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 $G = H - TS$

$$\Delta G = G_{\text{полимера}} - G_{\text{мономера}} = (H_п - H_м) - T(S_п - S_м) = \Delta H - T\Delta S$$

Мономер ---> полимер ΔG<0 Полимеризация идет

Мономер □ полимер ΔG>0 Полимеризация невозможна

Мономер □---> полимер ΔG=0

Предельная температура Полимеризации Тпр

$$T_{пр} = \frac{\Delta H_п}{\Delta S_п}$$

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

ΔH	ΔS	ΔG<0	Пример
ΔH<0	ΔS<0	T<Tпр	ММА
ΔH>0	ΔS>0	T>Tпр	S8 □ (S8)n
ΔH>0	ΔS<0	Нет	-
ΔH<0	ΔS>0	T любая	

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

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

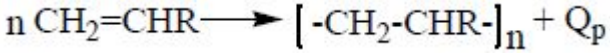
$$\Delta G = G_{полимера} - G_{мономера} = (H_{полимера} - H_{мономера}) - T(S_{полимера} - S_{мономера}) =$$
$$= \Delta H - T\Delta S.$$

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

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

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

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



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

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

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	-Δ н кдж/моль		
этилен	96		
стирол	69		
мма	78		
бутадиен	72		
изопрен	75		
хлоропрен	68		
винилацетат	96		

Теплота полимеризации мономеров 2

Мономер	-Δ н кдж/моль		
винилхлорид	96		
винилиденфторид	130		
тетрафторэтилен	155		
нитроэтилен	91		
винилиденхлорид	59		
Изобутилен	54		
α -метилстирол	35		

Теплота полимеризации мономеров 3

Мономер	-Δ н кдж/моль		
метилметакрилат	54		
Акриловая к-та	79		
Метакриловая к-та	59		
акриламид	75		
метакриламид	54		
Ацетальдегид	0 (Тпр=-31° С)		

Предельная температура полимеризации: термодинамический подход

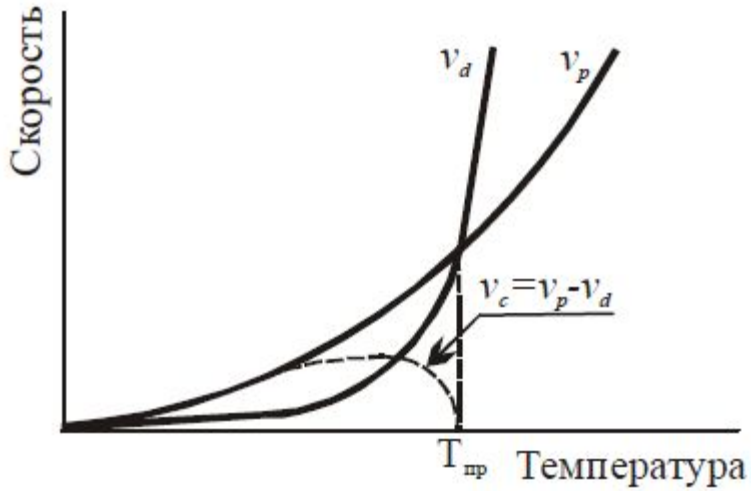
$$\Delta G = G_{полимер} - G_{мономер} = \Delta H - T\Delta S$$

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

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

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

Предельная температура полимеризации: кинетический подход



$$\sim \dot{M}_n + M \underset{k_д}{\overset{k_p}{\rightleftharpoons}} \sim \dot{M}_{n+1}$$

Предельная температура полимеризации: кинетический подход

$$\sim \dot{M}_n + M \underset{k_д}{\overset{k_p}{\rightleftarrows}} \sim \dot{M}_{n+1}$$

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

Деполимеризация $V_д = k_д[\dot{M}_n]$

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

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

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

$$A_p \exp(-E_p/RT)[M_p] = A_д \exp(-E_д/RT)$$

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

Теория активированного комплекса

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

$\Delta S^{\circ} = \Delta S^{\neq}_p - \Delta S^{\neq}_д$ $\qquad \Delta S^{\circ} = R(\ln A_p - \ln A_д) = R \ln A_p/A_д$ $\qquad T_{пр} = \frac{\Delta H}{\Delta S^{\circ} + R\ln[M_p]}$

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 $\mu = G$.

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

Решаемые задачи:

1) определение возможности проведения полимеризации;

2) Поиск условий, позволяющих сдвинуть равновесие.

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

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

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

Равновесие процессов полимеризации и деполимеризации. Максимальная скорость полимеризации

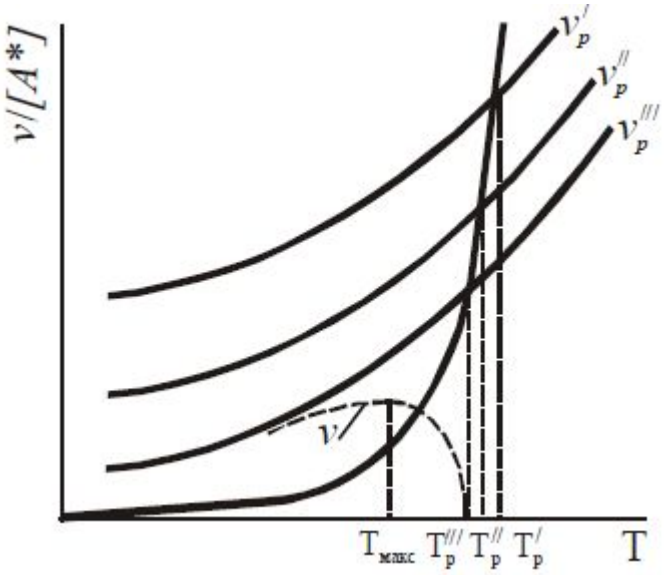


Рис. 6. Зависимость скорости полимеризации от температуры и начальной концентрации мономера: v – брутто (суммарная) скорость процесса, v_p – скорость прямой реакции полимеризации, v_d – скорость обратной реакции деполимеризации, $T_p^{/}, T_p^{//}, T_p^{///}$ – равновесные температуры процесса полимеризации,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

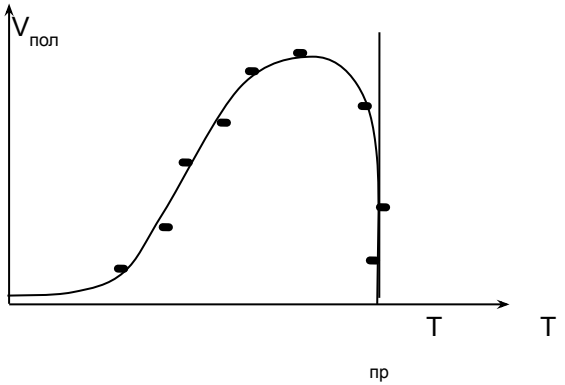
$$\frac{1}{T_{макс}} - \frac{1}{T_p} = -\frac{R\ln(1-\Delta H_p / E_p)}{\Delta H_p},$$

Методы определения предельной температуры: кинетический подход

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

$$\Delta H_p^o = f(T) \qquad \Delta S_p^o = f(T)$$

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

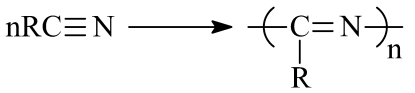


Тпр может быть определена экспериментально по резкому снижению скорости полимеризации при проведении экспериментов при разной температуре

Предельная температура полимеризации некоторых мономеров

мономер	Физ состояние	Тпред °С
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)

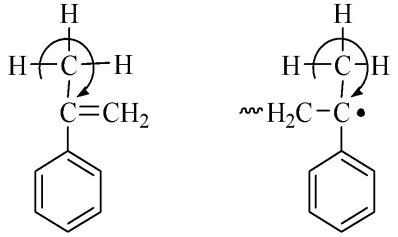
Факторы влияющие на теплоту полимеризации



1.Резонансная стабилизация звена;

20,9-41,8 кДж/моль

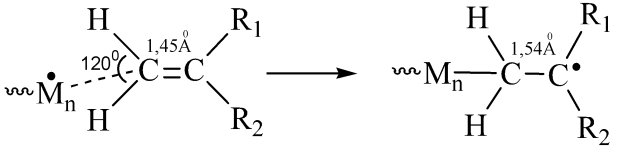
2.Сопряжение и сверхсопряжение;



α -метилстирол

–(29,3-35,1) кДж/моль и $T_{пр.}$=61ºС.

3. Стерические напряжения



$(-CH_2-CH_2-O-)_n$ ΔH= – 54,3 кДж/моль

$(-CH_2-CH(CH_3)-O-)_n$ ΔH= 0 кДж/моль, $T_{пр}$= -31^0C

4. Водородная связь и сольватация
20,9-41,8 кДж/моль

$\Delta H = \Delta H_{гидр} + \Delta H_э$, $\Delta H_э$

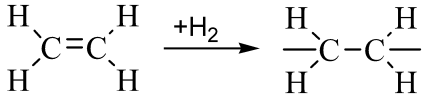
Для этилена:

$\Delta H_{гидр}$= –136,8 кДж/моль,

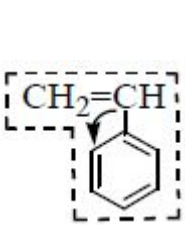
$\Delta H_э$= 43,5 кДж/моль,

ΔH= –93,3 кДж/моль

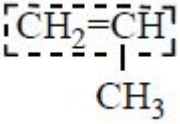
Определение вклада сопряжения в мономере:
гидрирование



Влияние сопряжения в мономере



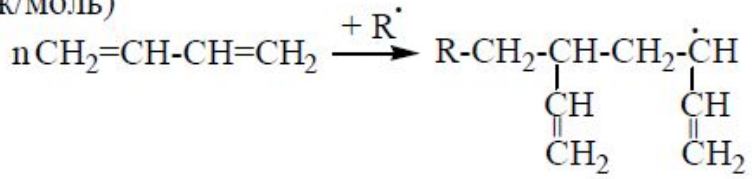
(Ö, S, NR)



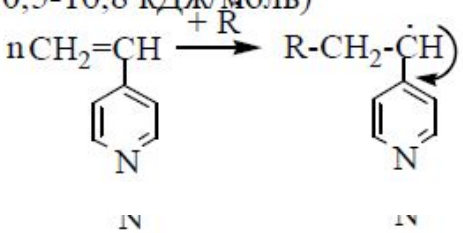
11,3 кДж/моль

в бутадиене

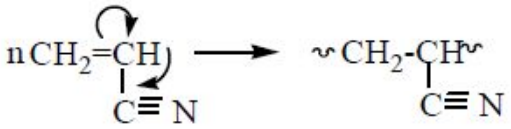
(~12,6 кДж/моль)



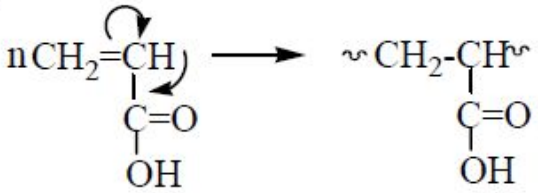
в винилпиридине (~10,5-16,8 кДж/моль)



в акрилонитриле



в акриловой кислоте

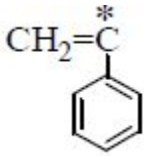


Влияние структурных факторов на тепловой эффект

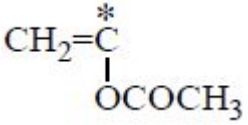
Наличие альфа-заместителя при двойной связи:

Альфа- алкил

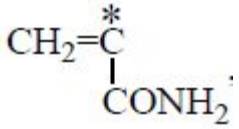
8,4 кДж/моль.



стирол

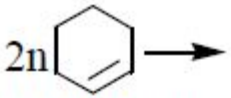


метилметакрилат

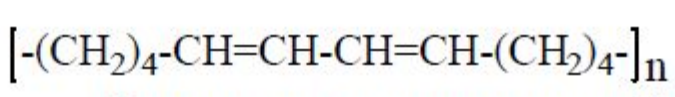


акриламид

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



(в мономере



(резонансно-индуцированный полимер

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

($Q_p^{CH_2=CH_2}$ =96,4 кДж/моль)

тетрафторэтилен ($Q_p^{CF_2=CF_2}$ =197 кДж/моль)ь)

Водородные связи типа *O…H-O* или *N-H…O*

- акриловая кислота $CH_2=CH-COOH$ ($-\Delta H_{жт}$ =67,2 кДж/моль),
- метакриловая кислота $CH_2=C(CH_3)-COOH$ ($-\Delta H_{рр}$ =42,4 кДж/моль),
- акриламид $CH_2=CH-C(=O)-NH_2$ ($-\Delta H_{рр}$ =60,5 кДж/моль),
- метакриламид $CH_2=C(CH_3)-C(=O)-NH_2$ ($-\Delta H_{рр}$ =35 кДж/моль).

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

$$\Delta G = 0$$

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

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

$$T\text{пр} = \frac{\Delta U}{\Delta S} + p\frac{\Delta V}{\Delta S}$$

$$\mu_{\text{п}} = \mu_{\text{м}} = \mu'_{\text{м}} + RTln[M]_{\text{р}}$$

$$\mu'_{\text{м}} = \frac{\partial G}{\partial x} = \frac{\partial H'}{\partial x} - \frac{\partial S'}{\partial x}$$

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

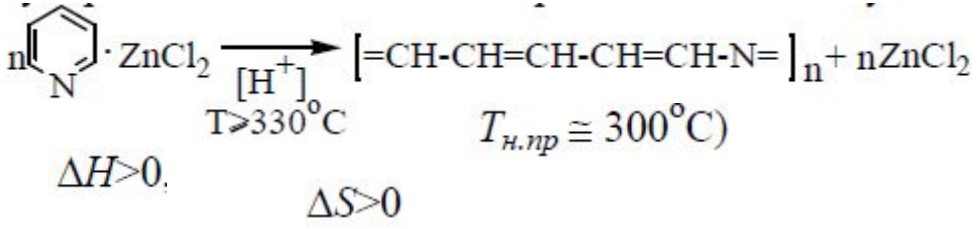
$$T_{\text{р}} = \frac{\Delta H'}{\Delta S' + Rln[M]_{\text{р}}}$$

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

Влияние комплексообразования мономера

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

Полимеризация пиридина в присутствии $ZnCl_2$



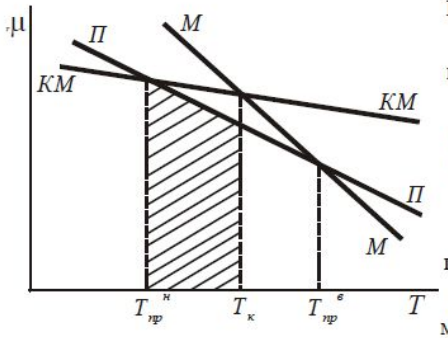
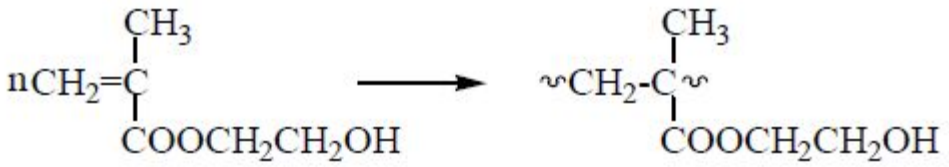


Рис.7. Зависимость химического потенциала μ полимера ($П$), мономера (M) и комплекса мономера ($КМ$) от температуры: $T_{пр}^{н}$ – нижняя предельная температура полимеризации (химические потенциалы комплекса и полимера равны), $T_к$ – температура термического распада комплекса (химический потенциал комплекса становится выше химического потенциала свободного мономера), $T_{пр}^{в}$ – 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

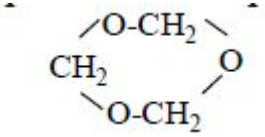
ΔH_p : 10,5…16,8 кДж/моль



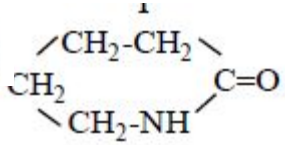
Влияние кристаллизации полимера на возможность протекания полимеризации

Кристаллизация полимера способствует полимеризации

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

триоксан 

полиоксиметилен – высококристаллический полимер

α-пиперидон 

Альфа – метилстирол:
атактический : $T_{пр}$=61°C
изотактический : T=70°C 0,08 моль/л

•Выделение полимера в новую фазу также может смещать равновесие ;

Влияние давления на предельную температуру полимеризации

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

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

$$Tпр = \frac{\Delta U}{\Delta S} + p\frac{\Delta V}{\Delta S}$$

мономер	-ΔV, мл/моль	-ΔH, кДж/моль	ΔV/ΔH, 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°С)	13.3	-0.46
Спл SO_2 – гексен-1	66.0	87.0	0.76
формальдегид	14.3 (-30°С)	70.0	0.20
циклогептан	17.8	21.4	0.83

Предельная температура возрастает примерно на 7°С 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

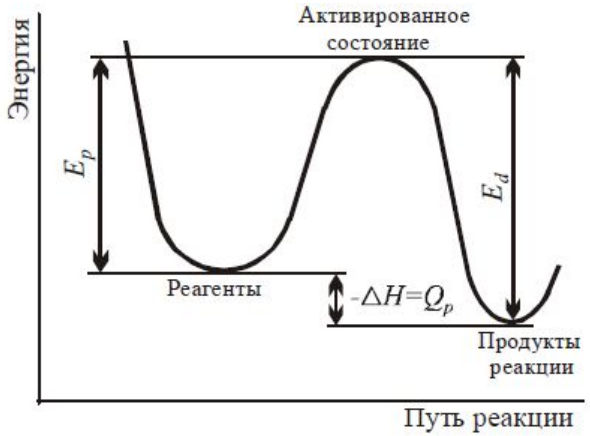


Рис. 4. Зависимость скорости полимеризации от температуры

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

$(E_p - E_{обр}/2) \approx 21\text{-}25$ 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; α=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.