} :

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{K_{11}[M_1^\bullet][M_1] + K_{12}[M_1^\bullet][M_2]}{K_{12}[M_1^\bullet][M_2] + \frac{K_{12}K_{22}[M_1^\bullet][M_2]^2}{K_{21}[M_1]}} = \frac{\frac{K_{11}}{K_{12}}[M_1]^2 + [M_1][M_2]}{\frac{K_{22}}{K_{21}}[M_2]^2 + [M_1][M_2]};$$

$$r_1 = \frac{K_{11}}{K_{12}}; r_2 = \frac{K_{22}}{K_{21}};$$

де K_{11} – константа гомошвидкості полімера M_1^\bullet ,

K_{22} – константа гомошвидкості полімера M_2 ,

K_{21}, K_{12} – константа гомошвидкості полімерів M_2, M_1 .

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1] r_1 [M_1] + [M_2]}{[M_2] r_2 [M_2] + [M_1]}$$
 – диференціальне рівняння співполімеризації Майо–

Льюїса.

Це рівняння визначає склад співполімеру в конкретний момент часу.

$r_1 r_2$ – константи співполімеризації або відносні активності мономерів.

$r_1 r_2$ – важливі характеристики системи, що співполімеризується. Вони являють собою відношення константи швидкості реакції кожного радикала зі “своїм” мономером до константи швидкості з “чужим” мономером.

Якщо $r_1 > 1$, то значить, що M_1^\bullet переважно приєднує M_1 , а якщо $r_1 < 1$, то M_1^\bullet переважно приєднує M_2 . Якщо $r_1 = 0$, це означає, що M_1 не здатний до гомополімеризації. Від величини констант залежить вигляд кривої “мономерний склад – склад співполімеру”.

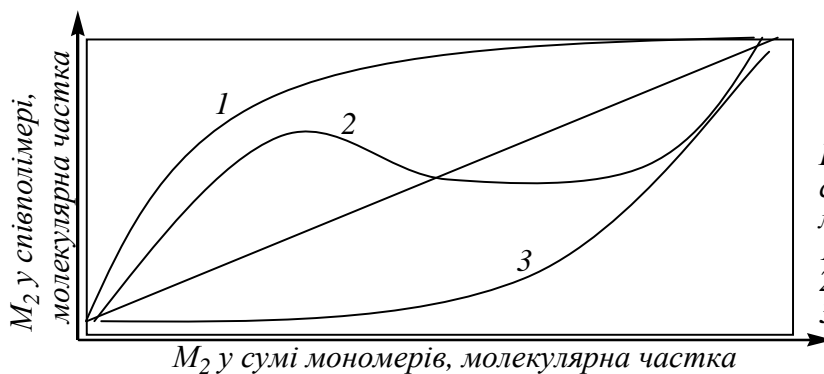


Рис. 5.3 Залежність складу співполімеру від співвідношення мономерів у вихідній суміші.
 1 - $r_1 = 0,1; r_2 = 10; r_1 < 1; r_2 > 1$
 2 - $r_1 = r_2$
 3 - $r_1 = 10; r_2 = 0,1; r_1 > 1; r_2 < 1$

У всіх вивчених експериментальним шляхом бінарних системах добуток констант $r_1 \times r_2 \leq 1$.

Крива 1.(рис.5.3) Мономери окремо не полімеризуються, але дають співполімер.

$k_{11} = k_{22} = 0$, тобто $r_1 = r_2 = 0$ (вірніше значно).

Радикал M_1^\bullet приєднує тільки M_2 , а M_2^\bullet – тільки M_1 . Незалежно від співвідношення мономерів у суміші, буде спостерігатись чітка черговість M_1 і M_2 у співполімері (МА – дифенілетилен-1,2):

$[-M_1 - M_2 - M_1 - M_2 - M_1 - M_2 -]_n$.

Крива 2. Мономери не співполімеризуються:

$$k_{12} = k_{21} = 0 \quad r_1 = r_2 \rightarrow \infty;$$

радикали реагують тільки зі своїми мономерами, утворюється суміш гомополімерів (бутадієн – АК) $[M_1]_n - [M_2]_m$.

Крива 3. Ідеальна співполімеризація: $k_{11}/k_{12} = k_{21}/k_{22}$; $r_1 = 1/r_2$; $r_1 r_2 = 1$,

при цьому: $r_1 > 1$; $r_2 < 1$ або $r_1 < 1$; $r_2 > 1$.

Переважає реагування одного радикала зі “своїм” мономером компенсується намаганням другого радикала реагувати з “чужим”. Тому відсутнє правильне чергування M_1 і M_2 у співполімері і їх розміщення має ймовірнісний характер. Така система називається “ідеальною”, за аналогією з ідеальною сумішшю рідин, що переганяються, вона не дає азеотропну суміш $[M_1 - M_1 - M_2 - M_1 - M_2 - M_2]_n$.

Приклад : бутадієн-стирол.

Крім розглянутих граничних випадків, зустрічаються різні системи проміжного характеру, для яких $0 < r_1 r_2 < 1$. Чим ближче $r_1 r_2$ до 0, тим правильніше чергуються мономерні ланки.

Таблиця 5.1.

Константи співполімеризації

M_1	M_2	r_1	r_2	$r_1 r_2$
Стирол	Бутадієн	0,78	1,39	1,08
Стирол	Метилметакрилат	0,52	0,46	0,24
Вінілацетат	Вінілхлорид	0,23	1,68	0,39
Малеїновий ангідрид	Ізопрופןілацетат	0,002	0,032	0,00006
Метилакрилат	Вінілхлорид	9,0	0,083	0,75
Акрлонітрил	Бутадієн	0,05	0,35	0,0175
Вініліденхлорид	Вінілхлорид	4,5	0,2	0,9

1. Диференціальне рівняння співполімеризації Майо–Льюїса визначає склад співполімеру в конкретний момент часу.
2. Диференціальне рівняння співполімеризації Майо–Льюїса можна зобразити графічно 3 кривими: крива 1 - мономери окремо не полімеризуються, але дають співполімер; крива 2 - мономери не співполімеризуються; крива 3 - ідеальна співполімеризація.

Література

1. В.А. Кабанов (ред.) Энциклопедия полимеров т. 1-3. П–Я. М., Сов. Энци., 1977. 1152 стр.
2. Р. Хувинк, А. Ставерман Химия и технология полимеров т 1, 2. Химия, 1965. - 512 с.
3. А.М. Шур Высокомолекулярные соединения. Учебник для ун-тов. – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Высш. шк. , 1981. – 656 с.
4. Гетьманчук Ю.П., Братичак М.М. Хімія та технологія полімерів (Хімія и технология полимеров) Издательство "Бескид Бит" 2006 г. 496 стр.
5. Гончарова Ю.Э., Емельянов С.В. Полимеризация. Москва, МИТХТ, 2003. - 42 с.

Питання

1. Напишіть формулу диференціального рівняння співполімеризації Майо–Льюїса.
2. Як виводять диференціальне рівняння співполімеризації Майо–Льюїса?
3. Намалюйте криві, які відображають диференціальне рівняння співполімеризації Майо–Льюїса.