

КАФЕДРА ХИМИИ И ТЕХНОЛОГИИ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ МИТХТ

Курс «СИНТЕЗ ПОЛИМЕРОВ-СПЕЦГЛАВЫ»

Лекция 1. ТЕРМОДИНАМИКА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ



Кузнецов Александр Алексеевич
Московский технологический
университет
ИСПМ им. Н.С.Ениколопова РАН

План лекции

- Способность соединений с кратными связями
- к полимеризации;
- Предельная температура и предельная концентрация мономера;
- Факторы, влияющие на ΔH и ΔS (сопряжение, стерические эффекты, сольватация, комплексообразование, фазовые превращения);
- Разные сочетания ΔH и ΔS ;
- Полимеризация циклических мономеров.

Термодинамические условия, необходимые для образования полимера из мономера

Свободная энергия вещества $G = H - TS$

$$\Delta G = G_{\text{полимера}} - G_{\text{мономера}} = (H_{\text{п}} - H_{\text{м}}) - T(S_{\text{п}} - S_{\text{м}}) = \Delta H - T\Delta S$$

Мономер \rightarrow полимер $\Delta G < 0$ Полимеризация идет

Мономер \nrightarrow полимер $\Delta G > 0$ Полимеризация невозможна

Мономер \nrightarrow полимер $\Delta G = 0$

Предельная температура
Полимеризации $T_{\text{пр}}$

$$T_{\text{пр}} = \frac{\Delta H_{\text{п}}}{\Delta S_{\text{п}}}$$

$$-\Delta H = 2E_{\text{C-C}} - E_{\text{C=C}} = 2 \cdot 83 - 146 = 20 \frac{\text{ккал}}{\text{МОЛЬ}} = 83,6 \frac{\text{кДж}}{\text{МОЛЬ}}$$

ΔH	ΔS	$\Delta G < 0$	Пример
$\Delta H < 0$	$\Delta S < 0$	$T < T_{\text{пр}}$	ММА
$\Delta H > 0$	$\Delta S > 0$	$T > T_{\text{пр}}$	S8 \nrightarrow (S8) _n
$\Delta H > 0$	$\Delta S < 0$	Нет	-
$\Delta H < 0$	$\Delta S > 0$	T любая	

Способность соединений с кратными связями к полимеризации.
Изменение свободной энергии при полимеризации:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0.$$

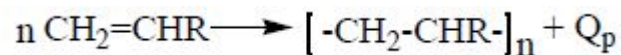
$$\begin{aligned}\Delta G &= G_{\text{полимера}} - G_{\text{мономера}} = (H_{\text{полимера}} - H_{\text{мономера}}) - T(S_{\text{полимера}} - S_{\text{мономера}}) = \\ &= \Delta H - T\Delta S.\end{aligned}$$

Энтропийный член $T\Delta S$ абсолютного большинства реакций полимеризации лежит в пределах

$$|T\Delta S| = 300 \cdot (105 \div 125) = 31,5 \div 37,5, \quad \text{кДж / моль}$$

и менее нуля. Следовательно, энтальпийный член ΔH должен быть менее нуля и $|\Delta H| > |T\Delta S|$, т.е. должно выполняться неравенство

$$|\Delta H| > 31,5 \text{ кДж/моль.}$$



$$-\Delta H_{\text{теор}}^{\text{винил}} = Q_p = 2E_{\text{C-C}} - E_{\text{C=C}} = 2 \cdot 349,5 - 605,3 = 93,7 \text{ кДж / моль.}$$

Реальные тепловые эффекты лежат в пределах
 $Q_p = 56,5 - 125,6 \text{ кДж / моль.}$

Изменение энтропии при полимеризации для разных мономеров

Мономер	Стандартное состояние	ΔS (Дж/моль К) (э.е)
этилен	Г-к	174
ММА	Ж-к	101
стирол	Ж-к	108
бутадиен	Ж-к	112
винилхлорид	Г-к	89
изобутилен	Ж-к	121

Теплота полимеризации мономеров 1

Мономер	$-\Delta H$ кДж/моль		
этилен	96		
стирол	69		
мма	78		
бутадиен	72		
изопрен	75		
хлоропрен	68		
винилацетат	96		

Теплота полимеризации мономеров 2

Мономер	$-\Delta H$ кДж/моль		
винилхлорид	96		
винилиденфторид	130		
тетрафторэтилен	155		
нитроэтилен	91		
винилиденхлорид	59		
Изобутилен	54		
α -метилстирол	35		

Теплота полимеризации мономеров 3

Мономер	$-\Delta H$ кДж/моль		
метилметакрилат	54		
Акриловая к-та	79		
Метакриловая к-та	59		
акриламид	75		
метакриламид	54		
Ацетальдегид	0 ($T_{пр} = -31^{\circ}C$)		

Предельная температура полимеризации:
термодинамический подход

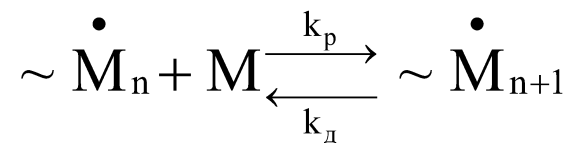
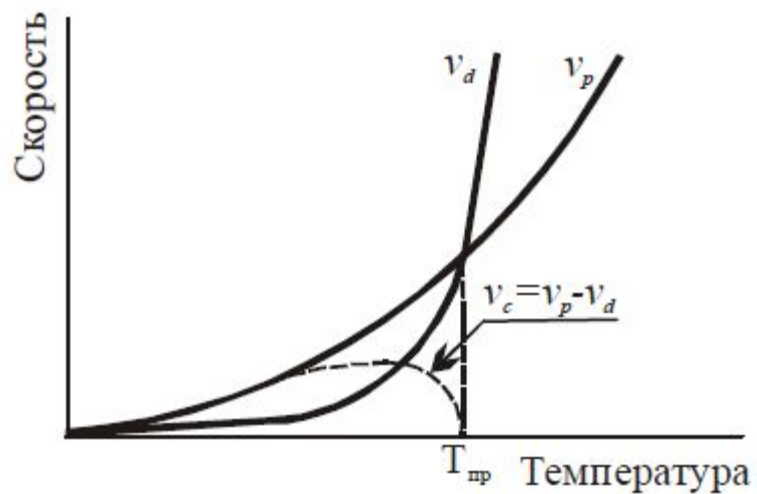
$$\Delta G = G_{\text{полимер}} - G_{\text{мономер}} = \Delta H - T\Delta S$$

При $\Delta G = 0$ $T = T_{np}$ $T_{np} = \Delta H_p / \Delta S_p$.

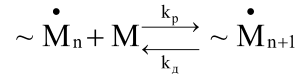
$$\Delta S_p = \Delta S^o + R \ln[M],$$

$$T_{np} = \frac{\Delta H_p}{\Delta S^o + R \ln[M]}.$$

Предельная температура полимеризации: кинетический подход



Предельная температура полимеризации: кинетический подход



Рост цепи $V_p = -\frac{d[M]}{dt} = k_p[\dot{M}_n][M]$ Деполимеризация $V_d = k_d[\dot{M}_n]$

$$k_p[\dot{M}_n][M_p] = k_d[\dot{M}_n]$$

$$k_p[M_p] = k_d \qquad K_{\text{равн}} = k_p/k_d \qquad K_{\text{равн}} = 1/[M_p]$$

Уравнение Аррениуса $k = A \cdot \exp(-E/RT)$

$$A_p \exp(-E_p/RT)[M_p] = A_d \exp(-E_d/RT)$$

$$T_{\text{пр}} = \frac{E_p - E_d}{R \ln(A_p[M_p]/A_d)} = \frac{\Delta H_{\text{пол}}}{R \ln(A_p[M_p]/A_d)}$$

Теория активированного комплекса

$$A = \frac{kT}{h} \exp\left(\frac{\Delta S^\ddagger}{R}\right) \qquad \ln A_p = \ln \frac{kT}{h} + \frac{\Delta S_p^\ddagger}{R} \qquad \Delta S_p^\ddagger = R \cdot \ln A_p - R \cdot \ln \frac{kT}{h}$$

$$\Delta S^\circ = \Delta S_p^\ddagger - \Delta S_d^\ddagger \qquad \Delta S^\circ = R(\ln A_p - \ln A_d) = R \ln A_p/A_d \qquad T_{\text{пр}} = \frac{\Delta H}{\Delta S^\circ + R \ln[M_p]}$$

Изменение химического потенциала при полимеризации

Химический потенциал $\mu_i = \left(\frac{dG}{dn_i} \right)_{T,P,n_j}$ – это парциальная мольная энергия Гиббса (G – энергия Гиббса, n_i – число молей i -го компонента, T – абсолютная температура, P – давление, n_j – число молей всех других компонентов). Для конденсированной фазы $\mu = G$.

$$\Delta\mu_{\text{суммарное}} = \Delta\mu_{\text{жж}} + \Delta\mu_{\text{с(полимер)}} - \Delta\mu_{\text{с(мономер)}}$$

Решаемые задачи:

- 1) определение возможности проведения полимеризации;
- 2) Поиск условий, позволяющих сдвинуть равновесие.

где $\Delta\mu_{\text{с(полимер)}}$ – изменение химического потенциала вследствие взаимодействия полимера со средой, $\Delta\mu_{\text{с(мономер)}}$ – то же мономера со средой.

$$\Delta\mu_{p,тв} = \Delta\mu_{\text{жж}} + \Delta\mu_{\text{кристалл(полимер)}} - \Delta\mu_{p(\text{мономер})}$$

$$\Delta\mu_{\text{с(полимер)}} \quad \Delta\mu_{\text{с(мономер)}}$$

Равновесие процессов полимеризации и деполимеризации. Максимальная скорость полимеризации

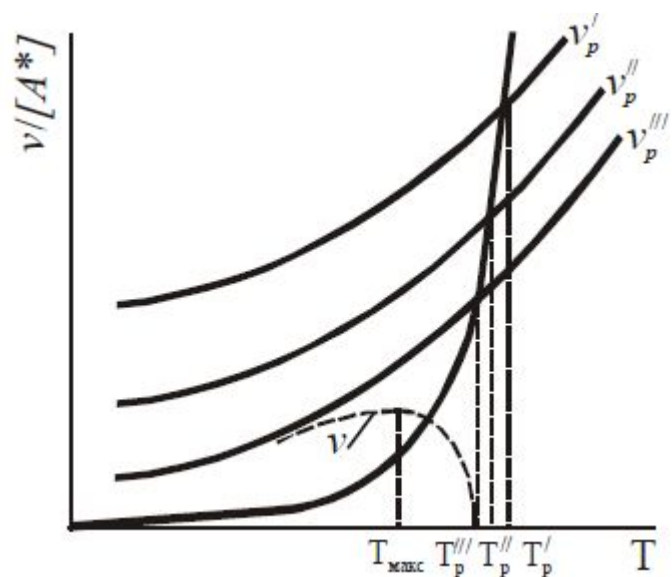


Рис. 6. Зависимость скорости полимеризации от температуры и начальной концентрации мономера: v – брутто (суммарная) скорость процесса, v_p – скорость прямой реакции полимеризации, v_d – скорость обратной реакции деполимеризации, T_p', T_p'', T_p''' – равновесные температуры процесса полимеризации, $T_{\text{макс}}$ – температура, которой соответствует максимальное значение брутто-скорости процесса

$$\frac{1}{T_{\text{макс}}} - \frac{1}{T_p} = - \frac{R \ln(1 - \Delta H_p / E_p)}{\Delta H_p},$$

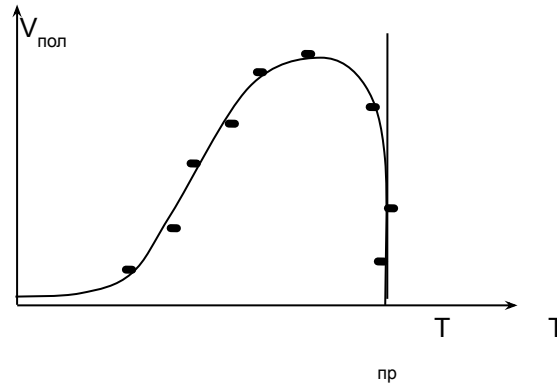
Методы определения предельной температуры: кинетический подход

$$T_{\text{пр}} = \frac{\Delta H^{\circ}}{\Delta S^{\circ}}$$

$$\Delta H_p^{\circ} = f(T)$$

$$\Delta S_p^{\circ} = f(T)$$

$$\ln[M_p] = \frac{\Delta H}{RT_{\text{пр}}} - \frac{\Delta S^{\circ}}{R}$$



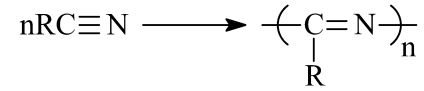
$T_{\text{пр}}$ может быть определена экспериментально по резкому снижению скорости полимеризации при проведении экспериментов при разной температуре

Пределная температура полимеризации некоторых мономеров

мономер	Физ состояние	Tпред °C
стирол	Газ-конд	275
метилметакрилат	Газ-конд	173
α - метилстирол	Ж-р-р	61
Ацетальдегид	Ж -рр	-31
этилен	Газ-газ	407
Сера S ₈	Ж-рр	159 (нижняя)

Факторы влияющие на теплоту полимеризации

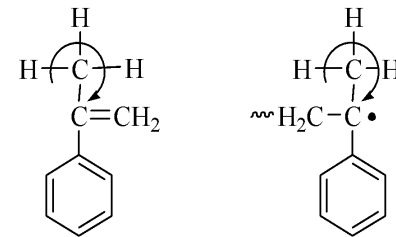
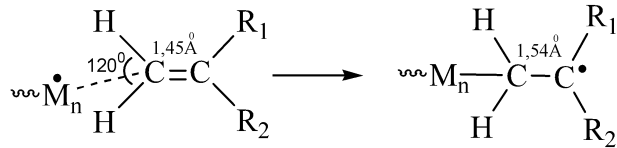
1. Резонансная стабилизация звена;



20,9-41,8 кДж/моль

2. Сопряжение и сверхсопряжение;

3. Стерические напряжения



α -метилстирол

-(29,3-35,1) кДж/моль и $T_{пр} = 61^\circ\text{C}$.

$(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-)_n \quad \Delta H = -54,3 \text{ кДж/моль}$

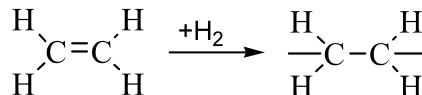
$(-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O}-)_n \quad \Delta H = 0 \text{ кДж/моль}, T_{пр} = -31^\circ\text{C}$

4. Водородная связь и сольватация

20,9-41,8 кДж/моль

Определение вклада сопряжения в мономере:

гидрирование



$$\Delta H = \Delta H_{\text{гидр}} + \Delta H_{\text{э}}, \Delta H_{\text{э}}$$

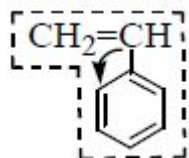
Для этилена:

$$\Delta H_{\text{гидр}} = -136,8 \text{ кДж/моль},$$

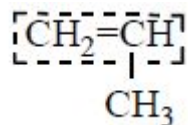
$$\Delta H_{\text{э}} = 43,5 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta H = -93,3 \text{ кДж/моль}$$

Влияние сопряжения в мономере



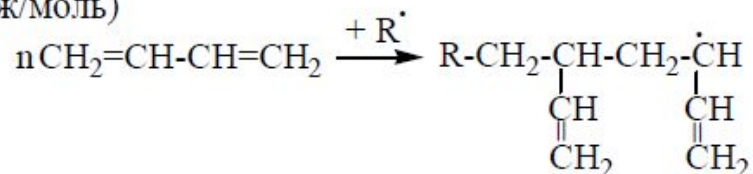
(\ddot{O} , \ddot{S} , $\ddot{N}R$)



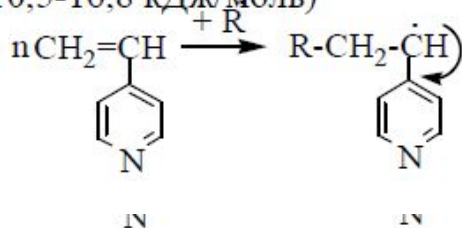
11,3 кДж/моль

в бутадиене

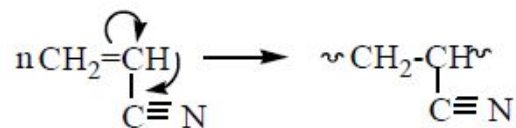
(~12,6 кДж/моль)



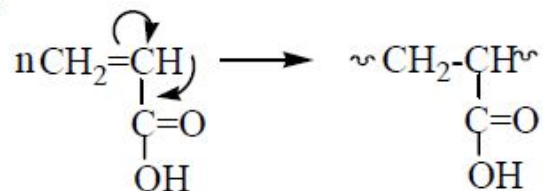
в винилпиридине (~10,5-16,8 кДж/моль)



в акрилонитриле



в акриловой кислоте

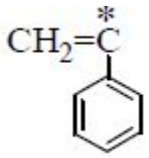


Влияние структурных факторов на тепловой эффект

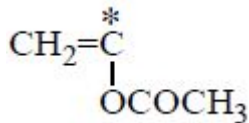
Наличие альфа-заместителя при двойной связи:

Альфа- алкил

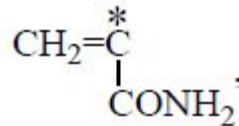
8,4 кДж/моль.



стирол

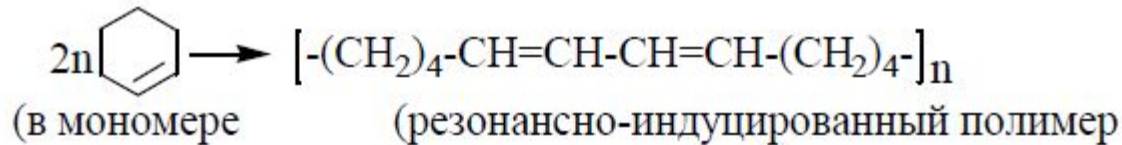


метилметакрилат



акриламид

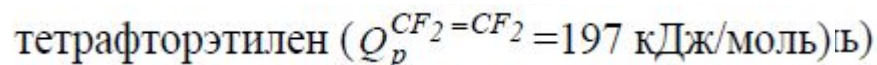
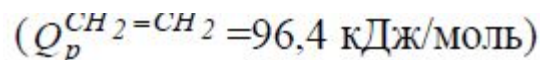
3) гипотетическое присоединение циклогексена по схеме «голова к хвосту»



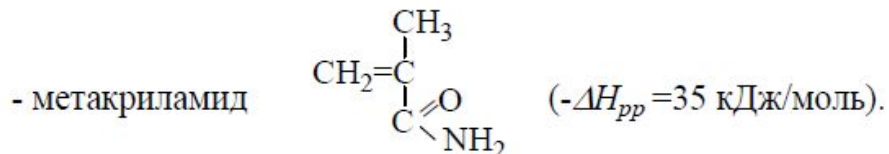
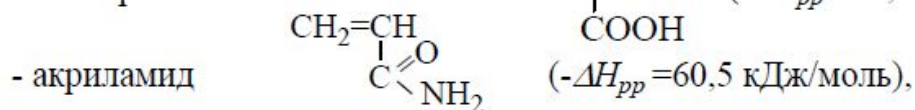
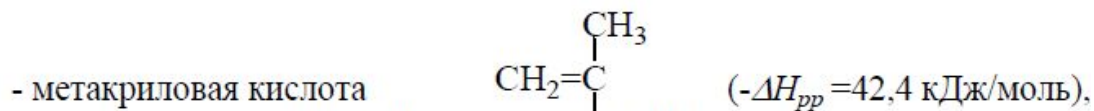
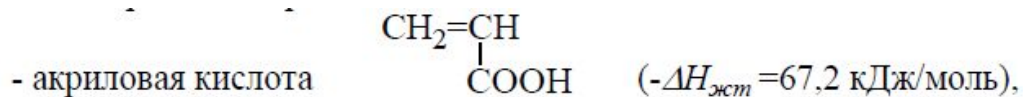
Влияние структурных факторов на тепловой эффект

Мезомерный эффект +M; -M :
поляризация двойной связи в п-замещенных стиролах

Индуктивный эффект: понижение теплоты
полимеризации за счет более сильной связи в мономере



Водородные связи типа O...H-O или N-H...O



$$\Delta G = \Delta U + p\Delta V - T\Delta S$$

$$\frac{dT_{\text{np}}}{dp} = \frac{\Delta V}{\Delta S} = \frac{\Delta V}{\Delta H} T_{\text{np}}$$

$$T_{\text{np}} = \frac{\Delta U}{\Delta S} + p \frac{\Delta V}{\Delta S}$$

$$\Delta G = 0$$

$$\Delta G' \approx \left(\frac{\partial G}{\partial x}\right)_y \Delta x = -\left(\frac{\partial G}{\partial y}\right)_x \Delta y$$

$$\mu_n = \mu_m = \mu'_m + RT \ln[M]_p$$

$$\mu'_m = \frac{\partial G}{\partial x} = \frac{\partial H'}{\partial x} - \frac{\partial S'}{\partial x}$$

$$\Delta H' - T\Delta S' = RT \ln[M]$$

$$T_p = \frac{\Delta H'}{\Delta S' + R \ln[M]_p}$$

$$\ln[M]_p = \frac{\Delta H'}{RT} - \frac{\Delta S'}{R}$$

Влияние комплексообразования мономера

$$\Delta\mu = \Delta\mu_o + \Delta\mu_{\text{компл(полимер)}} - \Delta\mu_{\text{компл(мономер)}}$$

Полимеризация пиридина в присутствии ZnCl_2

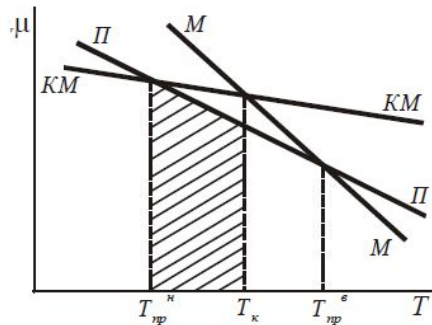
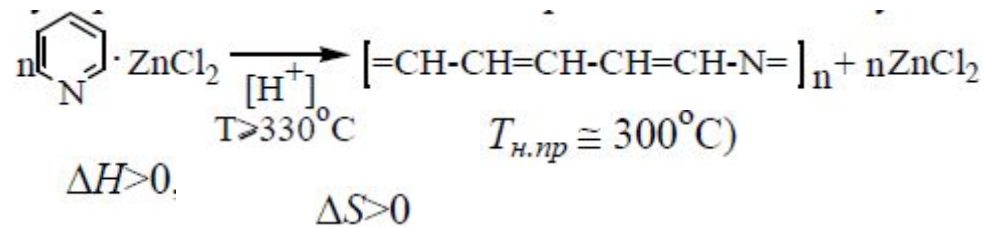
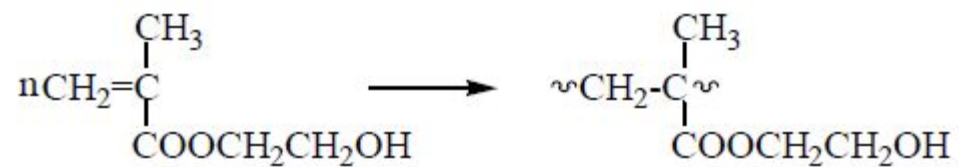


Рис. 7. Зависимость химического потенциала μ полимера (Π), мономера (M) и комплекса мономера (KM) от температуры: $T_{\text{н.пр}}^{\text{н}}$ – нижняя предельная температура полимеризации (химические потенциалы комплекса и полимера равны), $T_{\text{к}}$ – температура термического распада комплекса (химический потенциал комплекса становится выше химического потенциала свободного мономера), $T_{\text{н.пр}}^{\text{е}}$ – верхняя предельная температура полимеризации мономера (химические потенциалы мономера и полимера равны)

Влияние сольватации мономера и полимера на теплоту полимеризации: снижение теплоты полимеризации за счет более сильной сольватации мономера

$$\Delta H_p: \quad 10,5 \dots 16,8 \text{ кДж/моль}$$

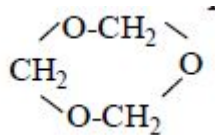


Влияние кристаллизации полимера на возможность протекания полимеризации

Кристаллизация полимера способствует полимеризации

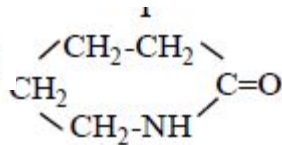
$$\Delta\mu_{\text{кристаллиз}} = \Delta H_{\text{кристаллиз}} - T\Delta S_{\text{кристаллиз}} = \Delta H_{\text{кристаллиз}} \left(1 - T/T_{\text{пл}}\right).$$

триоксан



полиоксиметилен –
высококристаллический полимер

α -пиперидон



Альфа –

метилстирол:

атактический :

$$T_{\text{np}} = 61^\circ\text{C}$$

изотактический :

$$T = 70^\circ\text{C} \quad 0,08 \text{ моль/л}$$

•Выделение полимера в новую фазу также может смещать равновесие ;

Влияние давления на предельную температуру полимеризации

$$\Delta G = \Delta U + p\Delta V - T\Delta S \qquad \frac{dT_{\text{пр}}}{dp} = \frac{\Delta V}{\Delta S} = \frac{\Delta V}{\Delta H} T_{\text{пр}} \qquad T_{\text{пр}} = \frac{\Delta U}{\Delta S} + p \frac{\Delta V}{\Delta S}$$

мономер	$-\Delta V$, мл/моль	$-\Delta H$, кДж/моль	$\Delta V/\Delta H$, мл/кДж
стирол	19.8	74.3	0.26
ММА	24.5	57.9	0.42
α -метилстирол	14.1	34.0	0.41
Сера S_8	6.15 (159°C)	13.3	-0.46
Спл SO_2 – гексен-1	66.0	87.0	0.76
формальдегид	14.3 (-30°C)	70.0	0.20
циклогептан	17.8	21.4	0.83

Предельная температура возрастает примерно на 7°C при увеличении давления на 100 МПа

Полимеризация циклических мономеров

полимеризуются напряженные циклические мономеры с количеством атомов в цикле 3,4,5, 7

Не полимеризуются с количеством атомов 6.

Влияние энтальпии полимеризации на скорость полимеризации

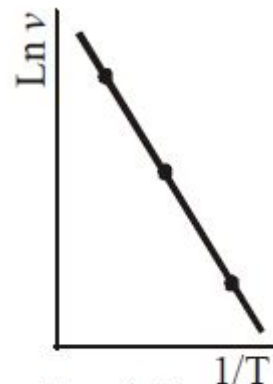
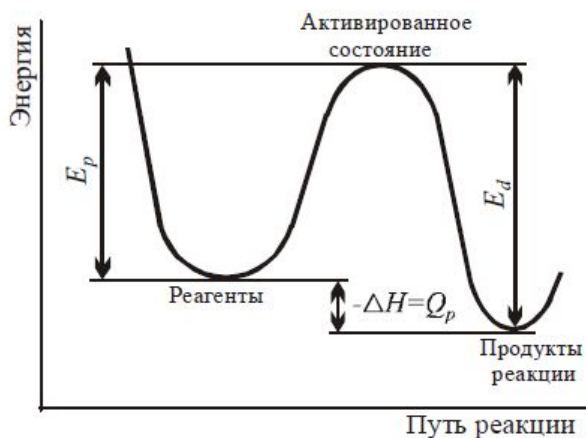


Рис. 4. Зависимость скорости полимеризации от температуры

$$E_a = \frac{E_u}{2} + E_p - \frac{E_{обр}}{2}, \quad E_u^{ПБ} \cong 126 \text{ кДж/моль}).$$

$$(E_p - E_{обр}/2) \approx 21-25 \text{ кДж/моль}$$

Правило Эванса-Поляни устанавливает количественную функциональную зависимость энергии активации и теплоты полимеризации:

$$E_p = A - \alpha \Delta H$$

(A – константа для каждого гомологического ряда; $\alpha=0-1$, т.е. величина положительная).

Таким образом, увеличение теплоты полимеризации вызывает уменьшение энергии активации.

ЧТО ЧИТАТЬ ПО ТЕМЕ :

1. Ал.Ал.Берлин, С.А.Вольфсон, Н.С.Ениколопян,
«Кинетика полимеризационных процессов», М.,Химия,1978, 320 с.;
2. Дж.Савада , «Термодинамика полимеризации»
3. Ал.Ал.Берлин, С.А.Вольфсон, «Кинетический метод в синтезе полимеров,
М.Химия,1973,344 с.