

Задача № 3. Реакция деполимеризации – полимеризации полиметилметакрилата.

Цель работы: Изучение обратимости реакции полимеризации/деполимеризации полиметилметакрилата (ПММА) по схеме:
полиметилметакрилат → метилметакрилат → полиметилметакрилат

Реактивы: ПММА, 2,2'-азобис(изобутиронитрил) (АИБН).

Приборы и посуда: Горелка Бунзена, стакан на 50 мл, круглодонные колбы на 100 мл (2 шт.), стеклянные пробки (2 шт.), переходник с боковой трубкой, воронка со шлифом 14/23, прямой холодильник, аллонж, термометр, мерный цилиндр на 25 мл, полоски асбестовой ткани, пробирка с резиновой пробкой со вставленной в нее стеклянной трубкой для проведения полимеризации, весы, часовое стекло, спички, пробковые подставки под круглодонные колбы (2 шт.).

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

1. Химия процессов полимеризации-деполимеризации. Идеальный способ утилизации полимерных отходов – регенерация мономеров из использованных полимеров с последующей повторной полимеризацией, особенно в том случае, если полимерные отходы грязные, окрашенные или содержат наполнители. Разложить полимер на исходный мономер можно путём нагревания полимера. Однако в зависимости от химической природы полимера разрыв химических связей в основной цепи макромолекулы при нагревании может происходить либо с преимущественным образованием мономера (***деполимеризация***), либо с образованием смеси различных продуктов, главным образом цепочек олигомеров различной молекулярной массы. Выход мономера в последнем случае незначителен.

Для протекания реакции деполимеризации необходимо выполнение следующих условий:

1) Низкое значение энтальпии реакции полимеризации (по абсолютному значению);

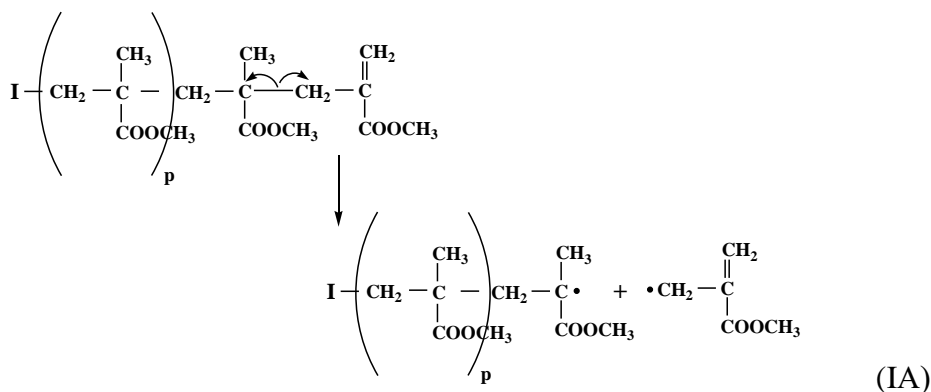
2) наличие четвертичного атома углерода в основной цепи;

К сожалению, лишь немногие полимеры удовлетворяют этим условиям. Одним из таких полимеров является полиметилметакрилат (ПММА, плексиглас, оргстекло). Его деполимеризация начинается при $\sim 220^\circ\text{C}$, и при температурах от 300 до 350°C реакция происходит количественно путем последовательного отщепления молекул мономера от полимерной цепи.

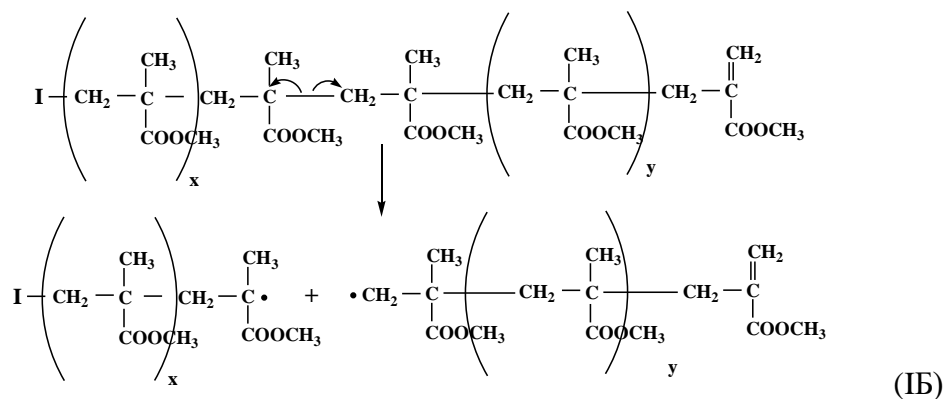
Деполимеризация – это цепной радикальный процесс, который начинается со случайного разрыва химических связей в основной цепи макромолекулы (инициирование). Развитие цепи сопровождается отщеплением мономера и переносом неспаренного электрона на соседнее звено. Также протекают реакции обрыва цепи за счет взаимодействия двух макрорадикалов и передачи цепи на другую макромолекулу.

Схема элементарных стадий термической деполимеризации ПММА, полученного радикальной полимеризацией, выглядит так:

(1) Инициирование цепи (образование свободных радикалов) происходит вследствие случайного термического разрыва химических связей в полимерной цепи:

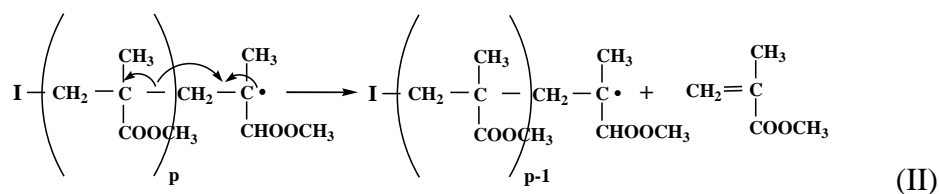


ИЛИ

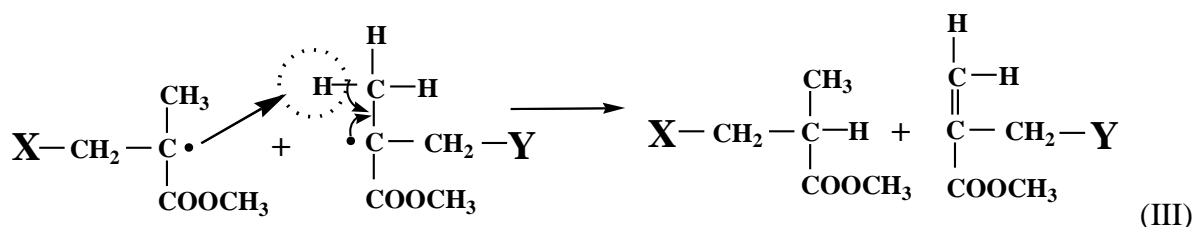


I – фрагмент инициатора на одном из концов цепи (радикал – химическая частица с неспаренным электроном, неспаренный электрон обозначен точкой).

(2) Развитие цепи (собственно деполимеризация) представляет собой процесс последовательного отщепления молекул мономера от конца цепи с уменьшением степени полимеризации на единицу:



(3) Обрыв цепи (гибель свободных радикалов) происходит при встрече любых двух радикалов ПММА. При этом наблюдается перенос атомов водорода с одного радикала на другой, на конце одной цепи образуется насыщенная C-H связь, на конце другой цепи образуется двойная C=C связь, неспаренные электроны исчезают:



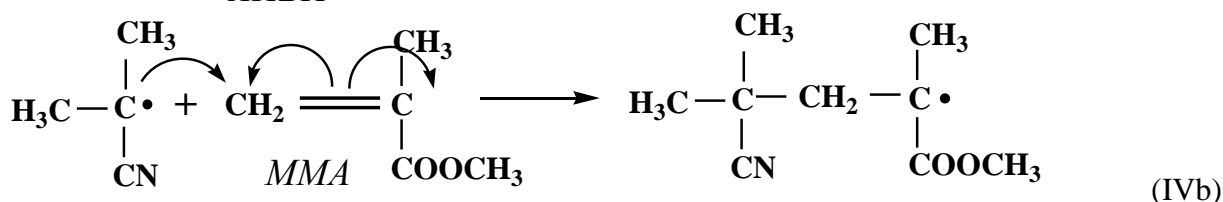
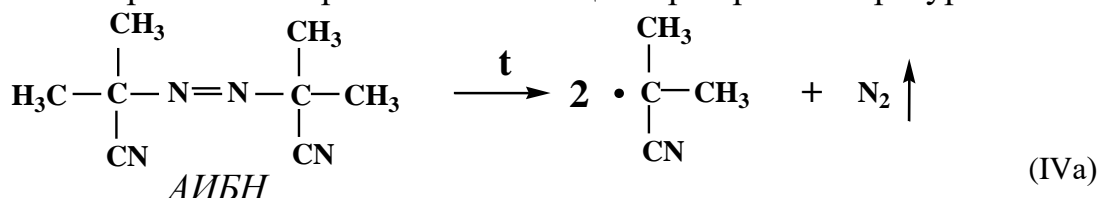
Реакция III характерна для радикалов ПММА и называется диспропорционированием.

Стадия обрыва цепи прекращает процесс деполимеризации. Однако каждая из образовавшихся молекул X и Y через какое-то время вновь распадается на два

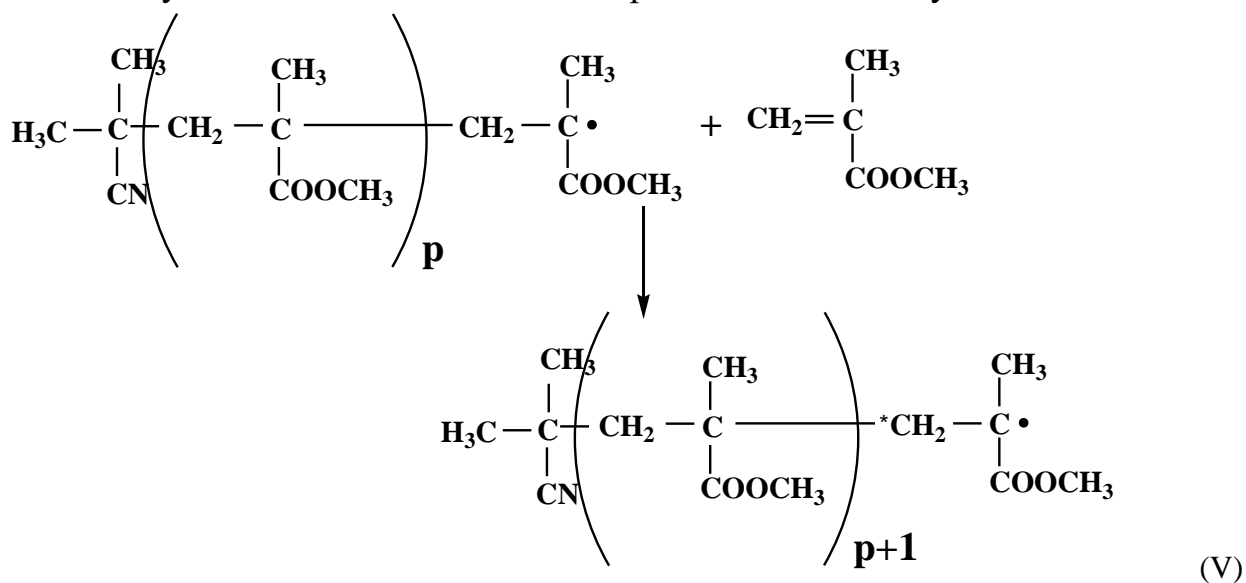
радикала по реакции (I), и процесс деполимеризации (II) будет продолжаться до полного превращения полимера в мономер.

Обратная реакция превращения мономера в полимер (*реакция полимеризации*) протекает при существенно более низких температурах (60 – 80°C) при смешении мономера, метилметакрилата (ММА), и источника свободных радикалов (*инициатора*), например, 2,2'-азобис(изобутиронитрила) (АИБН). Реакция образования полимера из ММА также носит цепной характер и состоит из стадий инициирования, роста и обрыва цепи:

(1) Инициирование цепи (образование свободных радикалов) происходит вследствие термического разложения инициатора при температуре 60 – 80°C:



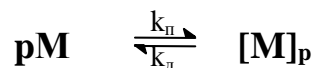
(2) Развитие (рост) цепи (собственно полимеризация) представляет собой процесс последовательного присоединения молекул мономера к концу радикала с увеличением степени полимеризации на единицу:



Легко заметить, что реакция V является обратной по отношению к реакции деполимеризации (реакция II).

(3) Обрыв цепи (гибель свободных радикалов) полностью идентичен реакции III, рассмотренной выше.

2. Термодинамика процессов полимеризации-деполимеризации. В общем виде равновесие между полимером и мономером можно записать следующим образом:



где M – мономер, $[M]_p$ – макромолекула полимера степени полимеризации p.

В этом уравнении прямая реакция является реакцией полимеризации, обратная – реакцией деполимеризации. По сути дела, обратимость реакции полимеризации – деполимеризации сводится к обратимости стадии развития цепи:



где $\sim M_{p\bullet}$ и $\sim M_{p+1\bullet}$ - макрорадикалы, степени полимеризации которых различаются на одно звено, k_p и k_d – скорости реакций полимеризации и деполимеризации соответственно.

Если степени полимеризации радикалов $\sim M_{p\bullet}$ и $\sim M_{p+1\bullet}$ не очень малы, то такие радикалы химически идентичны (принцип Флори) и для константы полимеризационно-деполимеризационного равновесия можно записать:

$$K_{рав} = k_p/k_d = \frac{[M_{p+1\bullet}]}{[M_{p\bullet}] * [M]_{рав}} \cong \frac{1}{[M]_{рав}} \quad (1)$$

где $[M]_{рав}$ – равновесная концентрация мономера в системе. Кинетическим условием равновесия является равенство скоростей деполимеризации и роста цепи.

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

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S < 0 \quad (2)$$

где ΔG – изменение изобарно-изотермического потенциала, ΔH – изменение

энтальпии, ΔS – изменение энтропии процесса, T – абсолютная температура.

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

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

где ΔG° представляет собой разность изобарно-изотермических потенциалов полимера и мономера 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), R – универсальная газовая постоянная.

При равновесии $\Delta G = 0$, следовательно

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K_{рав} \quad (4)$$

Из уравнений (1) и (4) получаем:

$$\Delta G^{\circ} = RT \ln [M]_{рав} \quad (5a), \text{ или}$$

$$\Delta H^{\circ} - T \Delta S^{\circ} = RT \ln [M]_{рав}, \quad (5b)$$

откуда следует, что

$$T_{рав} = \frac{\Delta H^{\circ}}{\Delta S^{\circ} + R \ln [M]_{рав}} \quad (6a)$$

$$\text{или } [M]_{рав} = \exp\left(\frac{\Delta H^{\circ}}{RT_{рав}} - \frac{\Delta S^{\circ}}{R}\right) \quad (6b)$$

где $T_{рав}$ – температура, при которой устанавливается равновесие

Из уравнений (6) следует, что при данной температуре полимеризация идет только при концентрации мономера в системе, превышающей равновесную концентрацию; при концентрации мономера ниже равновесной идет деполимеризация.

Характер изменения $[M]_{рав}$ с температурой определяется только знаком теплового эффекта полимеризации и не зависит от знака изменения энтропии полимеризации. Когда $\Delta H^{\circ} < 0$, как в случае виниловых мономеров, концентрация мономера в равновесии с полимером увеличивается с ростом

температуры реакции. Верхний предел увеличения $[M]_{рав}$ ограничен концентрацией мономера в чистом веществе. 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.

Для ПММА $T_{в.пр}$ составляет около 300°C. Следовательно, нагревая ПММА выше этой температуры, можно количественно превратить его в мономер. При более низких температурах в присутствии инициатора можно полученный мономер перевести обратно в полимер. Осуществление цепочки превращений ***ПММА* → *ММА* → *ПММА*** и является целью данной работы

МЕТОДИКА РАБОТЫ

Этап 1. Деполимеризация.

В стеклянном стакане на 50 мл взвешивают около 10 г полиметилметакрилата (гранулы) и записывают показания весов в журнал. Круглодонную колбу на 100 мл закрепляют в *лапке с намоткой из асбестовой нити*, после этого через воронку со шлифом в колбу засыпают навеску ПММА. **Только после наполнения колбы собирают установку, изображенную на рис. 1.** Сверху прибор закрывают стеклянной пробкой, холодильник используется как воздушный, т.е. без подключения воды. При установке круглодонную колбу поднять на такую высоту, чтобы расстояние между дном колбы и горелкой составило около 13 – 15 см. **(Внимание: при работе с газовой горелкой использовать защитные очки!)**. Зажечь газ, равномерно обогреть колбу круговыми движениями рукой с горелкой, после этого горелку установить прямо под колбой по центру и наблюдать за процессом. Конденсат ММА собирают в мерный цилиндр (на 25 мл). Возгонку ПММА прекращают, когда количество конденсата в мерном цилиндре приблизится к объему 10 мл, а остатки ПММА в колбе начнут сильно обугливаться. Горелку выключают, ***после остывания*** прибор разбирают, переходник, аллонж и холодильник

ополаскивают ацетоном и сушат на воздушной сушилке, колбу не моют, ставят на пробковую подставку и оставляют под тягой. Измеряют объем конденсата в цилиндре, рассчитывают его массу, используя плотность ММА ($\rho = 0,936 \text{ г/см}^3$). Зная исходную навеску ПММА, оценивают выход реакции в процентах.

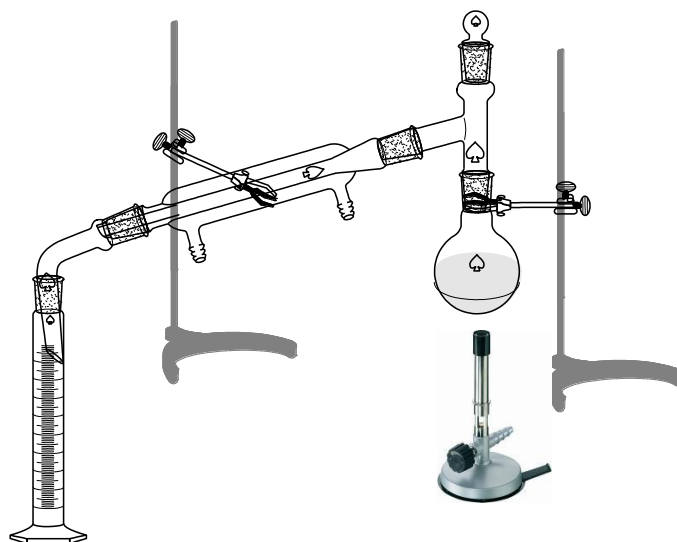


Рис. 1 Прибор для проведения деполимеризации.

Этап 2. Перегонка.

В чистую круглодонную колбу на 50 мл через воронку со шлифом добавляют кусочек кипятыльника (пористый керамический материал, для равномерного кипения жидкости при перегонке) и отрезают ножницами маленький кусочек (2-5 мм) медной проволоки (для связывания кислорода при перегонке), заливают ММА из цилиндра. Цилиндр ополаскивают ацетоном и высушивают. Собирают прибор для перегонки согласно рис. 2, в качестве приемника используют вымытый и высушенный мерный цилиндр, круглодонную колбу берут новую. Перегонку выполняют при атмосферном давлении, осторожно нагревая колбу с веществом на горелке (*горелку всё время держат в руках, регулируя интенсивность кипения*), холодильник используют как воздушный. *Записывают температуру кипения ($T_{\text{кип.}}$) в середине процесса перегонки, во время стабильного кипения жидкости.* Перегонку останавливают, когда в круглодонной колбе остается еще немного жидкости, а показания термометра

начнут расти. Для чистого ММА: $T_{\text{кип.}}=100^{\circ}\text{C}$. После охлаждения прибор разбирают, детали промывают ацетоном и сушат.

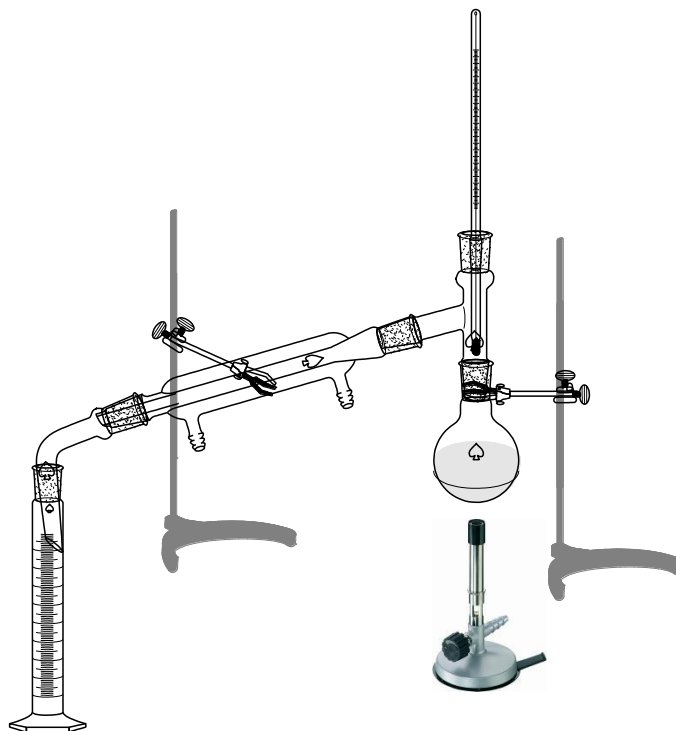


Рис.2. Прибор для перегонки ММА.

Этап 3. Получение газонаполненного полимера.

Измерив цилиндром объём полученного мономера, рассчитывают, **какое количество инициатора** необходимо взять, чтобы его концентрация составляла 0.05 моль/л. Необходимое количество инициатора взвешивают на часовом стекле и переносят в чистую сухую пробирку для полимеризации (**через воронку со шлифом**), добавляют туда перегнаный ММА и растворяют инициатор в мономере, слегка потряхивая колбу. (**ВНИМАНИЕ: убедиться в ПОЛНОМ растворении перекиси бензоила в мономере. Только после этого начинать нагревание.**) **Бросить в пробирку кусочек кипелки.** Пробирку закрывают пробкой со стеклянной трубкой. Закрепляют пробирку в штативе (рис. 4) и начинают **ОЧЕНЬ ОСТОРОЖНО** (*горелка работает только на*

газу, воздушное отверстие горелки перекрыто) нагревать раствор пламенем горелки (**ИСПОЛЬЗОВАТЬ ЗАЩИТНЫЕ ОЧКИ!**). Горелку всё время держат в руках. При малейшем вспенивании жидкости горелку очень быстро отводят в сторону. Как только вспенивание прекратится, снова нагревают пробирку (несколько секунд) и снова быстро отводят руку в сторону. Задача – поддерживать процесс легкого вспенивания жидкости, не допускать сильного вспенивания и «плевка». Когда жидкость сильно загустеет, а вспенивание будет происходить и без нагревания, горелку выключают. В течение нескольких минут образуется твердый газонаполненный пластик. Наблюдают за изменениями, происходящими в реакционной смеси.

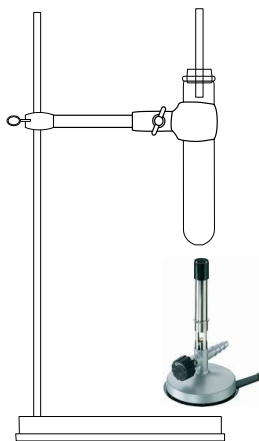


Рис.4. Прибор для полимеризации ММА.

ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

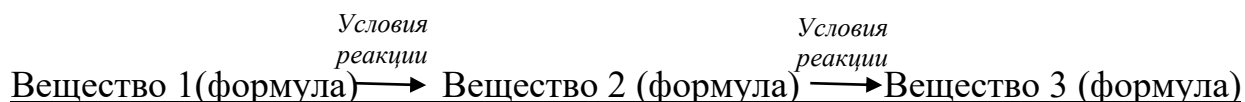
1. Результаты, полученные на этапах 1 и 2 представляют в виде таблицы:

Свойства продукта деполимеризации ПММА

Выход продукта, %	$T_{\text{кип.}}$

Полученное при выполнении этапа 1 вещество является: (написать название и химическую формулу)

2. Выводы: По результатам работы написать **общую схему** всех проведенных в работе **химических** реакций с указанием химических формул исходных веществ, химических формул продуктов реакции и условий проведения реакций:



В условиях реакции над стрелками указать приблизительную температуру реакции; если в реакционной смеси имеются дополнительные вещества, то указать их.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ЗАДАНИЯ

(ВЫПОЛНЯЮТСЯ В ЛАБОРАТОРНОМ ЖУРНАЛЕ):

Энтальпия полимеризации метилметакрилата $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)(\text{COOCH}_3)$

$\Delta H^\circ = -56$ кДж/моль, а энтропия полимеризации $\Delta S^\circ = -117$ Дж/(моль*К).

Плотность метилметакрилата $d = 0.936$ г/см³.

1. Оцените значение верхней предельной температуры полимеризации для ПММА (в градусах Цельсия). Универсальная газовая постоянная $R = 8.31$ Дж/(моль*К).

2. Если полимеризацию метилметакрилата проводить при температуре $T = 100^\circ\text{C}$, то какова будет равновесная концентрация мономера в системе (в моль/л) после завершения реакции?

3. Какие из перечисленных ниже промышленных полимеров можно превратить в мономеры с высоким выходом (более 80%) путём нагревания выше верхней предельной температуры полимеризации:

1. Полиметилметакрилат;

2. Полипропилен;
3. Полиэтилен;
4. Поли- α -метилстирол;
5. Поливинилхлорид;
6. Поливинилацетат;
7. Полиакриловая кислота;
8. Полиметилакрилат.

Напишите химические формулы всех перечисленных полимеров и поясните, что есть общего в структуре полимеров, которые при нагревании разлагаются (деполимеризуются) до мономеров. Объясните, почему при пиролизе других полимеров выход чистого мономера ничтожен.