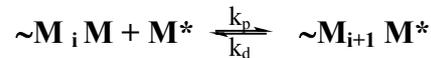


## II. ТЕРМОДИНАМИКА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Реакция роста цепи обратима, наряду с присоединением мономера к активному центру может происходить и его отщепление-деполимеризация:



В равновесии с активными центрами всегда остается некоторое количество мономера, равновесная концентрация которого определяется термодинамическими характеристиками системы и поэтому не зависит от механизма процесса.

Термодинамическая возможность полимеризации, как и любой химической реакции, определяется условием:

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S < 0 \quad (1)$$

Изменение изобарно-изотермического потенциала реакции связано с константой ее равновесия ( $K_{рав}$ ) уравнением:

$$\Delta G = \Delta G^o + RT \ln K_{рав} \quad (2)$$

где  $\Delta G^o$  представляет собой разность изобарно-изотермических потенциалов мономера и полимера в стандартных состояниях (для мономера — это жидкость или одномолярный раствор, для полимера — это аморфный или слабокристаллический полимер, либо его одномолярный раствор в расчете на повторяющееся звено полимера).

При равновесии  $\Delta G = 0$ , следовательно

$$\Delta G^o = -RT \ln K_{рав} \quad (3)$$

Кинетическим условием равновесия является равенство скоростей роста и деполимеризации цепи. Константа полимеризационно-деполимеризационного равновесия ( $K_{рав} = k_p/k_d$ ) при достаточно большом молекулярном весе образующегося полимера ( $\bar{P}_n \gg 1$ ,  $\bar{P}_n$  - степень полимеризации) зависит только от равновесной концентрации мономера:

$$K_{рав} = 1/[M]_{рав} \quad (4)$$

Из уравнений (3) и (4) получаем:

$$\Delta G^o = RT \ln [M]_{рав} \quad \text{или}$$

$$\Delta H^o - T \Delta S^o = RT \ln [M]_{рав}$$

откуда следует, что

$$T_{рав} = \frac{\Delta H^{\circ}}{\Delta S^{\circ} + R \ln[M]_{рав}} \quad (5a)$$

$$\text{или } \ln[M]_{рав} = \frac{\Delta H^{\circ}}{RT_{рав}} - \frac{\Delta S^{\circ}}{R} \quad (5б)$$

Из уравнений (5) следует однозначная связь между  $T_{рав}$  и  $[M]_{рав}$ : при данной температуре полимеризация идет только при концентрациях мономера превышающих равновесную концентрацию, определяемую из уравнения (5б). В то же время для раствора мономера любой концентрации из уравнения (5a) можно найти такую температуру, при которой полимеризация не будет идти, так как скорость роста и деполимеризации при этих условиях равны.

Как следует из уравнения (1) термодинамическая возможность осуществления полимеризации определяется изменением как энтальпии, так и энтропии системы, причем вклад энтропийного члена будет изменяться с температурой реакции.

При полимеризации по кратным связям энтропия системы всегда уменьшается, т.е. процесс по энтропийным соображениям невыгоден. Расчеты и измерения энтропии для полимеризации большинства виниловых мономеров показывают, что  $\Delta S^{\circ}$  составляет  $-100 - -120$  Дж/К·моль. Слабая зависимость  $\Delta S^{\circ}$  от природы мономера связана с тем, что основной вклад в  $\Delta S^{\circ}$  вносит потеря поступательных степеней свободы молекул мономеров. Напротив,  $\Delta H^{\circ}$  изменяется в зависимости от химического строения мономера в довольно широких пределах ( $\Delta Q^{\circ} = -\Delta H^{\circ}$  варьируется от нескольких кДж/моль до 100 кДж/моль), что обусловлено различием природы кратной связи и ее заместителей. Отрицательные значения  $\Delta H^{\circ}$  свидетельствуют о том, что полимеризация выгодна с точки зрения энтальпийного фактора. При обычных температурах порядка 25°C полимеризация термодинамически разрешима для мономеров, тепловой эффект которых превышает 40 кДж/моль. Это условие соблюдается для большинства виниловых мономеров. Однако, при полимеризации по C=O связи тепловые эффекты ниже 40 кДж/моль. Поэтому условие  $\Delta G < 0$  соблюдается только при достаточно низких температурах, когда  $|T \Delta S^{\circ}| < |\Delta H^{\circ}|$ .

Известны мономеры, для которых при полимеризации происходит увеличение энтропии. Такое изменение  $\Delta S^\circ$  характерно для некоторых ненапряженных циклов. Причем, поскольку полимеризация оказывается выгодной с энтропийной точки зрения, она может протекать даже при отрицательных тепловых эффектах (полимеризация циклов  $S_8$  и  $Se_8$  с образованием линейных полимеров).

Для определения влияния температуры на равновесную концентрацию мономера в системе представим уравнение (5б) в следующем виде:

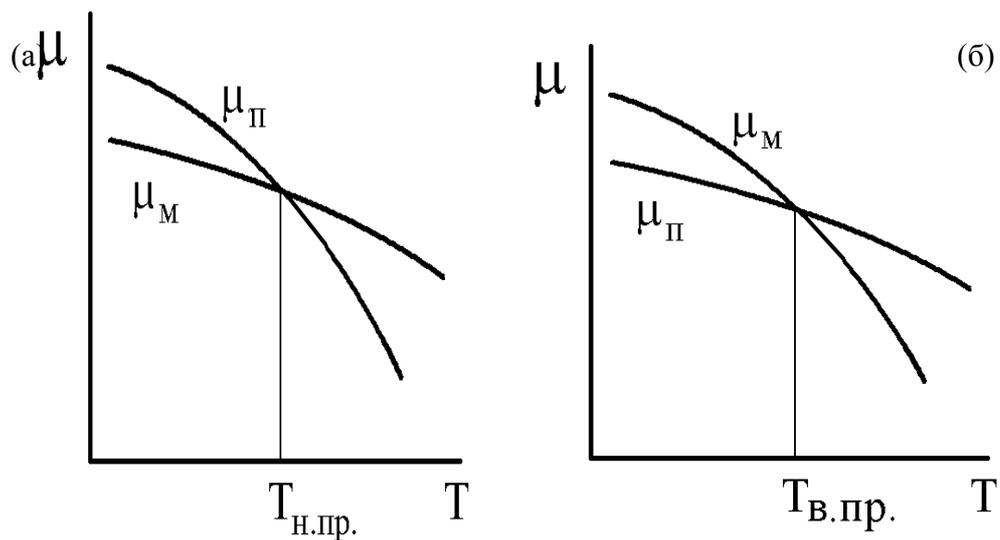
$$[M]_{рав} = \exp(\Delta H^\circ / RT_{рав}) / \exp(\Delta S^\circ / R) \quad (6)$$

Из этого выражения следует, что характер изменения  $[M]_{рав}$  с температурой определяется только знаком теплового эффекта полимеризации и не зависит от знака изменения энтропии полимеризации. В случае  $\Delta H^\circ < 0$ , что характерно для виниловых мономеров, концентрация мономера в равновесии с полимером увеличивается с ростом температуры реакции. Верхний предел увеличения  $[M]_{рав}$  ограничен концентрацией мономера в массе. Это означает, что для мономеров с  $\Delta H^\circ < 0$  существует верхняя предельная температура —  $T_{в.пр}$ , выше которой полимеризация термодинамически невозможна даже для мономера в чистом виде. Напротив, при условии, что  $\Delta H^\circ > 0$ ,  $[M]_{рав}$  увеличивается при уменьшении температуры реакции. Следовательно, для мономеров с отрицательным тепловым эффектом существует нижняя предельная температура —  $T_{н.пр}$ , ниже которой полимеризация термодинамически запрещена. Температурные зависимости химического потенциала мономера и его полимера для обоих случаев предельных температур приведены на рис.1(а, б). Случаи, когда эти зависимости не пересекаются, известны, но они не представляют практического интереса.

**Таблица 1.** Параметры полимеризационно-деполимеризационного равновесия некоторых мономеров.

Мономер	$-\Delta H^\circ$ (кдж/моль)	$[M]_{рав}$ (25 С) (моль/л)	$T_{в.пр}$ , °С
Винилацетат	88.0	$1 \cdot 10^{-9}$	-
Стирол	69.0	$1 \cdot 10^{-6}$	310
Метилметакрилат	57.0	$1 \cdot 10^{-3}$	220
$\alpha$ -Метилстирол	34.3	2.2	61

Значения  $T_{в.пр.}$  и других параметров полимеризационно-деполимеризационного равновесия ряда мономеров представлены в следующей таблице, более подробные данные можно найти в справочной литературе.



**Рис.1.** Нижняя (а) и верхняя (б) предельные температуры полимеризации.