

Высокомолекулярные соединения. Общие понятия

ОСНОВНЫЕ ТЕРМИНЫ И ПОНЯТИЯ

МАКРОМОЛЕКУЛА:

совокупность атомов или атомных групп, разных или одинаковых по химической природе, соединённых ковалентными связями в длинную, гибкую, цепную конструкцию



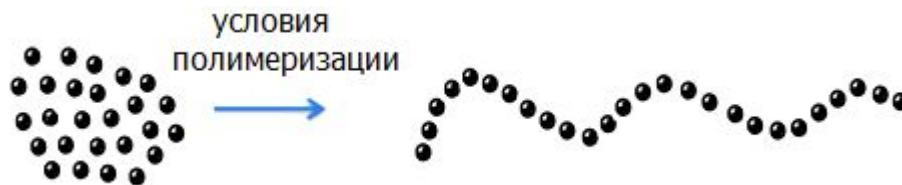
ПОЛИМЕРЫ: особый класс химических соединений, состоящих из макромолекул, специфика свойств которых обусловлена большой длиной, цепным строением и гибкостью.

Полимеры образуются в результате:

- Реакций (со)полимеризации и (со)поликонденсации мономеров;
- Полимераналогичных превращений в полимерах.

(Со)Полимеризация - процесс образования макромолекул из мономеров (одинаковых или разных)

Полимераналогичные превращения - процесс химической модификации полимеров, протекающий без изменения длины макромолекул

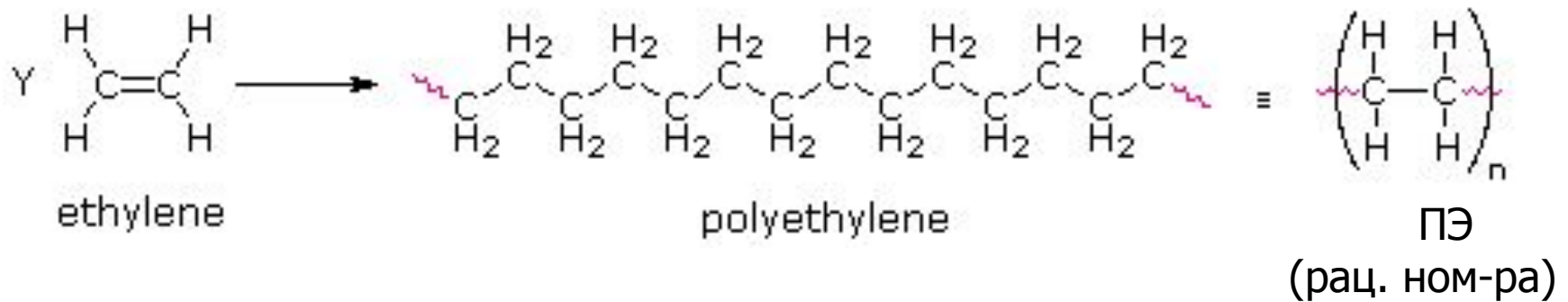


Исходные НМС, из которых образуются полимеры в результате реакций полимеризации называются **мономерами** (моно – один).



Структурная формула полимера –

строение повторяющегося звена, заключенное в скобки (круглые, квадратные) с указанием n , где n – степень полимеризации

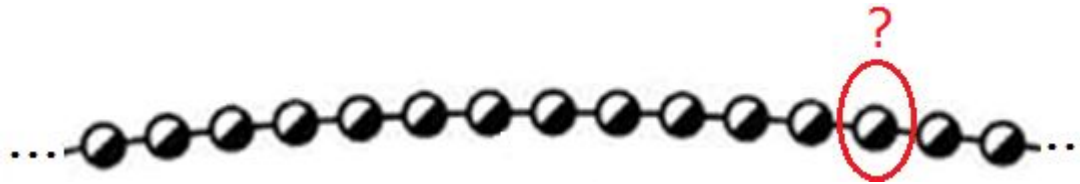


Если строение повторяющегося звена совпадает

- по природе атомов,
- по количеству атомов,
- порядку связи атомов

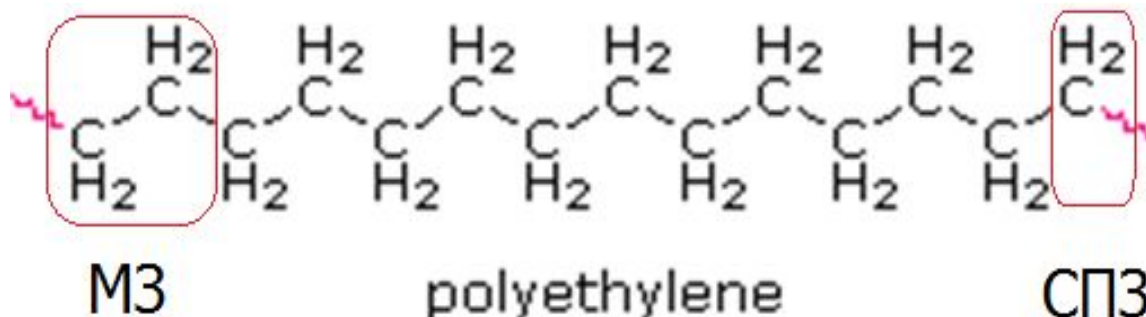
со строением мономера, то повторяющееся звено называется **мономерным**.

Основные понятия и определения курса



Мономерное звено (МЗ) – повторяющееся звено, которое образуется из молекулы мономера в процессе полимеризации, (совпадает по количеству, природе и порядку связи атомов с молекулой мономера).

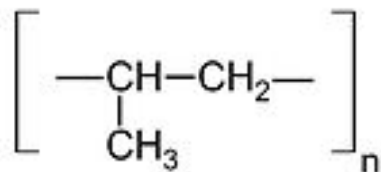
Составное повторяющееся звено (СПЗ) - наименьшее составное звено (атом или группа атомов), многократным повторением которого можно описать строение полимера.



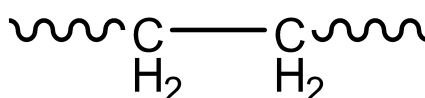
Полиметилен (сис. ном-ра)

Варианты изображения структурных формул

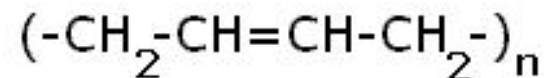
гомополимеров:



Полипропилен (ПП)

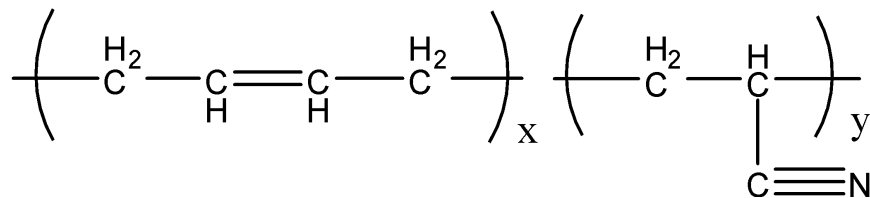


Полиэтилен (ПЭ)

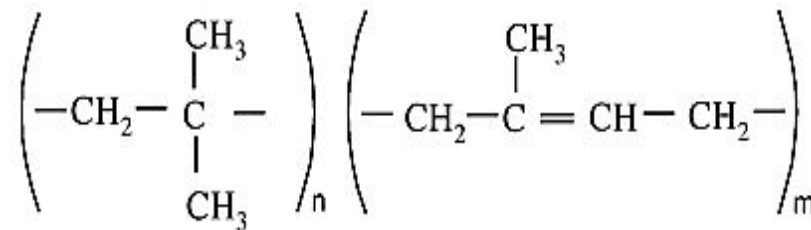


Полибутадиен (СКД)

сополимеров:

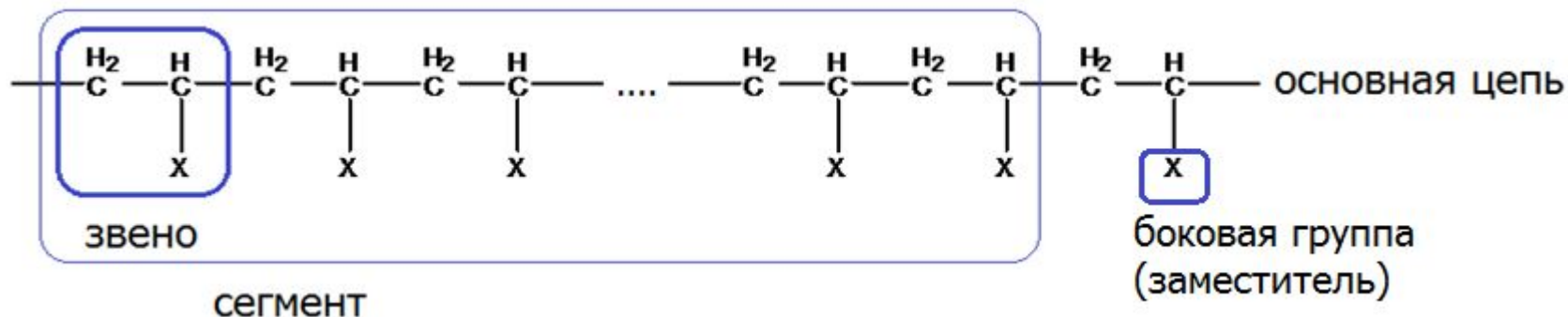


Бутадиен-нитрильный каучук (БНКС)

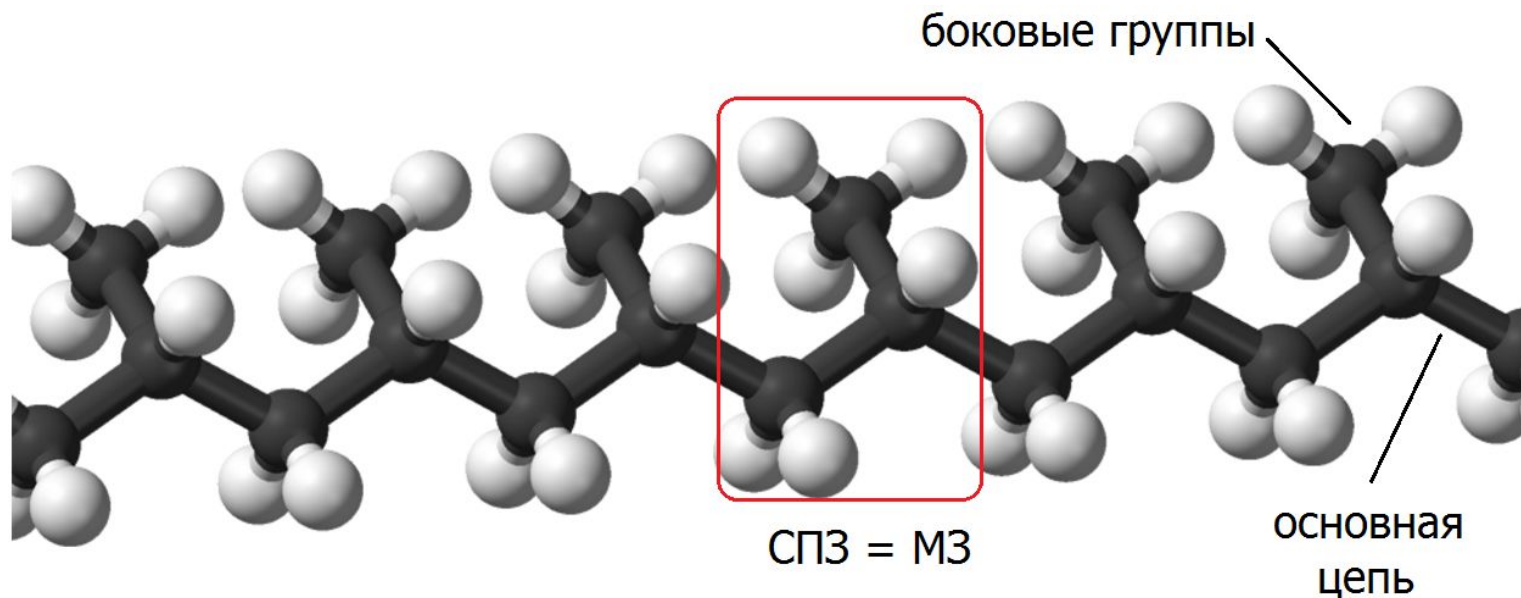


Бутилкаучук (БК)

Основные понятия и определения курса

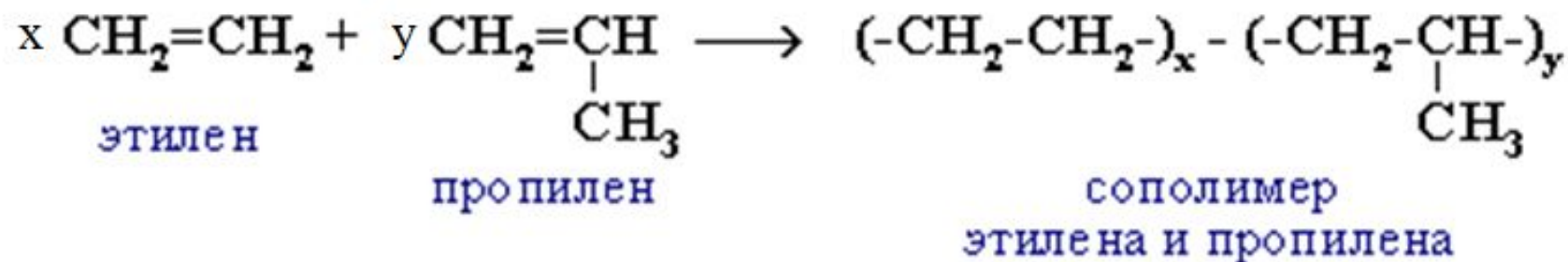
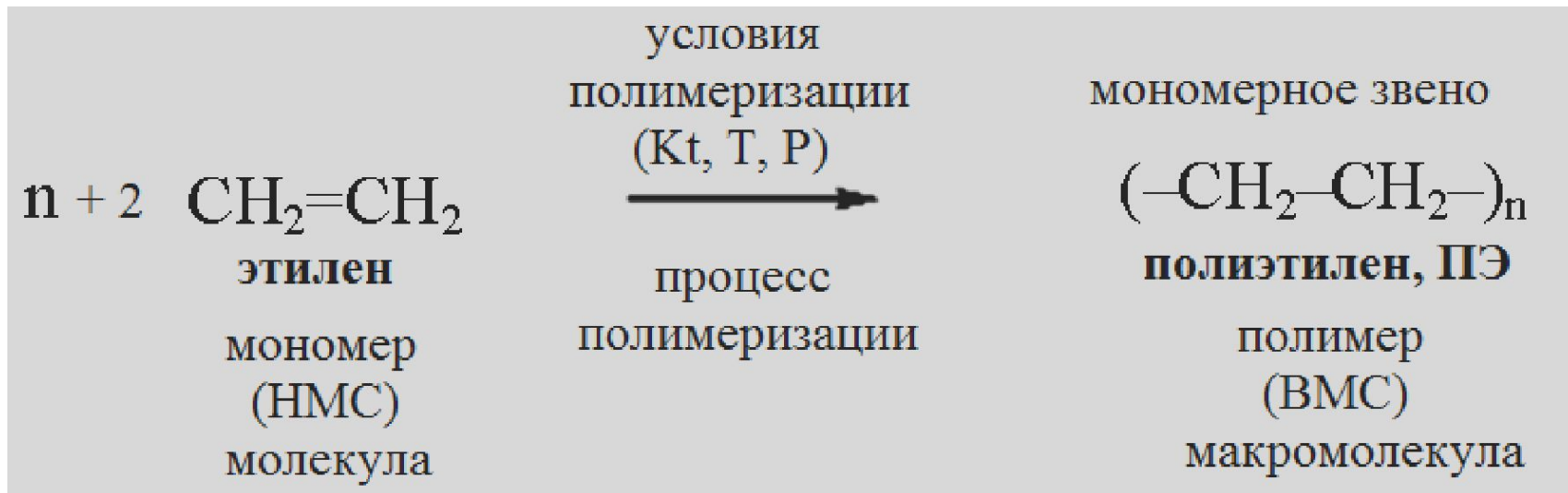


Структурные элементы макромолекул



Структурные элементы макромолекулы ПП

Основные понятия и определения курса



Степень полимеризации n (m, x, y в случае сополимеров) отражает количество структурных единиц в молекулах, может достигать сотни, тысячи единиц.

Молекулы полимеров имеют большую молекулярную массу $10^4 - 10^6$, чаще называются макромолекулами.

$$MM_{\text{пол}} = nM_{\text{зв}} \qquad n = MM_{\text{пол}} / M_{\text{зв}}$$

где $MM_{\text{пол}}$ - молекулярная масса полимера

$M_{\text{зв}}$ - молекулярная масса повторяющегося звена

Свойства полимера (физические и химические) **не изменяются** при добавлении или удалении одного или нескольких повторяющихся (мономерных) звеньев.

Олигомеры - соединения, построенные из повторяющихся мономерных единиц, при этом степень полимеризации невелика (*олигос* – немного), $MM \sim 10^3$.

Сходство с полимерами:

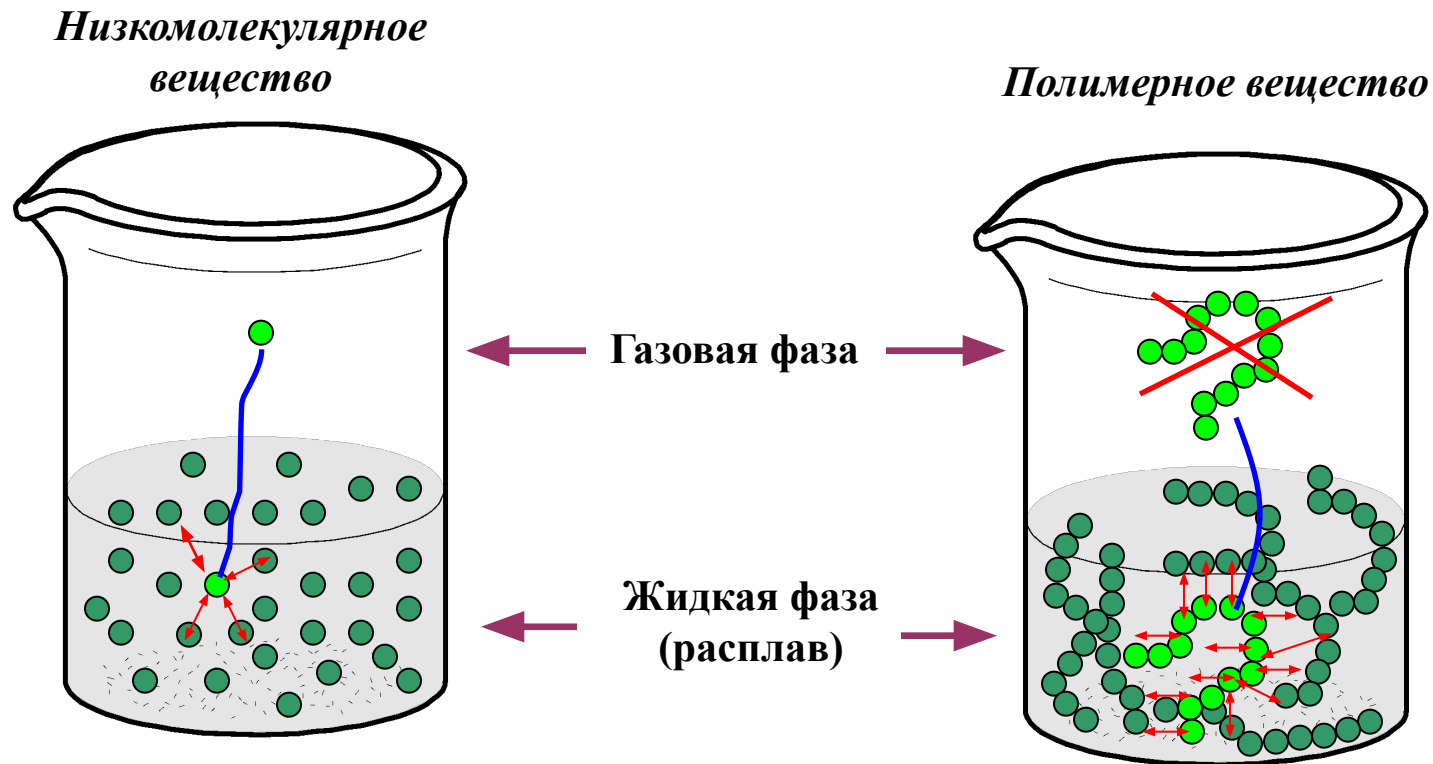
- состоят из повторяющихся структурных единиц

Отличия от полимеров:

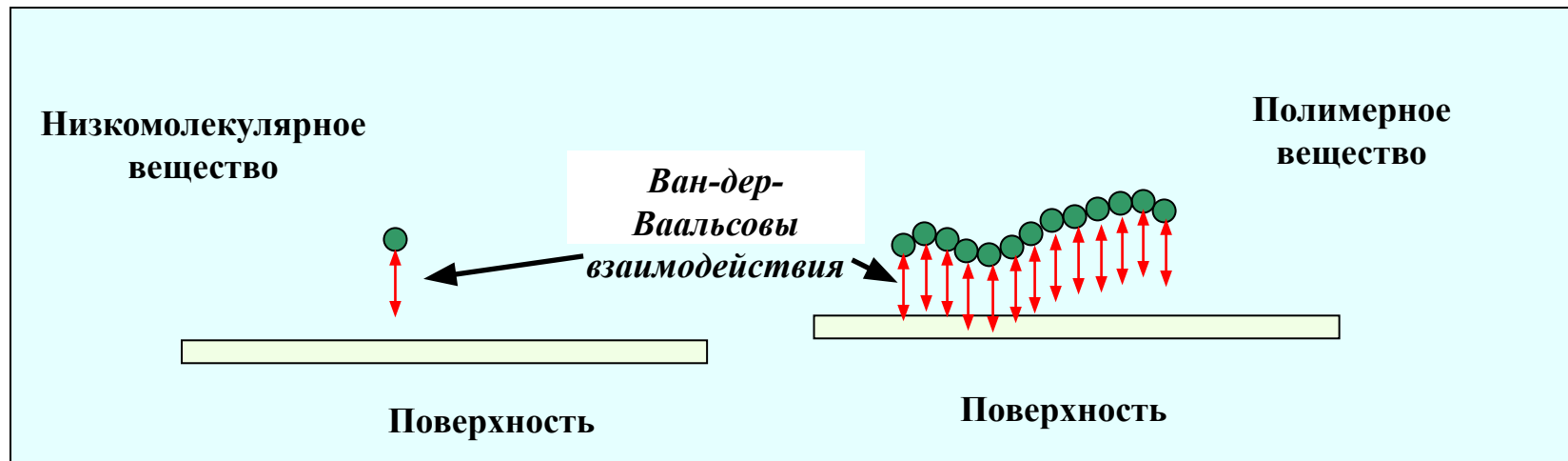
- имеют меньшую ММ
- при добавлении или удалении одного или нескольких мономерных звеньев свойства олигомера **изменяются**

Основные отличия от низкомолекулярных веществ

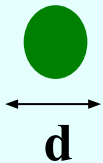
Отсутствие газообразного состояния у полимеров



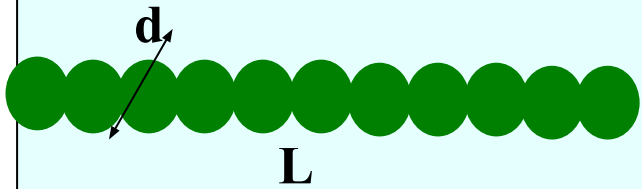
Адгезионные («клеякие») свойства полимеров



Основное фундаментальное свойство макромолекул – ГИГАНТСКАЯ АССИМЕТРИЯ

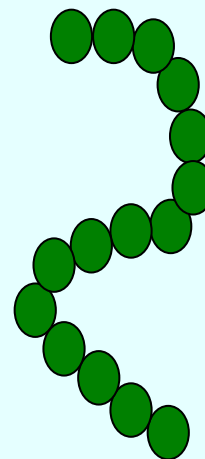
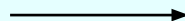
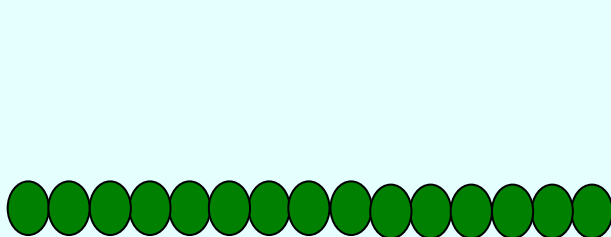


Форма малых молекул
приблизительно можно считать
сферической с диаметром d .



Если считать мономерные звенья приблизительно сферическими, тогда поперечные размеры макромолекулы равны d , в то время как контурная длина макромолекулы равна $L = P \times d$ (P – степень полимеризации). Тогда степень асимметрии макромолекулы равна $L/d \sim P \geq 10^2$. (для малых молекул $L/d \sim 1$). Следовательно, полимеры – это высокоасимметричные молекулы.

Следствие асимметрии макромолекул – их ГИБКОСТЬ



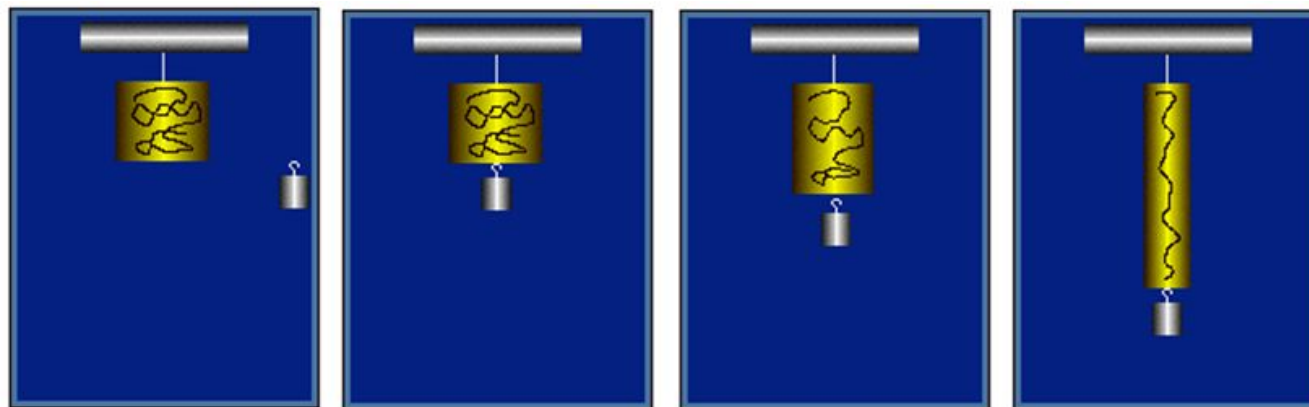
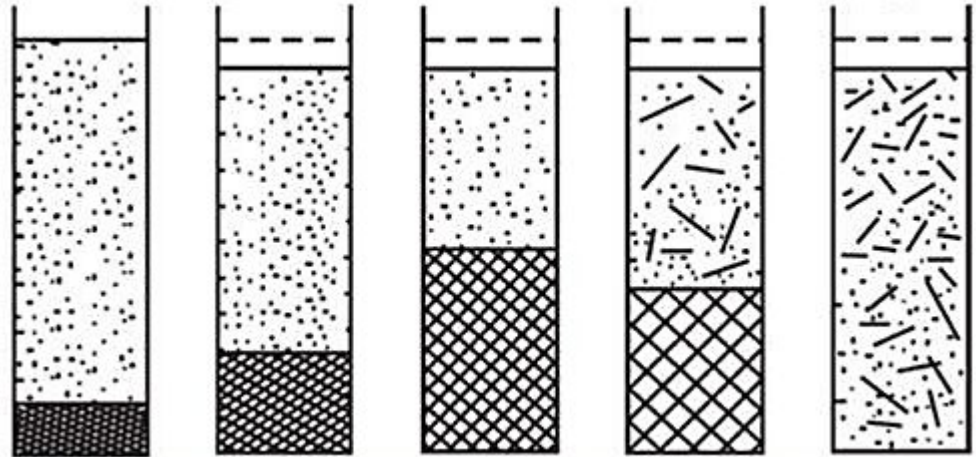
**Из-за асимметрии макромолекулы
легко изгибаются и принимают
различные пространственные
формы, известные как конформации**

Основные отличия ВМС от НМС

- Способны существовать только в конденсированном (твердом или жидком) состоянии.
- Растворы полимеров (даже разбавленные) имеют вязкость намного выше, чем более концентрированные растворы НМС.
- Растворение полимеров даже в термодинамически хороших растворителях проходит через стадию набухания.
- Полимеры способны к пленко- и волокнообразованию.
- Полимеры способны к развитию высокоэластической деформации, большой по величине и обратимой по своему характеру (каучуки).
- Химические реакции полимеров носят сложный характер; протекают неравномерно по длине макромолекулы.

Основные отличия ВМС от НМС

Процесс растворения полимера
даже в «хорошем»
растворителе через стадию
набухания



Сущность
высокоэластической
деформации
полимеров

Классификация, строение, номенклатура, изомерия полимеров

по происхождению

1. природные
2. искусственные
3. синтетические

по геометрии основной цепи

1. линейные
2. разветвленные
3. гребнеобразные
4. лестничные
5. дендритные и др.

по типу атомов в молекуле

органические
элементоорганические
неорганические

по типу мономерных звеньев

1. гомополимеры
2. сополимеры
 - а) статистические
 - б) чередующиеся
 - в) блочные
 - г) привитые

по отношению к температуре

1. термопластичные
2. терморезистивные

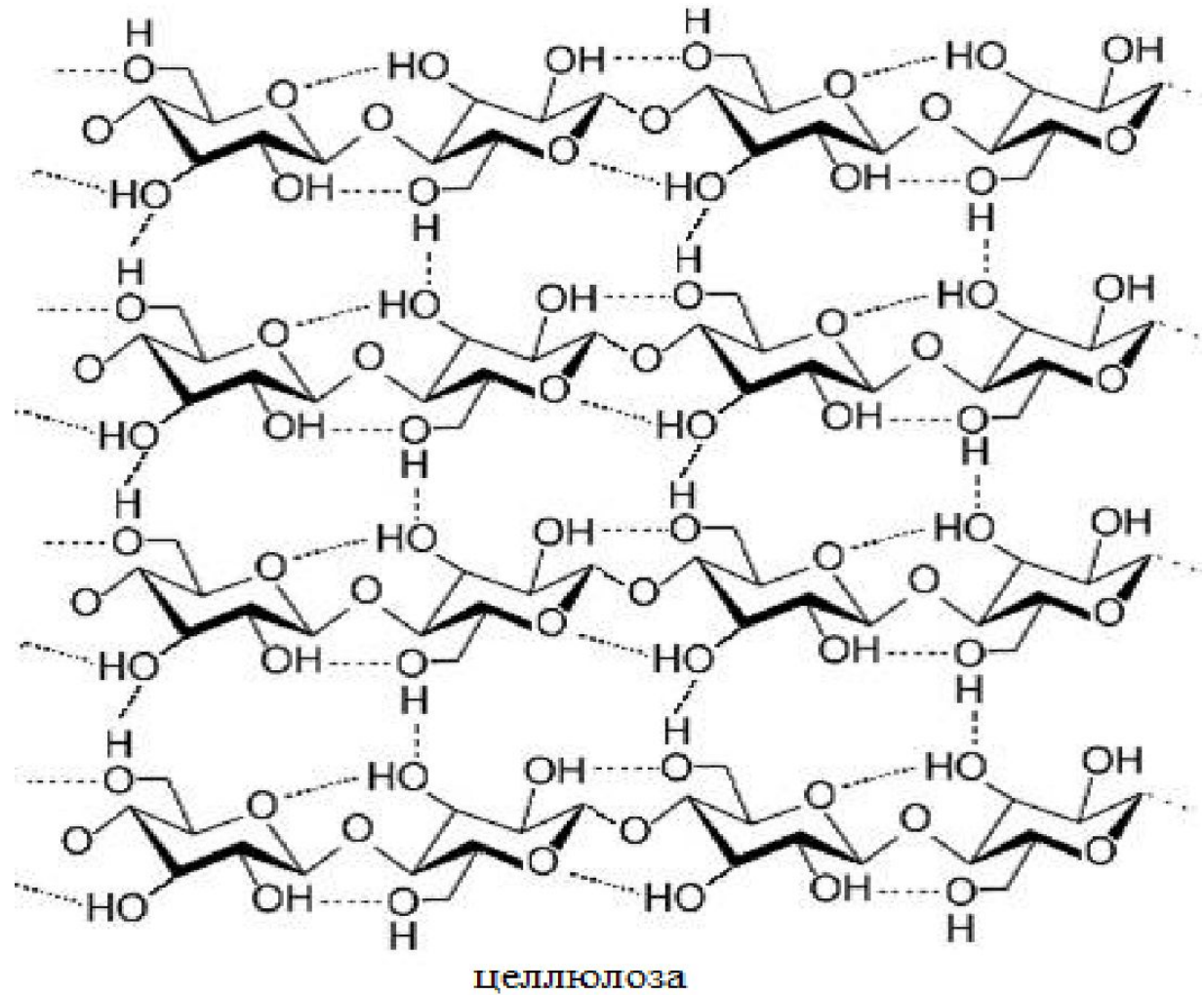
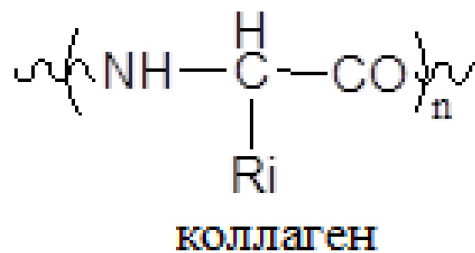
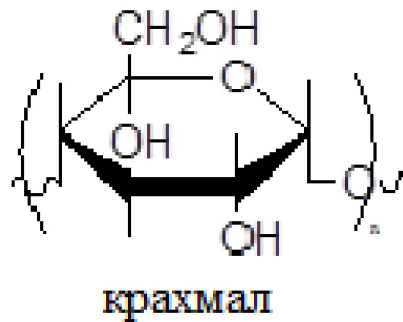
По происхождению

Природные (натуральные) – полимеры, выделенные из сырья животного, растительного, микробиологического, минерального происхождения. Образуются в ходе фото-, биосинтеза из простейших соединений под действием ферментов, света и других факторов;

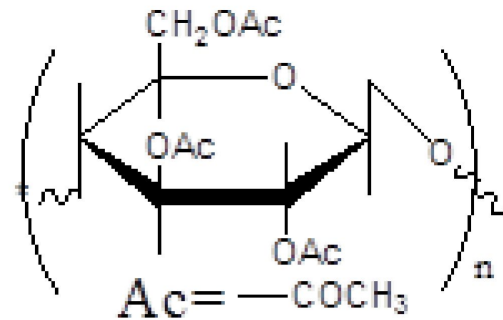
Искусственные - природные полимеры, подвергнутые химической, физической или биологической модификации;

Синтетические – полимеры, полученные путем химического синтеза из молекул мономеров или путем полимераналогичных превращений в полимерах.

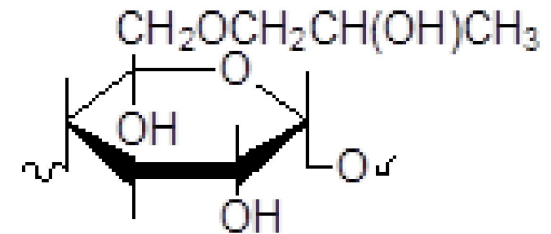
Природные



Искусственные

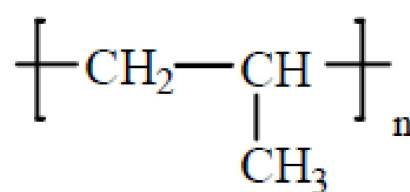


триацетилцеллюлоза

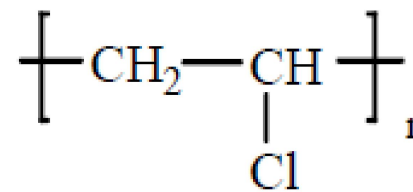


гидроксипропилкрахмал

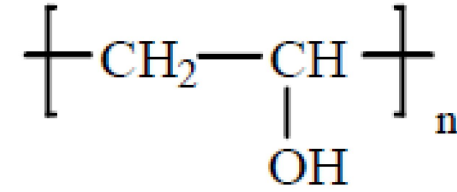
Синтетические



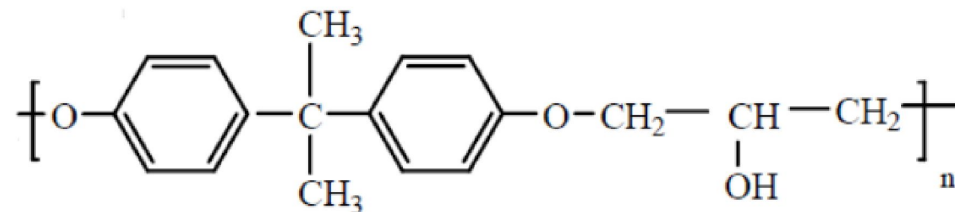
полипропилен



поливинилхлорид



поливиниловый спирт



эпоксидный полимер на основе
бисфенола А и эпихлоргидрина

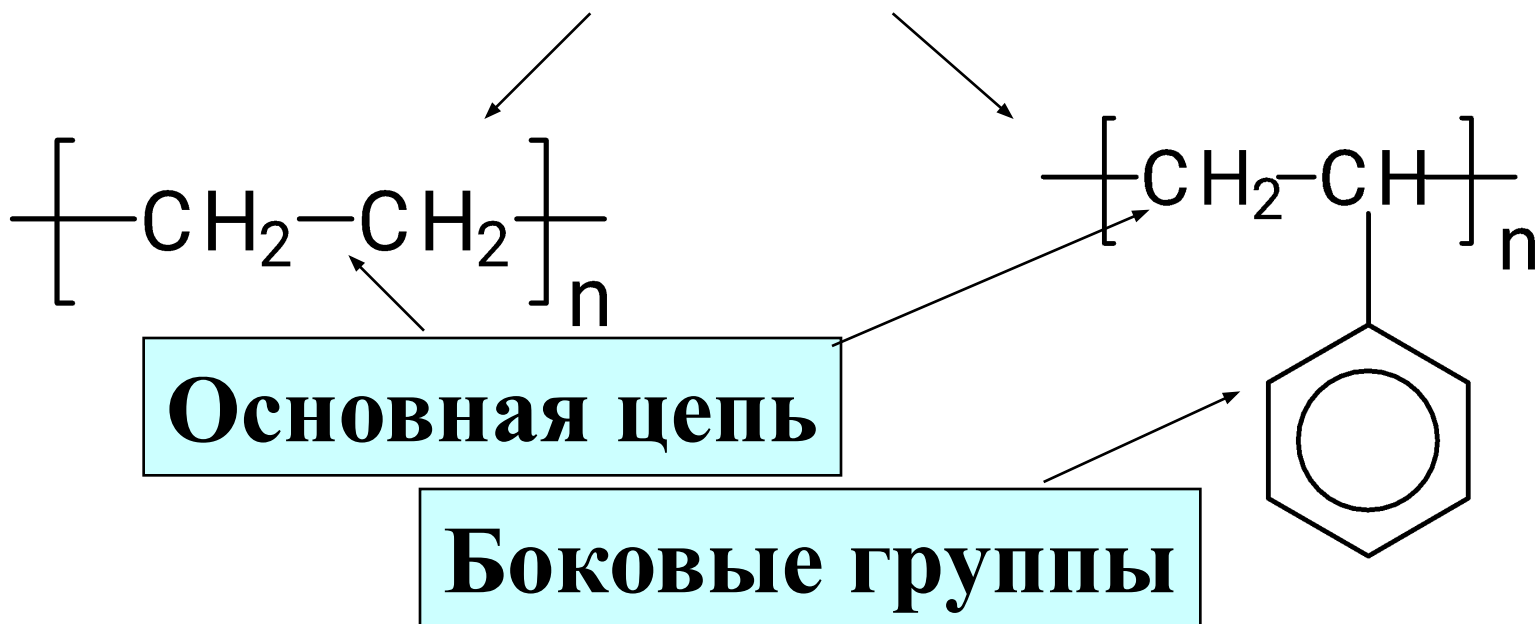
Классификация полимеров по природе мономерного звена

- **Органические**
 - Карбоцепные (полиэтилен, полистирол)
 - Гетероцепные (полиамиды, полиэфиры)
- **Элементоорганические** (силоксаны, полифосфазены)
- **Неорганические** (полифосфаты, полисиликаты)

Классификация полимеров по природе мономерного звена

- **Органические**
 - **Синтетические**

- Карбоцепные
(полиэтилен, полистирол)



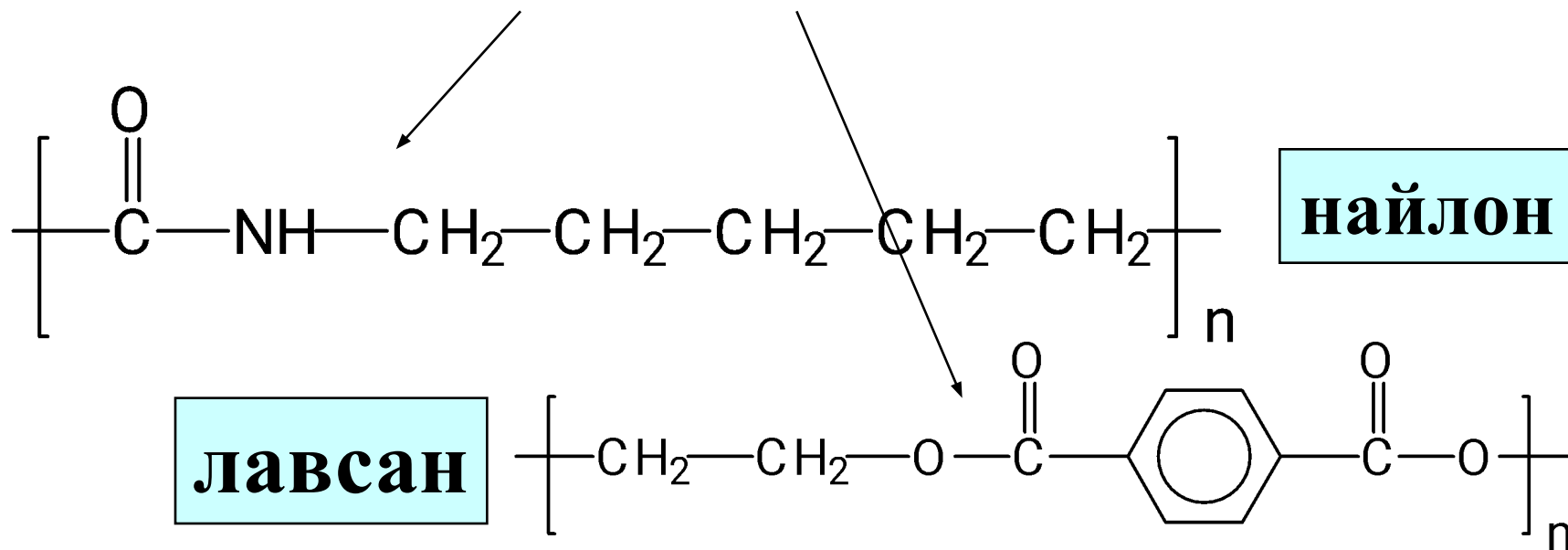
Классификация полимеров по природе мономерного звена

- Органические

- Синтетические

- Гетероцепные

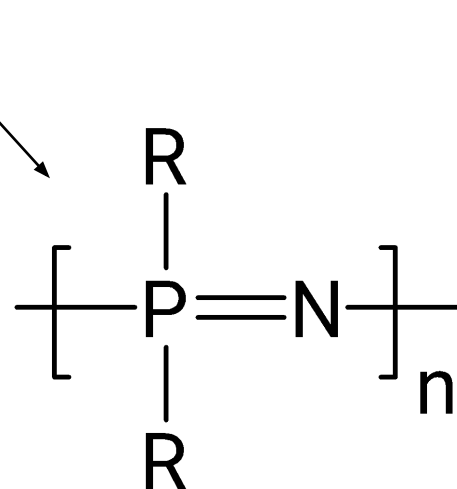
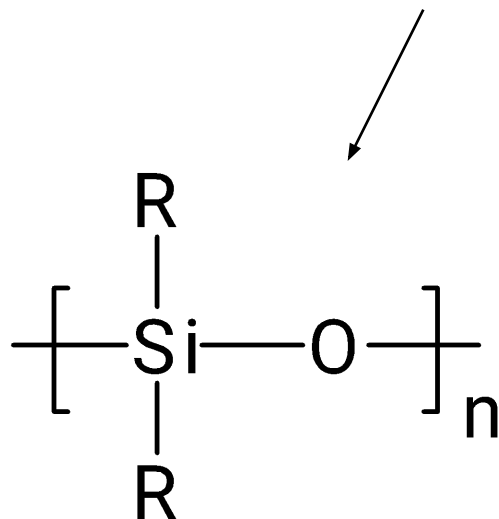
- (полиамиды, полиэфиры)



Классификация полимеров по природе мономерного звена

Элементоорганические

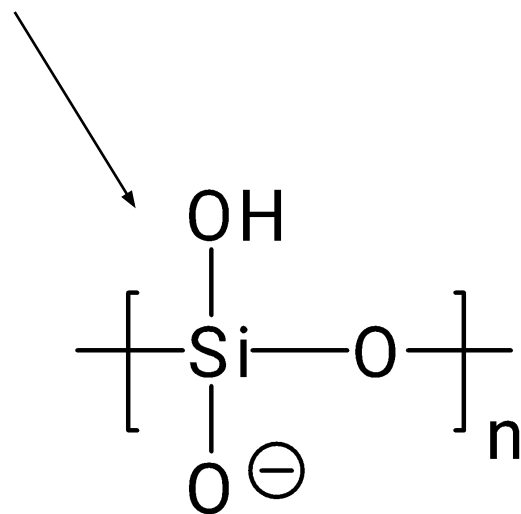
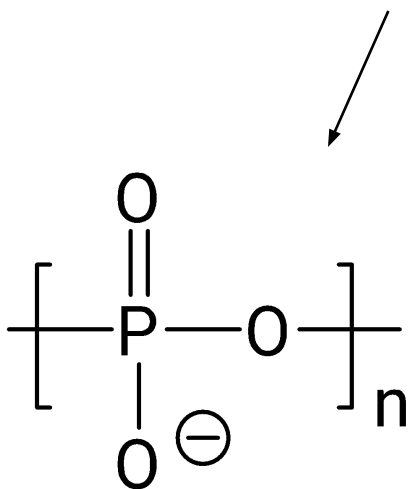
(силоксаны, полифосфазены)



Классификация полимеров по природе мономерного звена

- **Неорганические**

(полифосфаты, полисиликаты)



Термопластичные и термореактивные полимеры

- **Термопластичные полимеры**

При нагревании плавятся.

По достижении определенной температуры переходят в вязкие жидкости без химических превращений.

При охлаждении они возвращаются в исходное состояние, сохраняя первоначальные свойства.

К термопластичным полимерам относятся полимеры **линейной и разветвлённой структуры.**

- **Термореактивные полимеры**

При нагревании не плавятся.

При достижении определенной температуры начинается разрыв полимерных цепей, сопровождающийся химическими превращениями. После охлаждения свойства полимера не восстанавливаются, т.е. происходит его деструкция.

К термореактивным относятся полимеры **пространственной структуры.**



ХАРАКТЕРИЗУЕТСЯ:

Параметры
молекулярной структуры

строением
повторяющихся звеньев

микроструктурой
макромолекул

средней ММ полимера,
характером ММР

характером укладки
макромолекул в
пространстве

Параметр над-
молекулярной структуры

Параметр: микроструктура макромолекул

конфигурация звена – изомерная форма звена;

конфигурация ближнего порядка – способ присоединения звеньев и их изомерная форма на небольшом участке цепи;

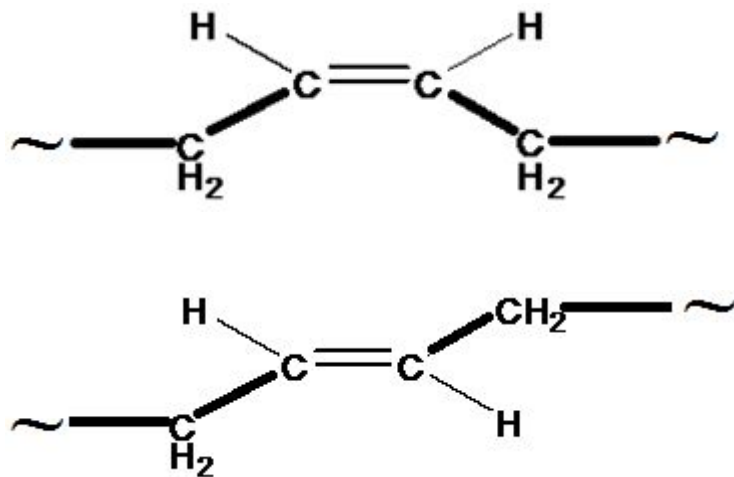
конфигурация дальнего порядка – способ присоединения звеньев и их изомерная форма на протяженной последовательности звеньев (вдоль всей цепи в случае гомополимеров);

конфигурация цепи – пространственное строение макромолекулы в целом.



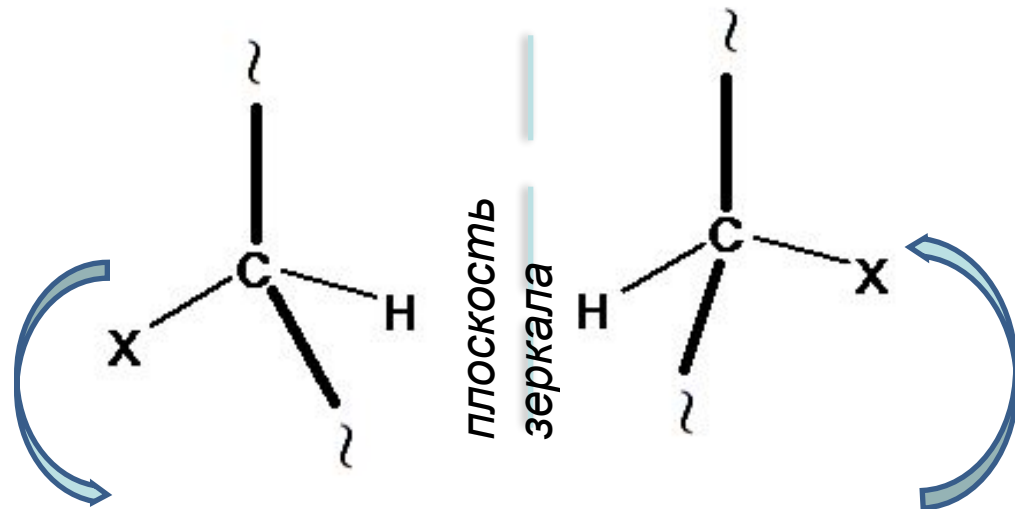
Конфигурация звеньев

в ненасыщенных полимерах



цис- и транс- изомеры

в насыщенных полимерах



L- и D- изомеры

*В макромолекулах могут содержаться:
цис-, транс-, цис/транс, L-, D-, L/D*

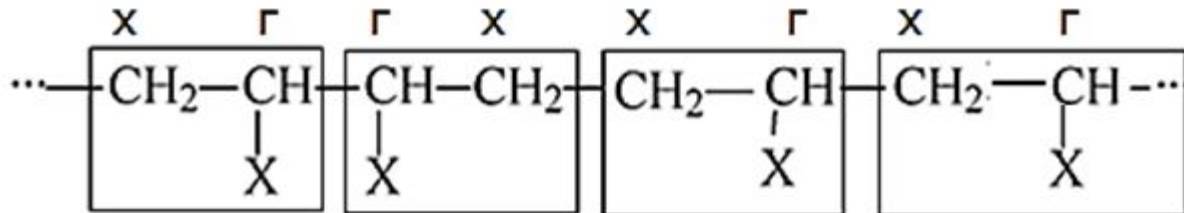
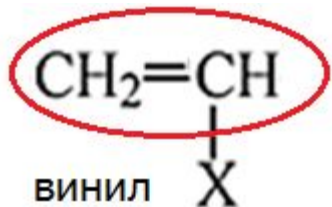
Ближний конфигурационный порядок:

- способы присоединения звеньев друг к другу
- пространственная конфигурация звеньев

Виниловые
полимеры



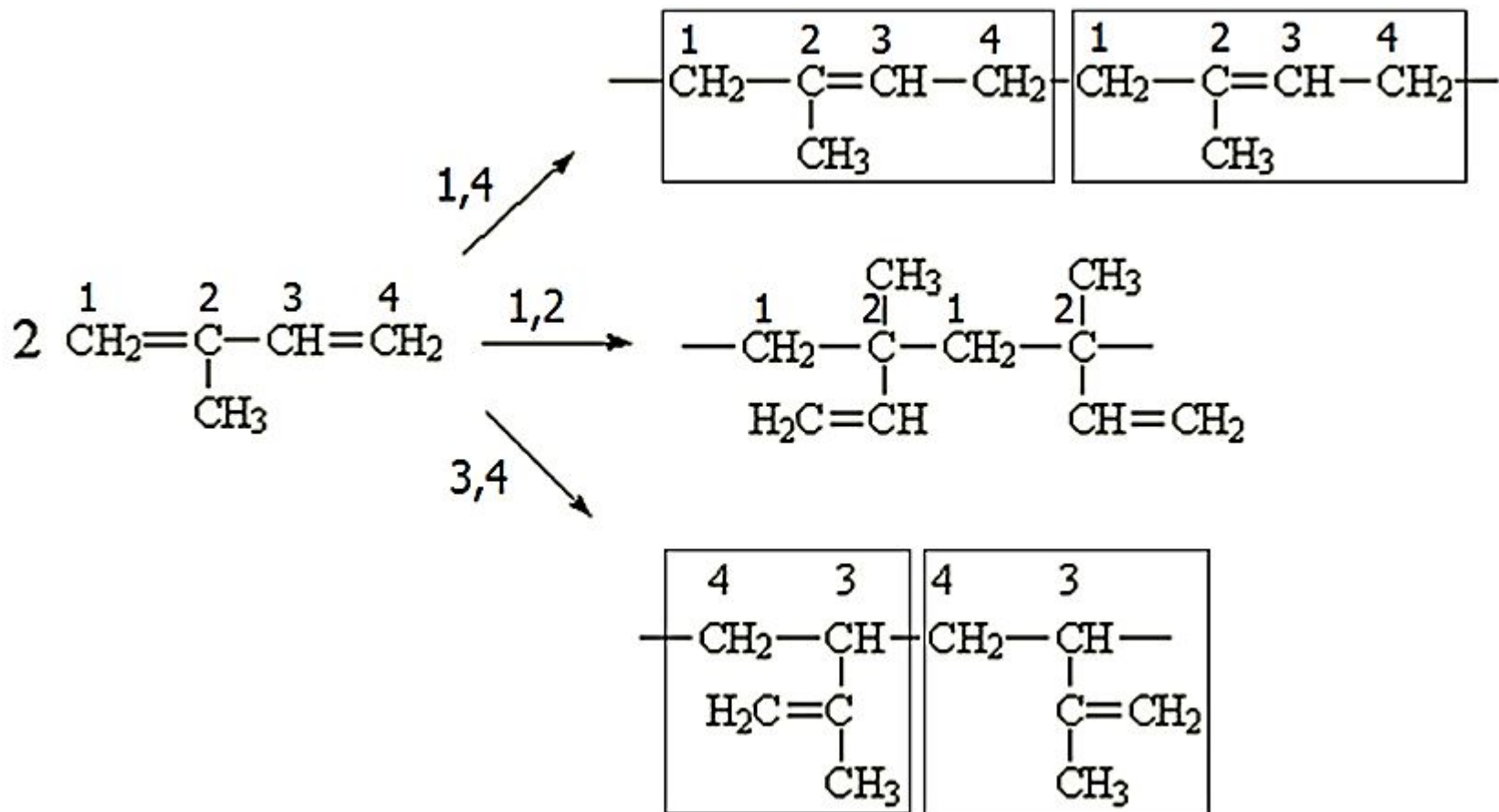
- "голова к хвосту"
- "хвост к хвосту"
- "голова к голове"



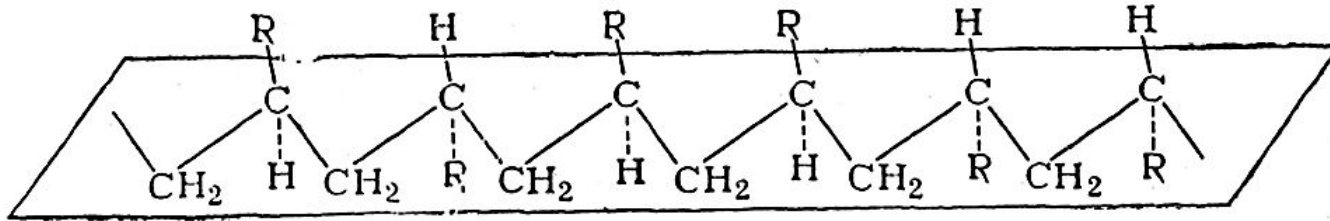
участок цепи, где звенья соединены различными способами

Диеновые полимеры

- 1,4 –
- 1,2 –
- 3,4 – (при наличии заместителя)

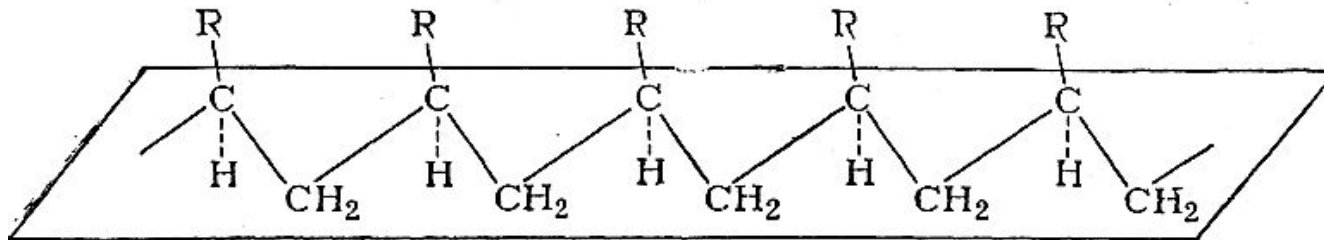


Изомерная форма звеньев определяет порядок в расположении заместителей в пространстве

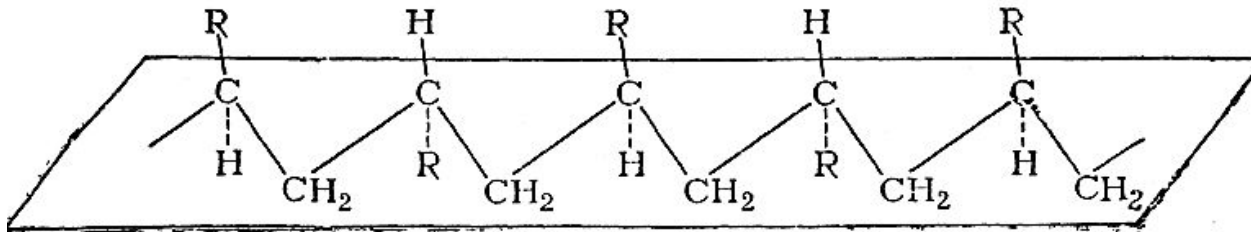


вдоль цепи
L- и *D*- изомеры
располагаются
неупорядоченно

Нестереорегулярная последовательность



вдоль цепи
располагаются
только *L*- или только
D- изомеры



вдоль цепи
L- и *D*- изомеры
строго чередуются

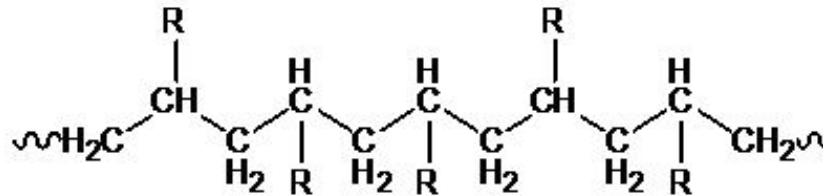
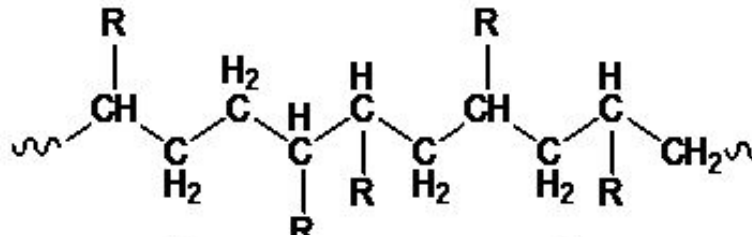
Стереорегулярная последовательность

Дальний конфигурационный порядок

(для гомополимеров – ближний порядок, распространяющийся на всю макромолекулу)

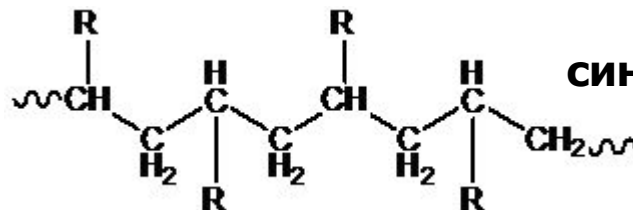
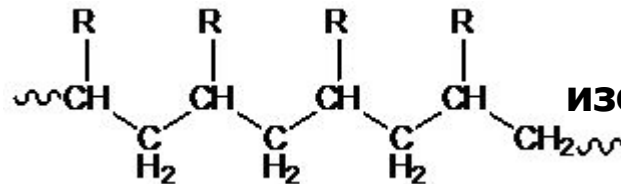
нерегулярного
строения

регулярного
строения
(атактические)



Не способны
к кристаллизации

стереорегулярного
строения (тактические)



Способны
к кристаллизации

Влияние стереоизомерии на свойства полимеров

- изо-ПММА ($T_{\text{ст}} = 40^{\circ}\text{C}$);
- синдио-ПММА ($T_{\text{ст}} = 160^{\circ}\text{C}$);
- атактический-ПММА ($T_{\text{ст}} = 110^{\circ}\text{C}$).

ПММА - полиметилметакрилат

Дальний конфигурационный порядок

(для сополимеров отражает характер присоединения последовательностей)

блок-сополимеры,

если соединяются в основной цепи достаточно длинные последовательности, состоящие из звеньев А, В

привитые сополимеры,

если последовательности одного типа звеньев формируют основную цепь, а последовательности другого типа звеньев – боковые цепи



Конфигурация цепи

отражает геометрию макромолекулы

- линейные
- разветвленные
- сшитые (сетчатые)
- лестничные
- звездообразные

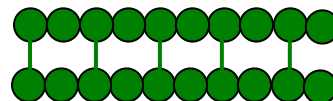
Разветвленные полимеры - наряду с основной цепью имеют боковые цепи, связанные с ней химическими связями и состоящие, как правило, из звеньев того же состава.

Сшитые (сетчатые) полимеры — цепи макромолекул соединены между собой химическими связями в единую сетку.

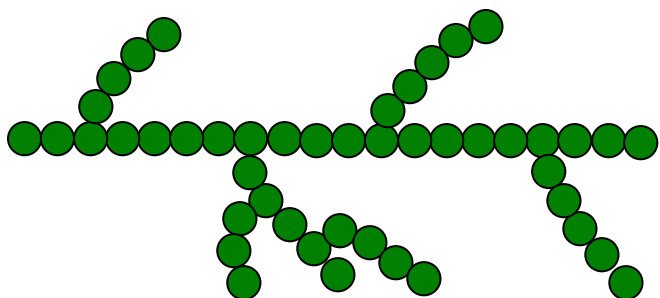
Конфигурация цепи



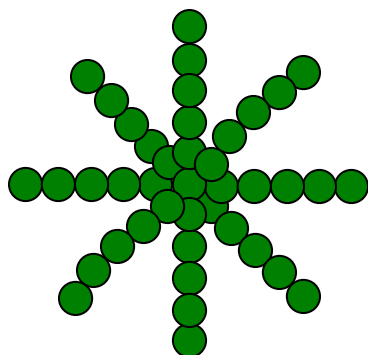
Линейные



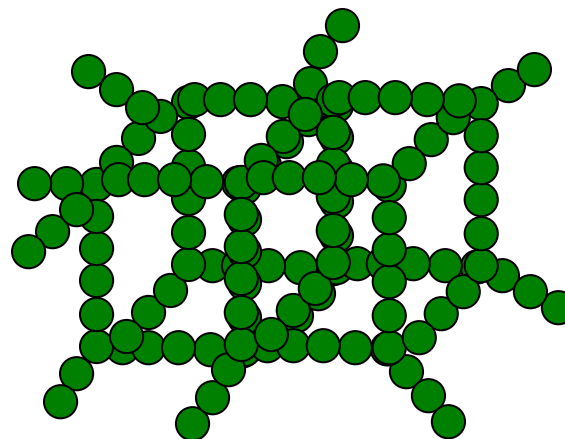
Лестничные



Разветвленные



Звездобразные



Сетчатые

Надмолекулярная структура полимеров –

характер укладки большого количества макромолекул в пространстве в результате внутри- и межмолекулярных взаимодействий

Аморфные полимеры

(нерегулярного,
регулярного строения)

Флуктуационная сетка

в виде связанных между собой узлов

Кристаллические полимеры

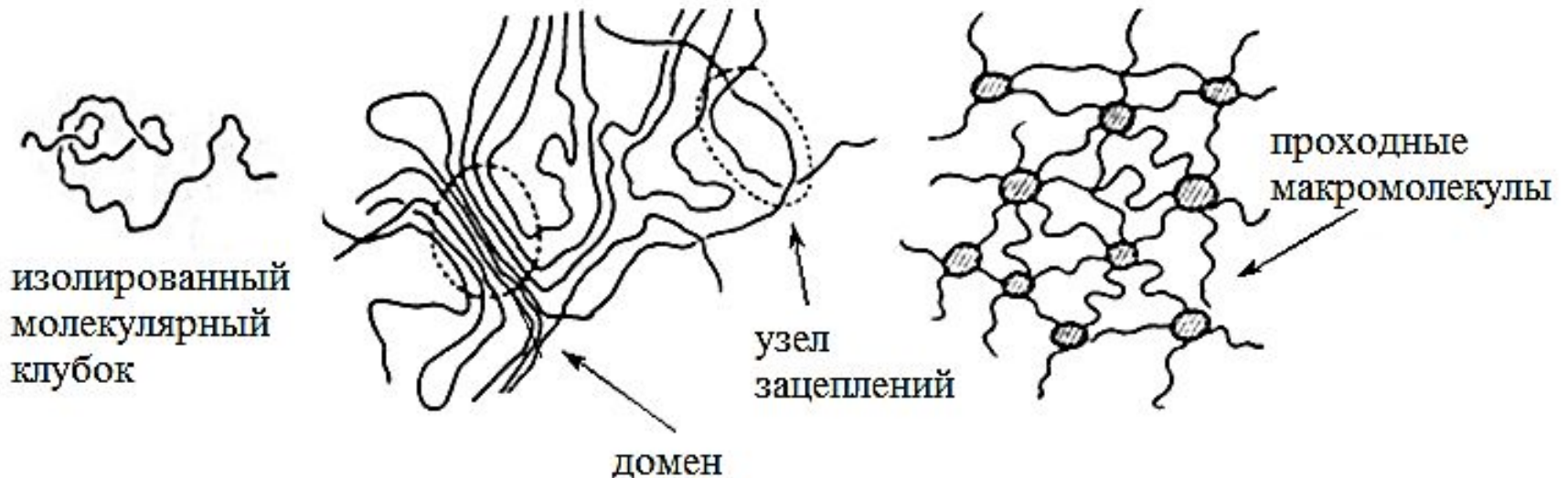
(стереорегулярного строения)

Кристаллиты и кристаллы

на их основе в виде строго упорядоченных структур

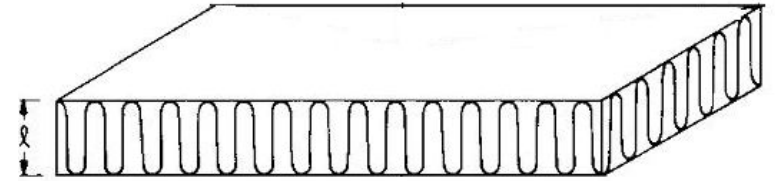
Элементы флуктуационной сетки:

- макромолекулы в виде молекулярных клубков,
- узлы флуктуационной сетки (домены),
- проходные макромолекулы.



Ламель (кристаллит со сложенными цепями) –

первичная надмолекулярная структура кристаллических полимеров

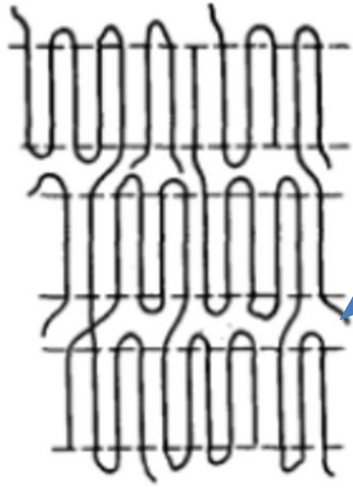


Толщина ламелей (толщина складки) составляет 10 – 30 нм, длина и ширина могут колебаться в широких пределах.

В местах поворотов упорядоченность может нарушаться; различают ламели с упорядоченным и неупорядоченным граничным слоем.



Структура ламелей

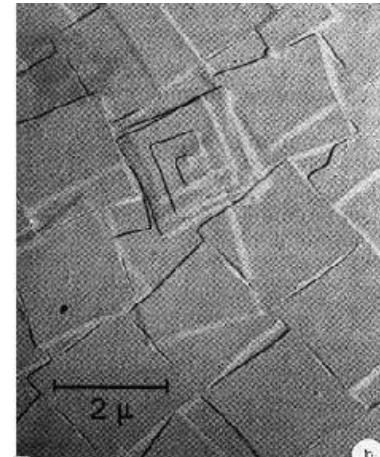
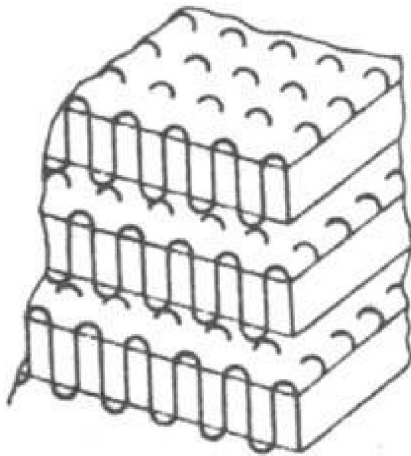


Аморфная прослойка:

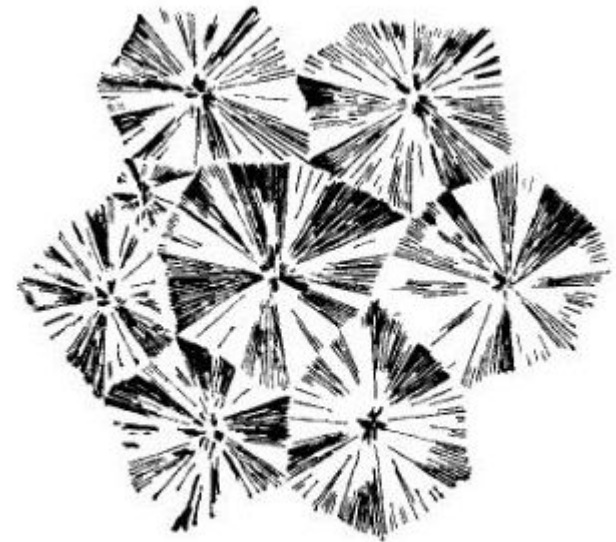
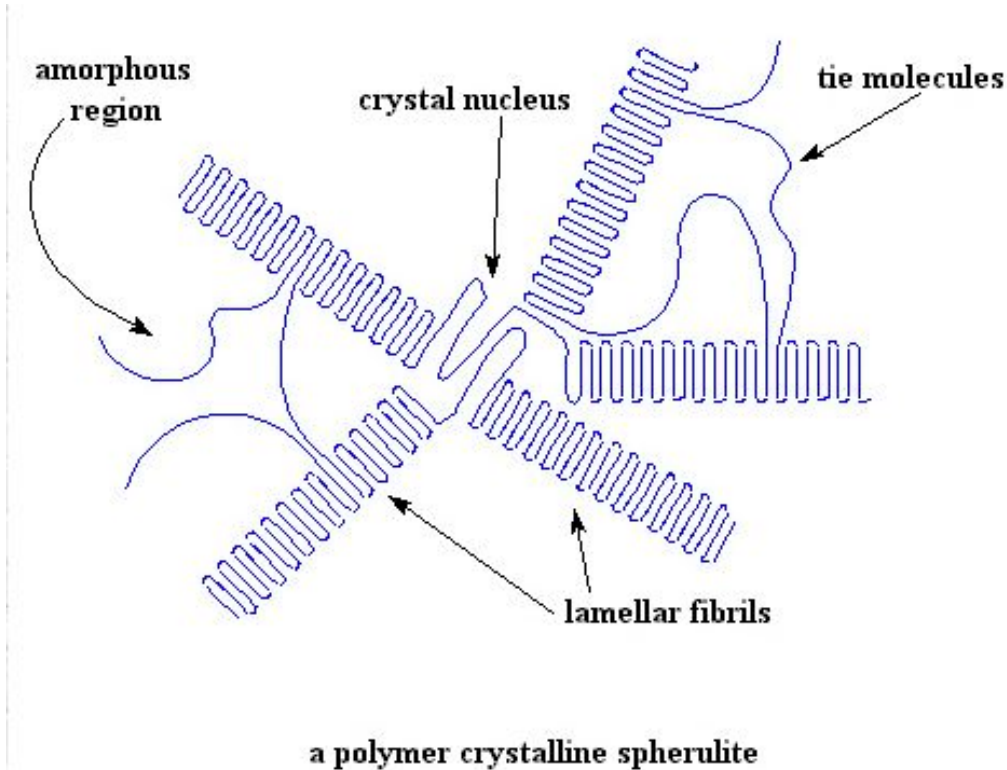
проходные цепи, петли, концы макромолекул.

Проходные цепи участвуют в образовании нескольких ламелей, прочно связывают их между собой

На основе ламелей строятся более сложные надмолекулярные структуры



Сферолит - трехмерное кристаллическое образование со сферической симметрией, состоит из фибриллярных кристаллитов, растущих из единого центра - зародыша кристаллизации.

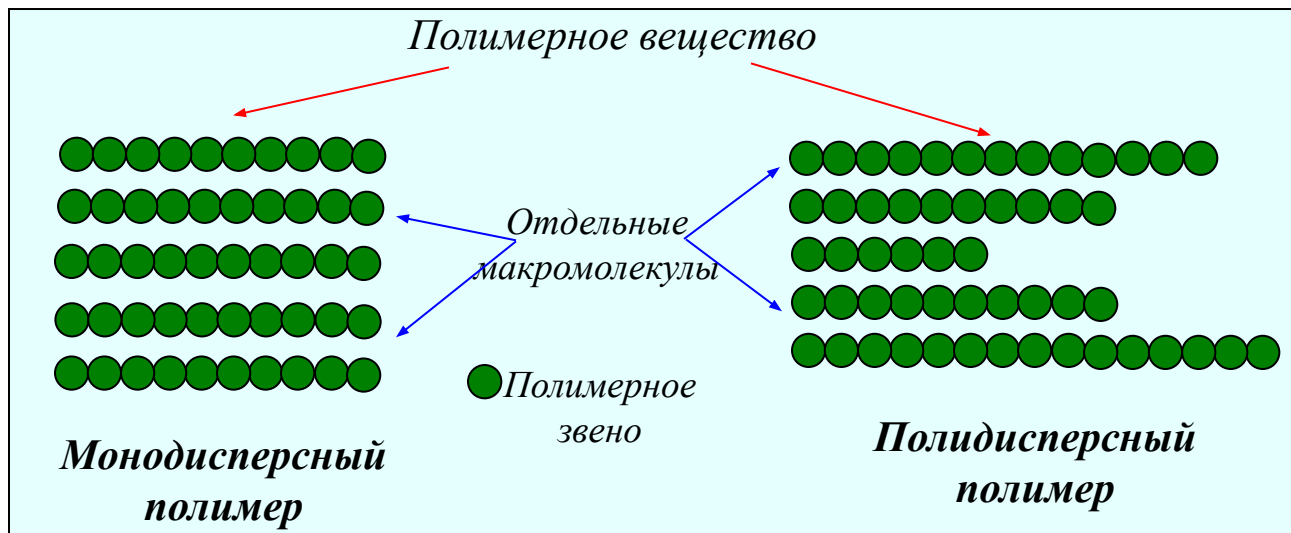


Фрагмент сферолитной структуры кристаллического термопласта (полипропилена)

Степень кристалличности полимеров (отношение объема кристаллической фазы к общему объему полимера) составляет **от 20 до 80 %**

Молекулярная масса полимеров

ПОЛИДИСПЕРСНОСТЬ ПОЛИМЕРОВ – сущность явления



Причины полидисперсности:

- 1 – Случайный характер синтеза (если макромолекулы получены из мономера);
- 2 – Случайный характер деструкции (если макромолекулы получены деструкцией более длинных макромолекул)

МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛИМЕРОВ

СРЕДНИЕ МОЛЕКУЛЯРНЫЕ МАССЫ

-среднечисловая молекулярная масса M_n

-средневесовая молекулярная масса M_w

$$\bar{M}_n = \frac{\sum M_i N_i}{\sum N_i} = \sum M_i n_i$$

Числовая доля

$$n_i = \frac{N_i}{\sum N_i}$$

$$\bar{M}_w = \frac{\sum M_i^2 N_i}{\sum M_i N_i} = \sum M_i w_i$$

Массовая доля

$$w_i = \frac{M_i N_i}{\sum M_i N_i}$$

ПОЛИДИСПЕРСНОСТЬ ПОЛИМЕРОВ – количественное описание коэффициент полидисперсности

$$\overline{M}_n < \overline{M}_w$$

Полидисперсный образец

$$\overline{M}_n = \overline{M}_w$$

Монодисперсный образец

$$K_d = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n}$$

$K_d \geq 1$ – коэффициент полидисперсности;

Количественно характеризует полидисперсность полимерного вещества;

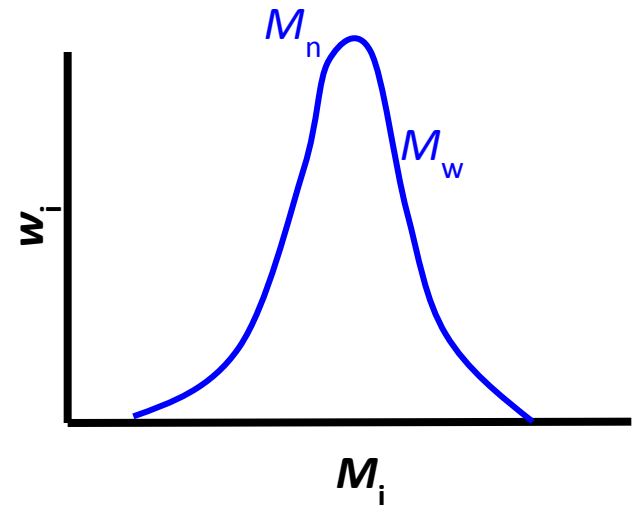
Чем больше K_d – тем больше полидисперсность (тем шире разброс по молекулярным массам среди макромолекул)

Методы определения молекулярной массы полимеров

M_n ☐ осмометрия
☐ гель-проникающая хроматография

M_w ☐ статическое светорассеяние
☐ аналитическое ультрацентрифугирование
☐ гель-проникающая хроматография

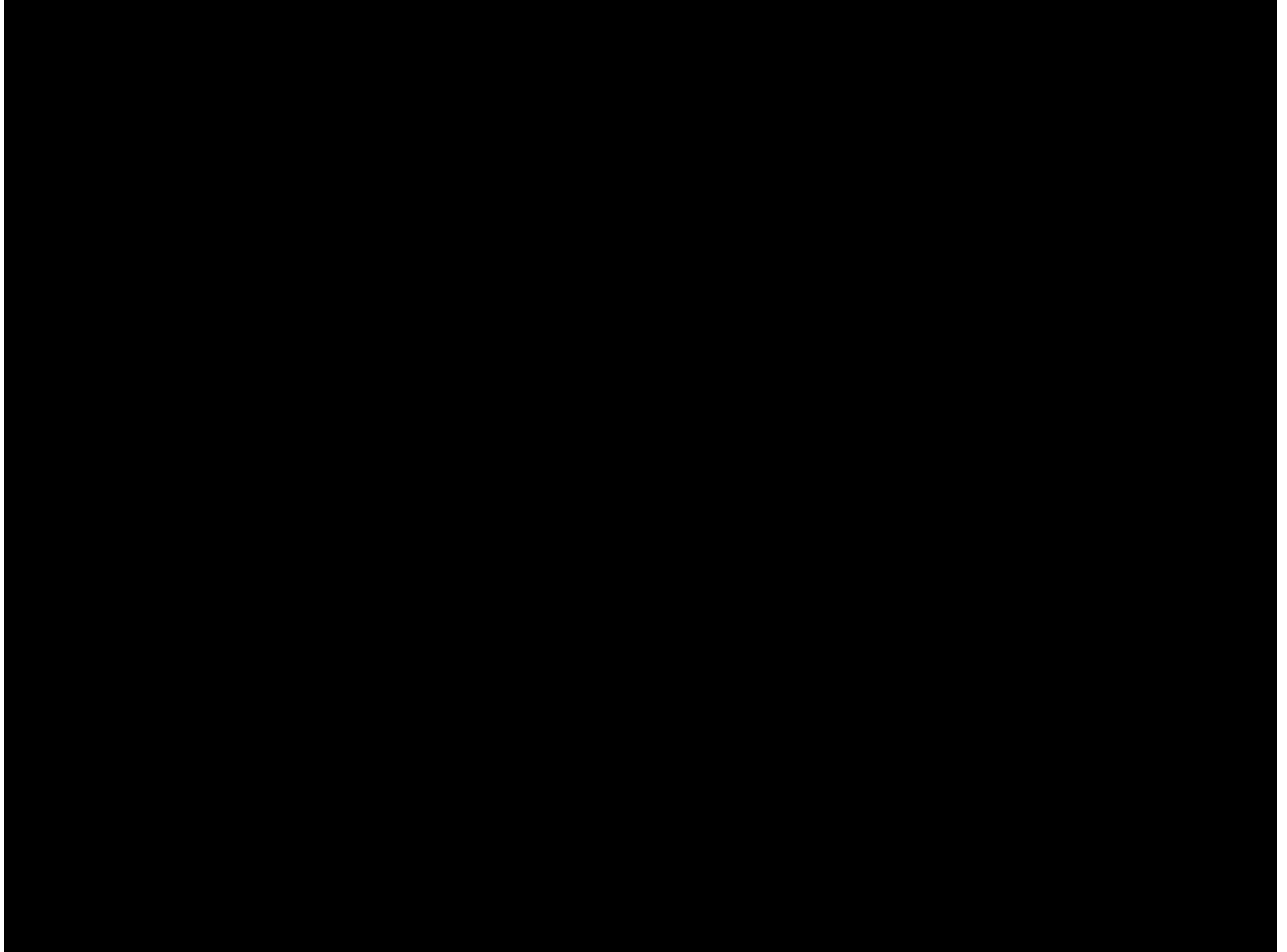
M_η ☐ вискозиметрия
☐ гель-проникающая хроматография



Аналитическое центрифугирование

Центрифугирование проводят при больших скоростях, так что частицы, вначале равномерно распределенные по всему объёму раствора, начинают упорядоченно перемещаться по радиусу от центра вращения. Между областью растворителя, уже свободной от частиц, и той его частью, которая их содержит, образуется четкая граница раздела. Эта граница при центрифугировании перемещается, что дает возможность определять скорость седиментации частиц при помощи оптических датчиков. Исходя из скорости седиментации по соответствующим уравнениям рассчитывают средневесовую молекулярную массу полимера.

Осмометрия. Осмос



Осмометрия

Осмотическое давление возникает, когда растворитель и раствор полимера разделяются полупроницаемой мембраной, пропускающей молекулы растворителя, но задерживающей полимерные макромолекулы.

Приток чистого растворителя в раствор осуществляется до выравнивания давлений.

Осмотическое давление можно выразить через разность высот h как $\pi = \rho gh$, где ρ – плотность растворителя, g – ускорение свободного падения.

Схема мембранного осмометра



Осмометрический метод

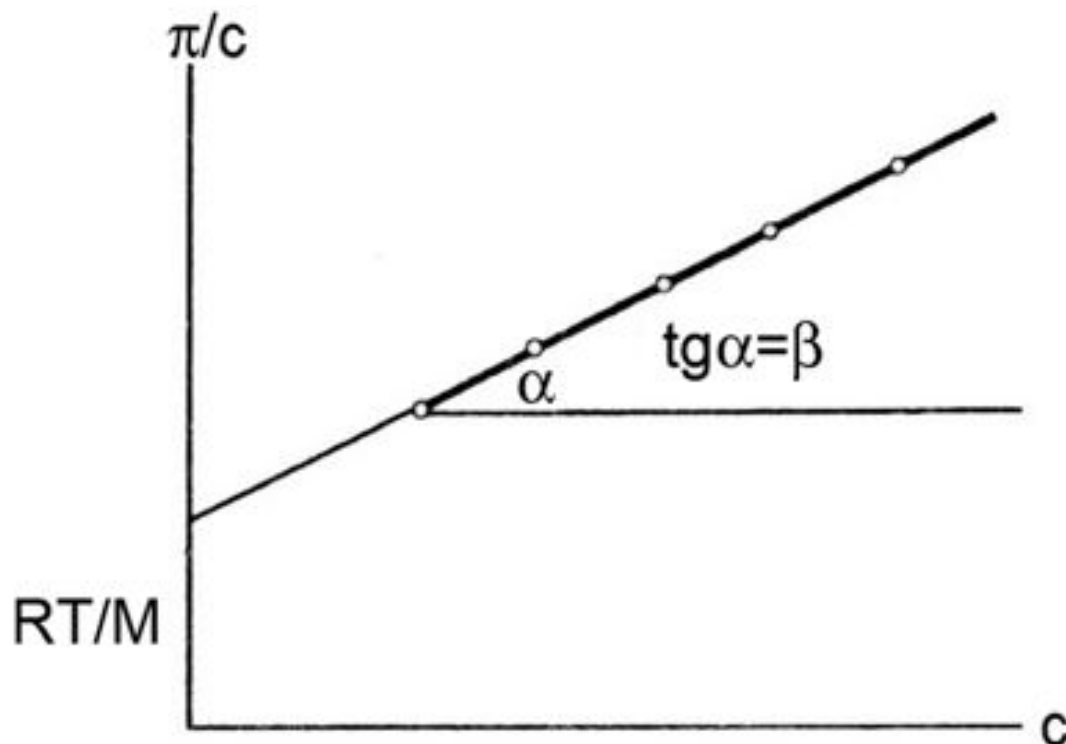


График зависимости π/c от c .

$$\frac{\pi}{c} = \frac{RT}{M_n} + \beta c$$

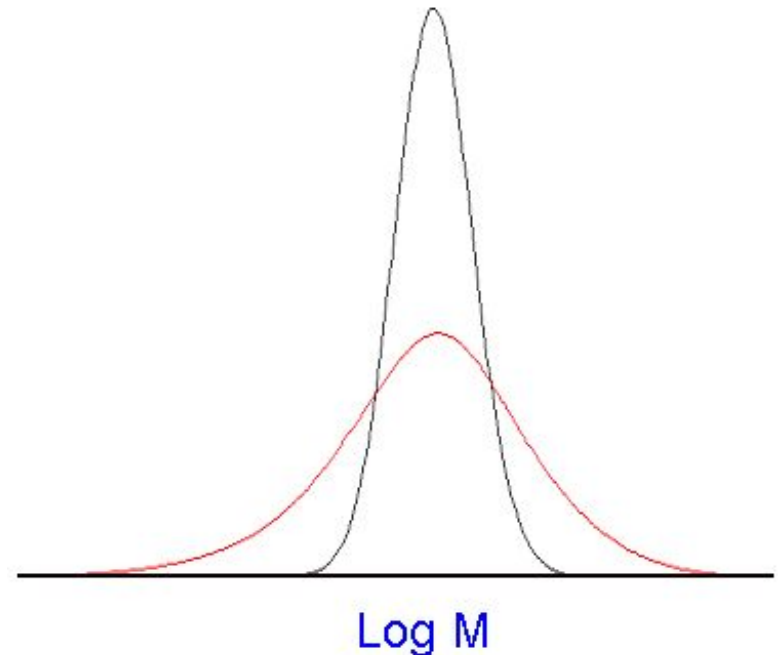
c - концентрация раствора ВМС, г/л;
 β - коэффициент, учитывающий гибкость и форму молекулы ВМС в растворе.

- ☐ Измерение осмотического давления разбавленных растворов полимеров позволяет определить среднечисленную молекулярную массу полидисперсного образца.
- ☐ Для этого необходимо экстраполировать значения осмотического коэффициента, измеренные при разных низких концентрациях, к нулевой предельной концентрации.
- ☐ Среднечисленная молекулярная масса определяется из величины отрезка, отсекаемого на оси ординат, а второй вириальный коэффициент – из наклона прямой.

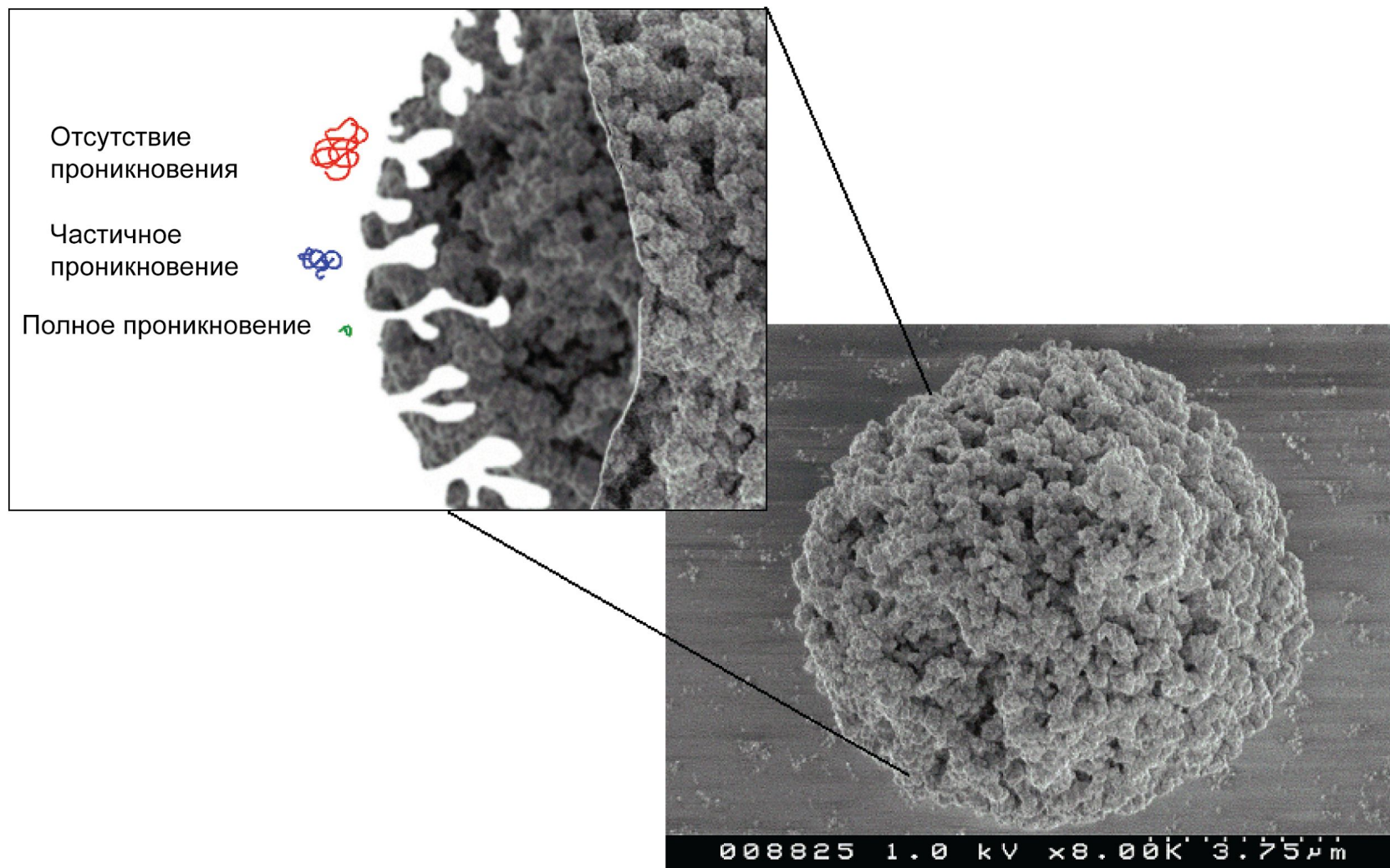
Гель-проникающая хроматография (ГПХ) Gel Permeation Chromatography (GPC)

ММР определенное с помощью ГПХ

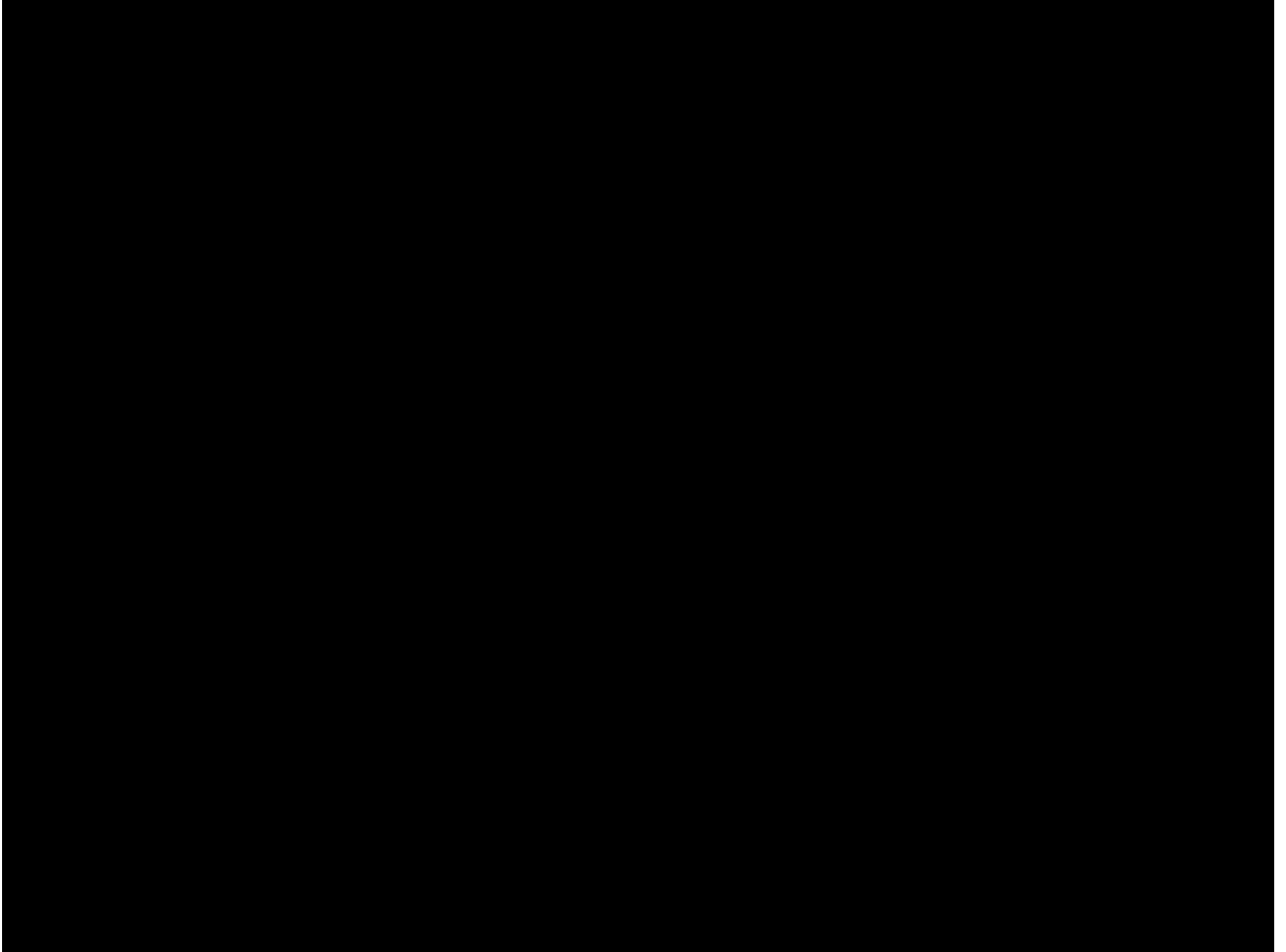
- ГПХ, пожалуй, единственный метод, позволяющий определить молекулярно-массовое распределение полимера
- При уменьшении M_w/M_n прочность и вязкость полимера увеличиваются
- Однако при уменьшении M_w/M_n полимеры труднее перерабатываются
- Таким образом, ГПХ предоставляет ключевую информацию, позволяющую предсказывать эксплуатационные характеристики и свойства полимеров



Механизм разделения по размерам

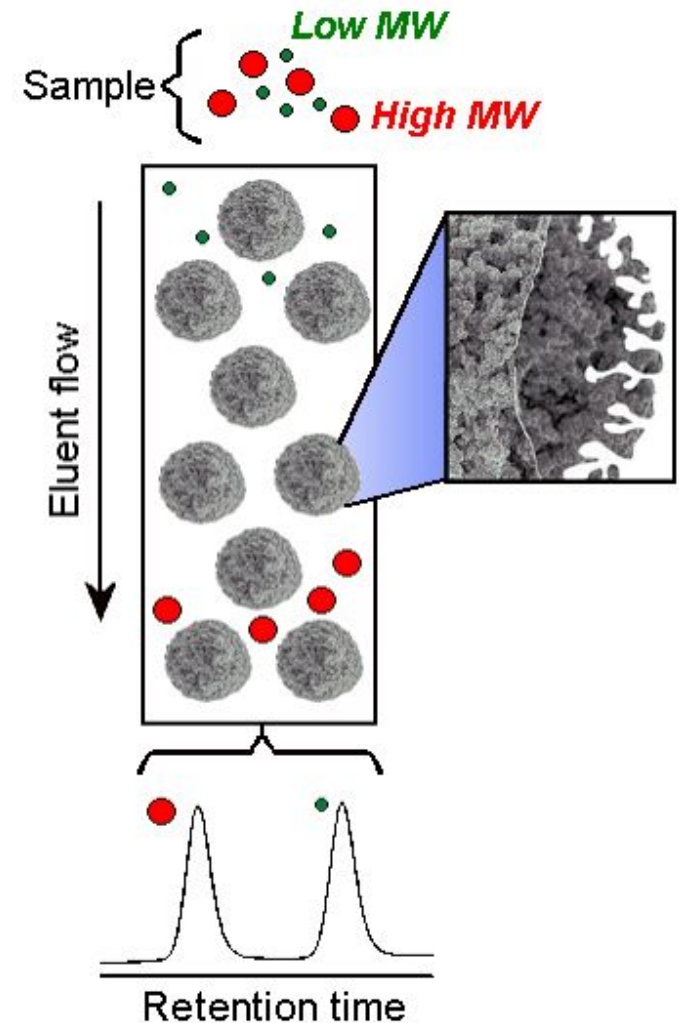


Механизм разделения основан на разнице в размерах

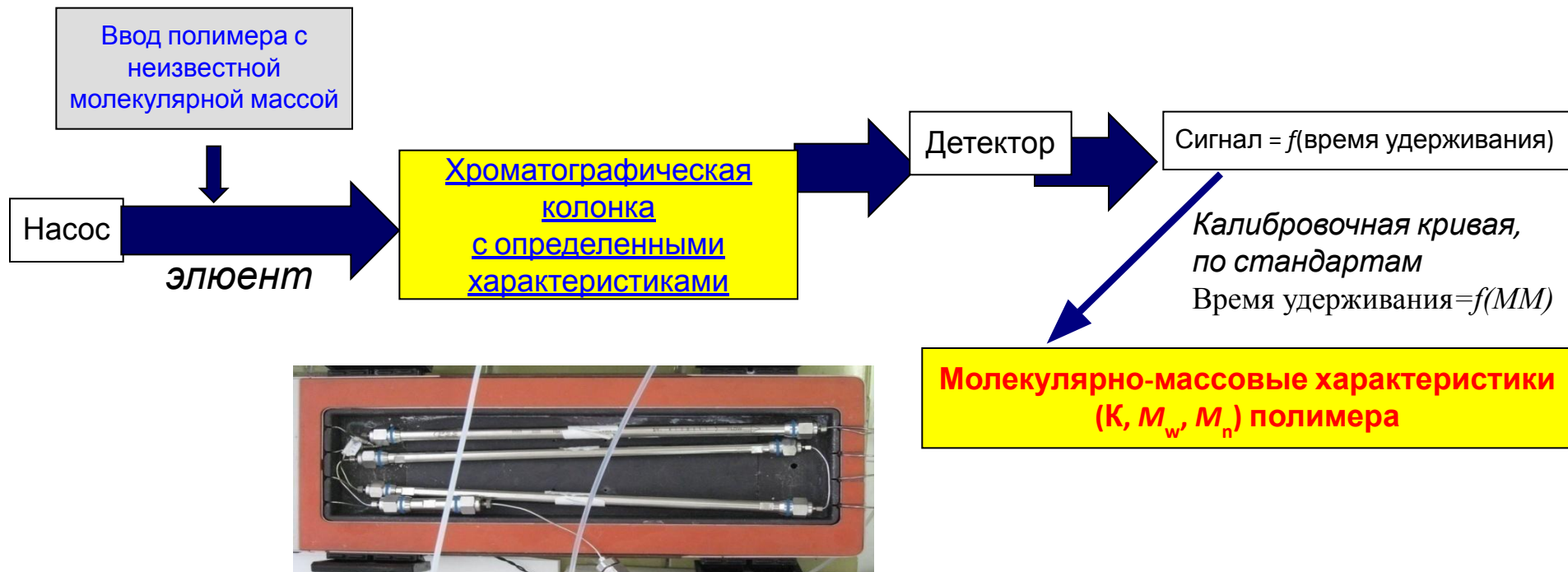


Механизм разделения по размерам

- Готовится разбавленный раствор полимера в элюенте и вводится в систему
- Колонка для ГПХ заполнена пористыми сферическими частицами с контролируемым размером и пористостью
- Крупные молекулы не способны проникать во все поры и имеют минимальное время удерживания в колонке
- Маленькие молекулы проникают глубоко в поры матрицы и имеют большое время удерживания в колонке
- Полимерные молекулы разделяются в соответствии со своими размерами

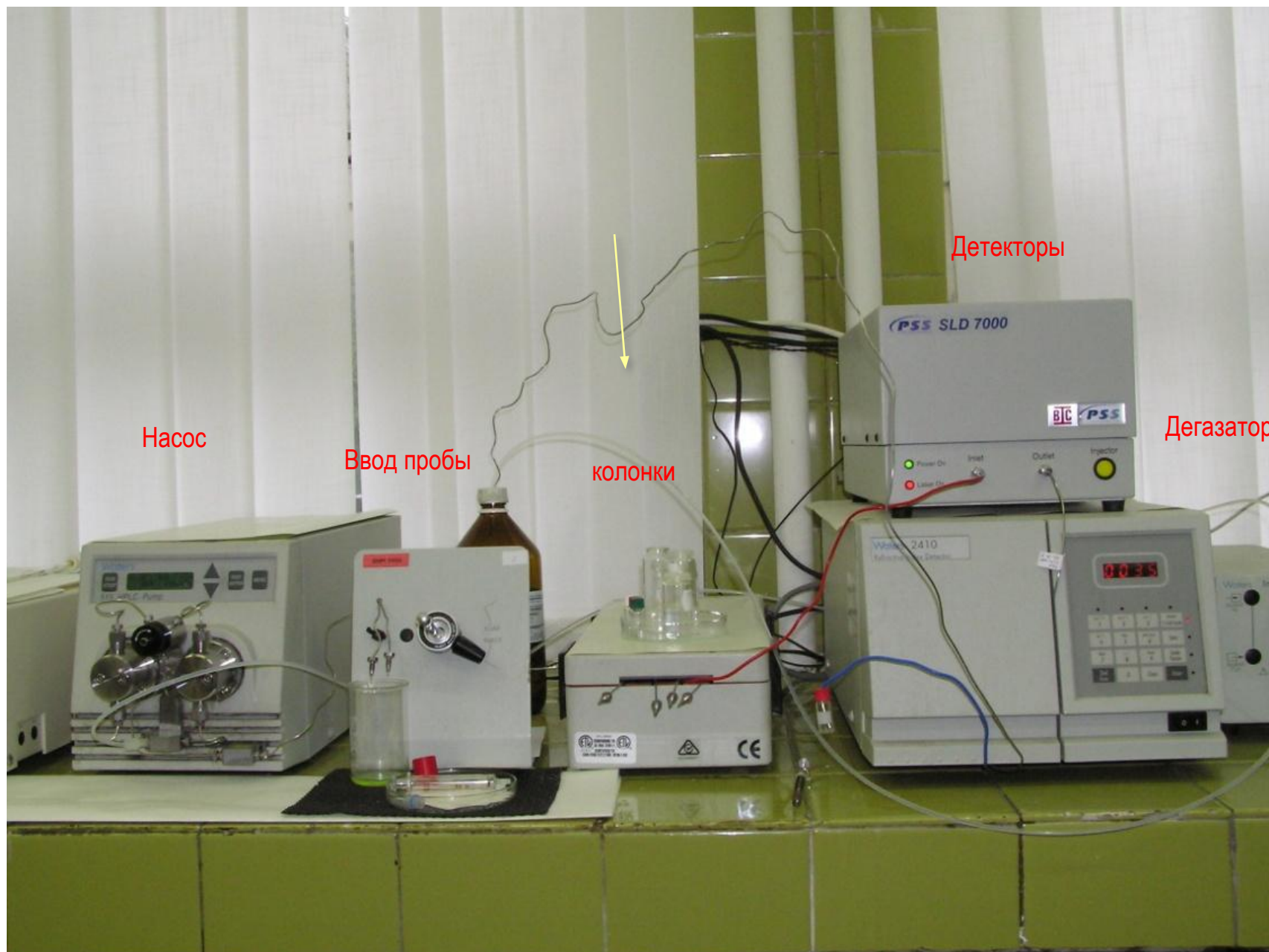


ГПХ. Схема установки

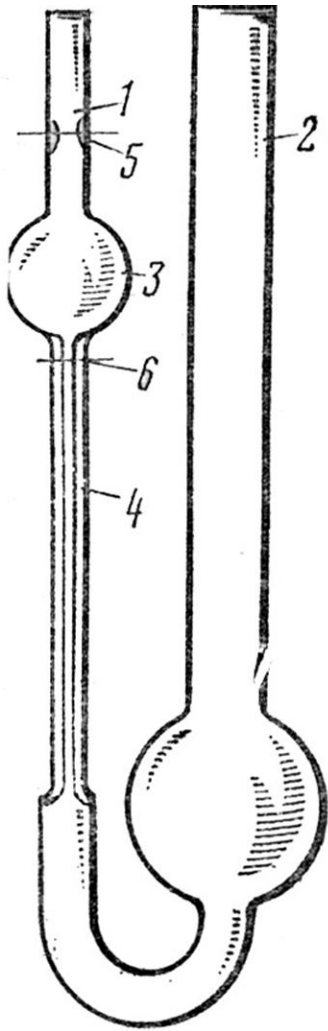


ГПХ – не прямой метод. Необходима предварительная калибровка прибора с помощью узкодисперсных полимерных образцов с известной молекулярной массой.

ГПХ. Прибор



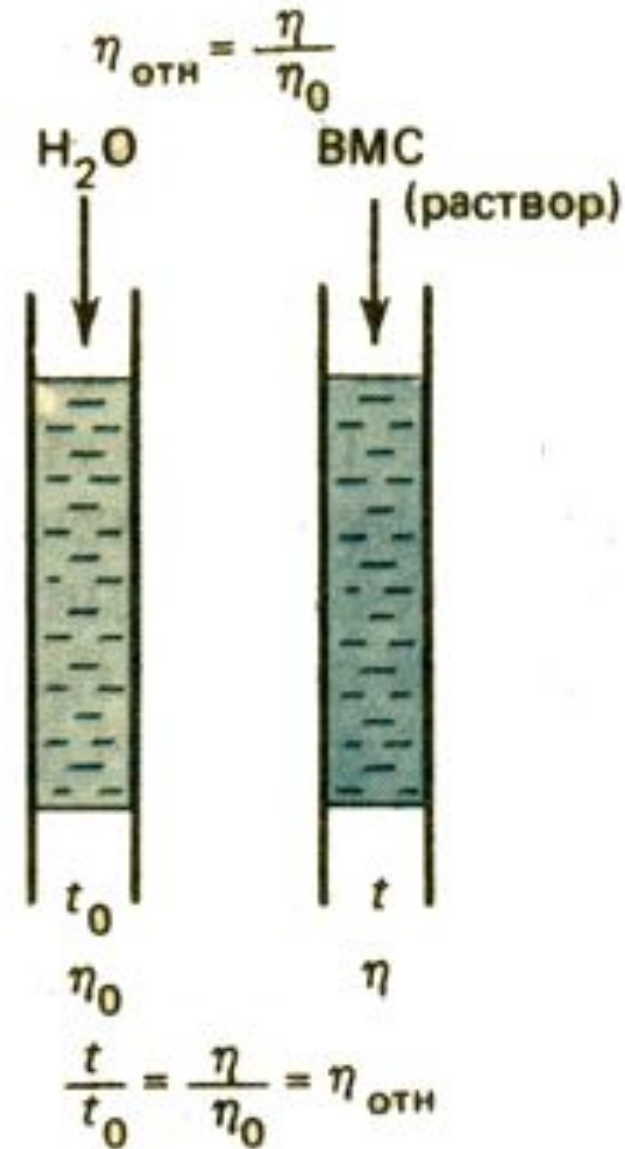
Вискозиметрический метод



$$\eta_{\text{отн}} = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{t}{t_0}, \quad > 1$$

η и η_0 — вязкости
раствора и растворителя,

t и t_0 — соответствующие
времена истечения.



Капиллярный вискозиметр:
1, 2 — сообщающиеся трубки;
3 — расширение;
4 — капиллярная трубка;
5, 6 — метки.

Удельная вязкость

Удельная вязкость показывает, насколько увеличилась вязкость раствора ВМС по сравнению с вязкостью растворителя:

$$\eta_{\text{уд}} = \frac{\eta - \eta_o}{\eta_o} = \eta_{\text{отн}} - 1$$

При неизменной концентрации полимера $\eta_{\text{уд}}$ увеличивается с ростом молекулярной массы.

Приведенная вязкость

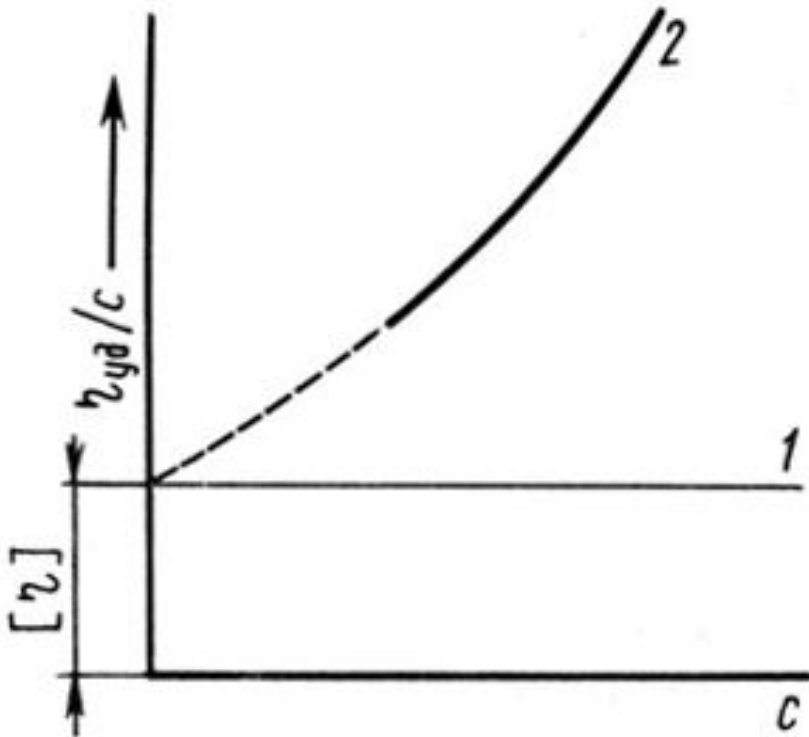
Чтобы учесть влияние концентрации раствора (оценить, насколько велика удельная вязкость, отнесенная к единице концентрации растворенного вещества) $\eta_{\text{уд}}$ делят на c .

$$\eta_{\text{привед}} = \frac{\eta_{\text{уд.}}}{c}$$

Приведенная вязкость раствора полимера не должна зависеть от концентрации, однако у большинства из них она возрастает с увеличением концентрации в результате взаимодействия макромолекул

Характеристическая вязкость

Поскольку $\eta_{\text{привед}}$ зависит от концентрации ВМС, приходится вводить еще одну величину - $\eta_{\text{хар}}$ (собственную или характеристическую вязкость), которую получают путем экстраполяции на нулевую концентрацию.



$$[\eta_{\text{хар}}] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{\text{уд}}}{c}.$$

Характеристическая вязкость – это приведенная вязкость при бесконечном разбавлении.
Физический смысл – характеризует молекулярные свойства отдельных клубков.

Зависимость приведенной вязкости от концентрации C полимера:

1 – раствор с приведенной вязкостью, не зависящей от C ;

2 – раствор, приведенная вязкость которого увеличивается с ростом C .

Уравнение Марка-Куна-Хаувинка

Связывает характеристическую вязкость и молекулярную массу полимера (K определяется экспериментально, зависит от природы растворителя и молекулярной массы полимера)

$$[\eta]_{\text{хар}} = KM^{\alpha}$$

Величина α зависит от формы макромолекул ($0.5 < \alpha < 1$).

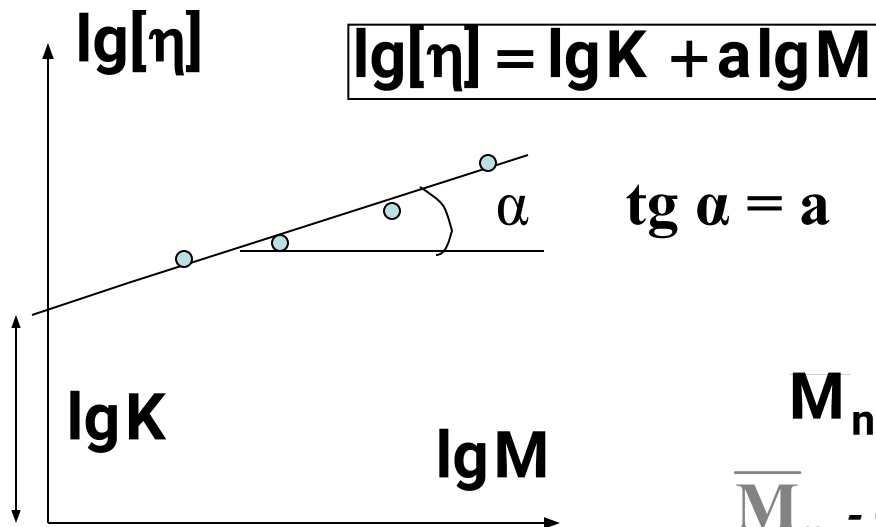
- ❑ В общем случае, с увеличением жесткости макромолекул величина α приближается к 1. Для жестких (палочки) полимеров $\alpha=1$
- ❑ Для макромолекул, форма которых близка к шарообразной, показатель α составляет около 0.5.

Уравнение Марка-Куна-Хаувинка

$$[\eta] = KM^a$$

K и a – постоянные для данной системы полимер-растворитель при постоянной температуре

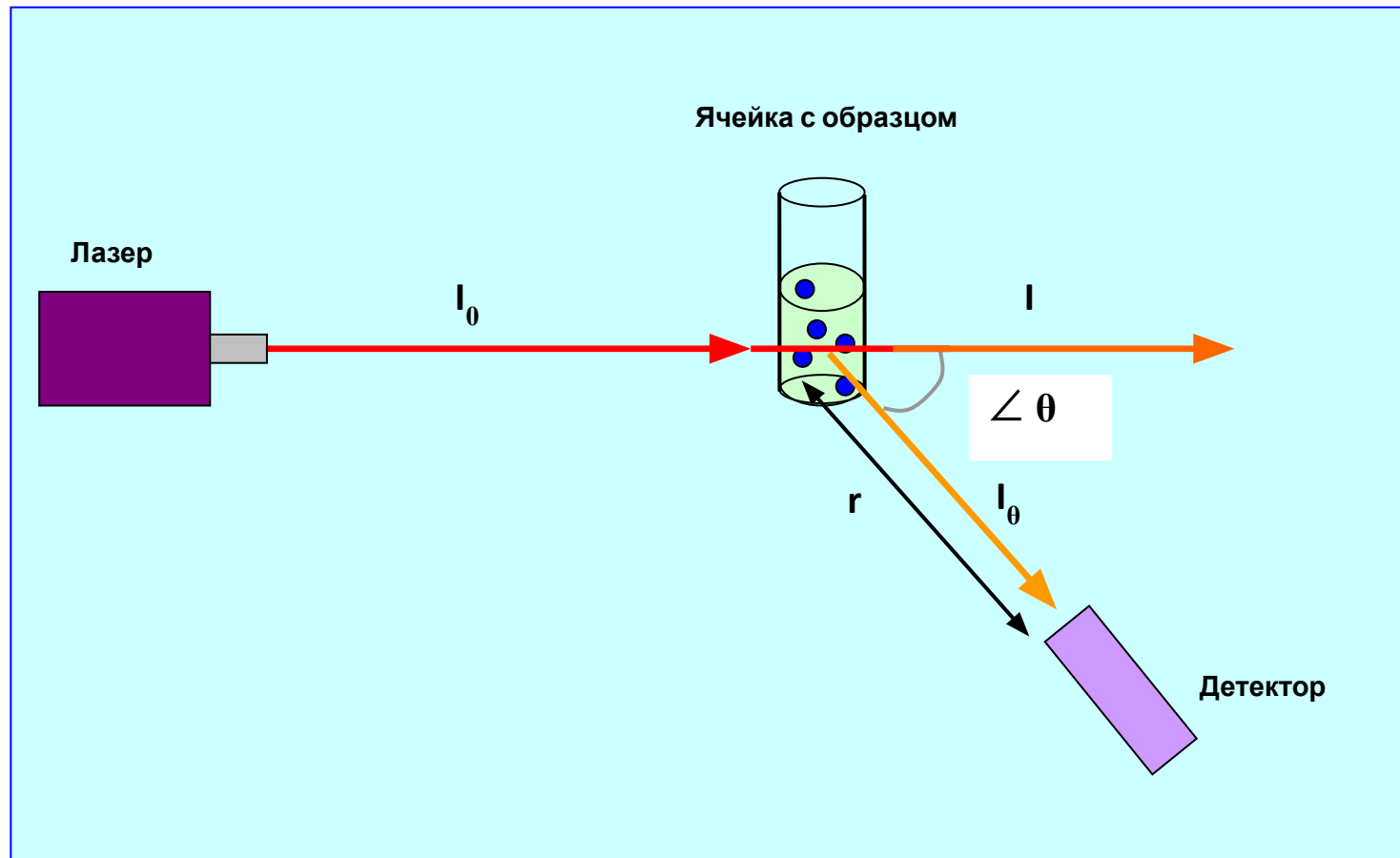
Как получить значения K и a? Они берутся из калибровки: для серии полимерных образцов разных молекулярных масс (определенных другими методами) экспериментально определяются значения $[\eta]$. Строится зависимость $\lg[\eta]$ от $\lg M$. Полученные значения K и a заносятся в справочники и используются для определения молекулярной массы полимерных образцов данной химической структуры.



$$M_n \leq M_\eta \leq M_w$$

$\overline{M}_\eta$ - Средневязкостная молекулярная масса

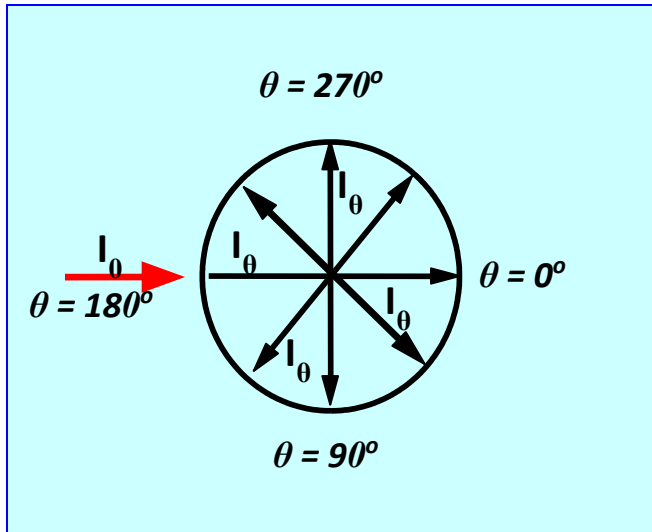
Статическое рассеяние света



$$R_\theta = \frac{I_\theta}{I_0} r^2$$

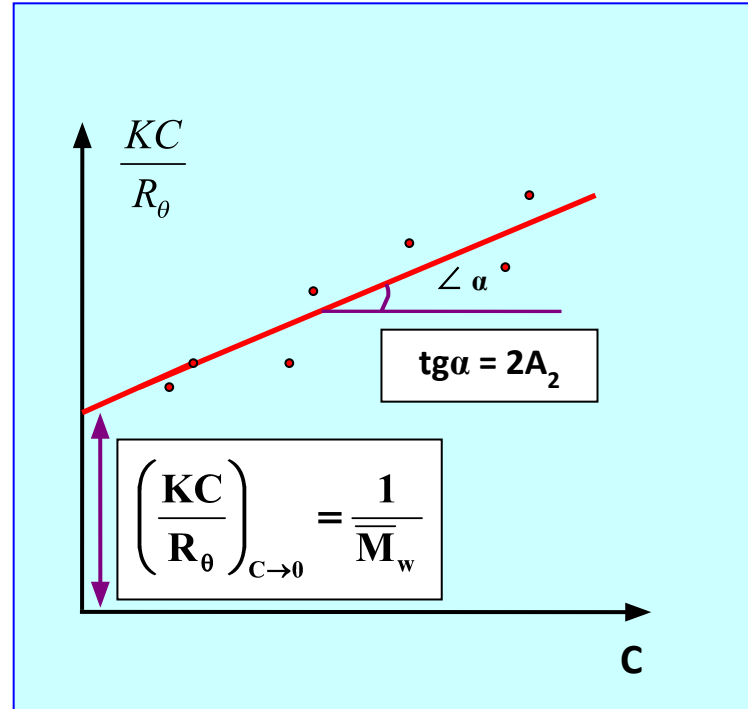
Метод светорассеяния для малых частиц

$$2R_g \leq \lambda/10$$



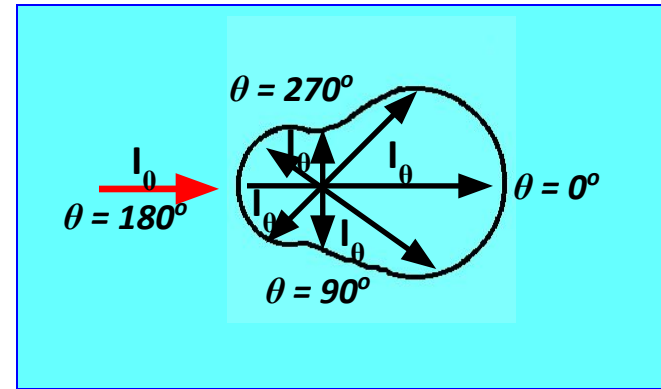
$$\frac{KC}{R_\theta} = \frac{1}{\overline{M}_w} + 2A_2C$$

$$K = \frac{4\pi^2 n_0^2 \left(\frac{dn}{dC} \right)^2}{N_A \lambda^4}$$



Метод светорассеяния для крупных частиц

$$2R_g > \lambda/10$$



$$\frac{KC}{R_\theta} \approx \frac{1}{M_w} \left[1 + \frac{4}{3} k^2 \langle R_g^2 \rangle \sin^2 \frac{\theta}{2} \right] + 2A_2C + \dots$$

$$k = \frac{2\pi n_0}{\lambda}$$

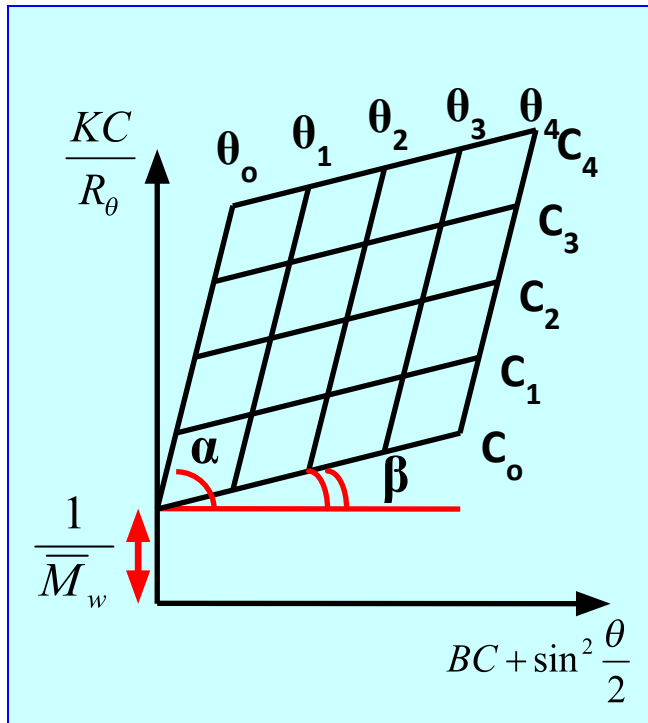


Диаграмма Зимма (двойная экстраполяция):

$$\theta_o = 0$$

$$C_o = 0;$$

$$\text{tg} \alpha \Rightarrow A_2;$$

$$\text{tg} \beta \Rightarrow R_g$$

$$C_o = 0; \theta_o = 0 \Rightarrow M_w$$

Получение полимеров

Методы получения полимеров



РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

Основные стадии полимеризации:

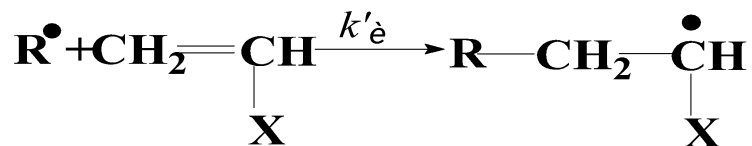
1. Инициирование
2. Рост цепи
3. Обрыв цепи
4. Передача цепи

Инициирование – включает 2 элементарных акта:

а) генерирование радикалов $R^\bullet$ из инициатора I

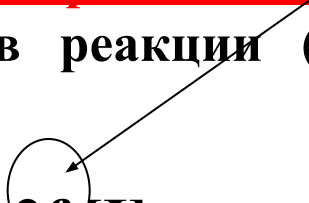


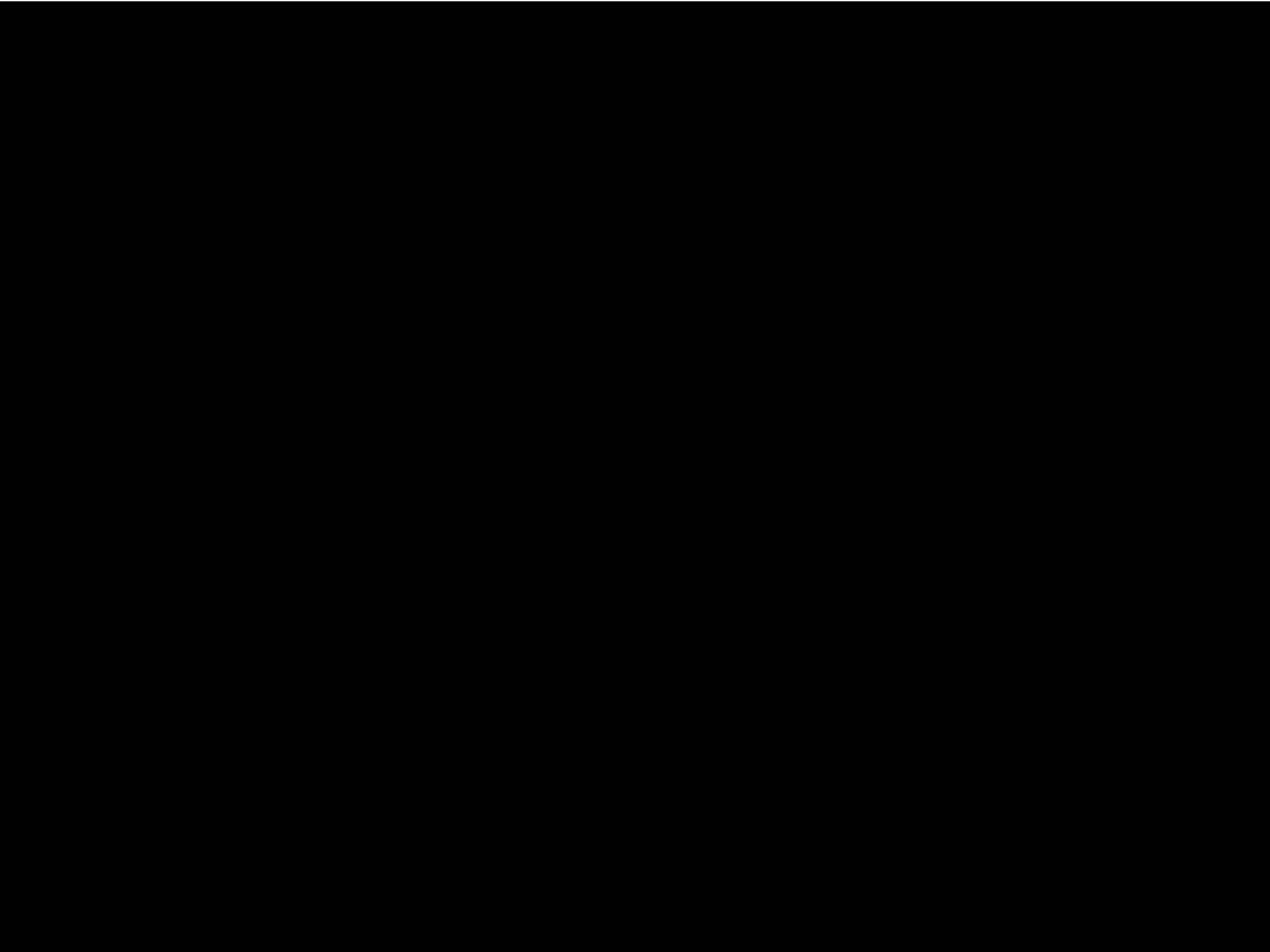
б) взаимодействие радикала $R^\bullet$ с мономером



Часть радикалов $R^\bullet$ может расходоваться на побочные реакции, для учета этого вводят параметр эффективности инициирования **f** , равный отношению числа радикалов, участвовавших в реакции (б) к числу радикалов, образовавшихся по реакции (а).

Скорость инициирования

$$V_{\text{и}} = k_2 2f[I]$$




ИНИЦИИРОВАНИЕ

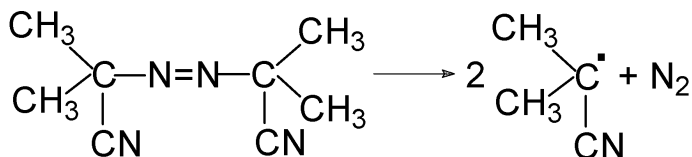
Инициирование – превращение небольшой доли молекул мономера в активные центры под действием специально вводимых веществ (инициаторов и катализаторов) или излучения высоких энергий (радиационная полимеризация), или света (фотополимеризация) и др.

□ Радикальная

1. Термический распад инициаторов

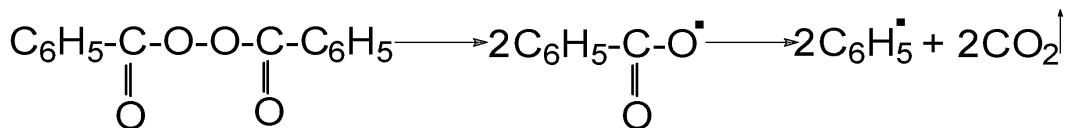
азоинициаторы:

азо-бис-изобутиронитрил



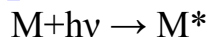
перекиси:

перекись бензоила

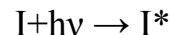


2. Фотохимическое инициирование

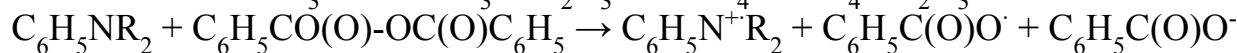
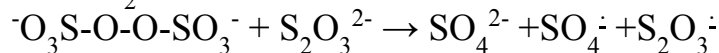
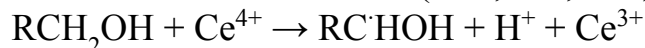
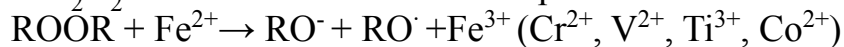
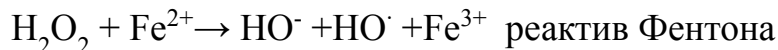
чистый мономер



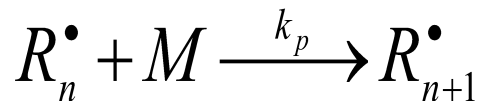
фотолитическая диссоциация инициаторов



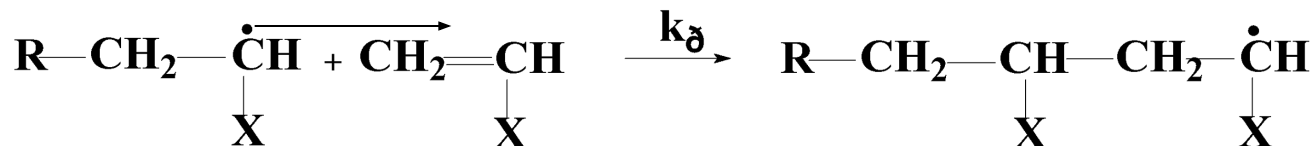
3. Инициирование окислительно-восстановительными системами



Рост цепи



$$V_p = k_p[M][R_n^\bullet]$$



Реакционная способность мономера и макрорадикала определяется

- ✓Сопряжением кратной связи с заместителем
- ✓Полярностью заместителя
- ✓Объёмом заместителя (стерический фактор)

Сопряжение с заместителем снижает активность макрорадикала в большей степени, чем повышает активность мономера.

АКТИВНЫЕ МОНОМЕРЫ: с большой энергией сопряжения (мономеры, у которых двойная связь сопряжена с ненасыщенной группой заместителя).

НЕАКТИВНЫЕ МОНОМЕРЫ: сопряжение отсутствует или его энергия мала.

МОНОМЕРЫ

в радикальной полимеризации:

- образуются высокомолекулярные продукты, если использованы:

Виниловые мономеры $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{X}$

Винилиденовые мономеры $\text{CH}_2=\text{C}(\text{X})-\text{Y}$

X, Y - алкил, галоген, COOH , COOR , OCOR , CN , CONH_2 , C_6H_5 , арил, $-\text{CH}=\text{CH}_2$

- образуются олигомерные продукты, если использованы:

Аллиловые мономеры $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{X}$

Виниловые эфиры $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{OR}$

- не полимеризуются, если использованы :

Виниленовые мономеры $\text{CHX}=\text{CHX}$ (за исключением $\text{X} = \text{F}$)

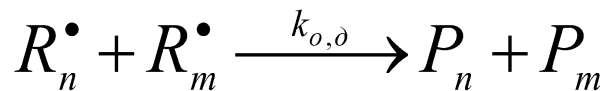
Соединения с кратной связью $\text{C} =$ гетероатом

Обрыв цепи



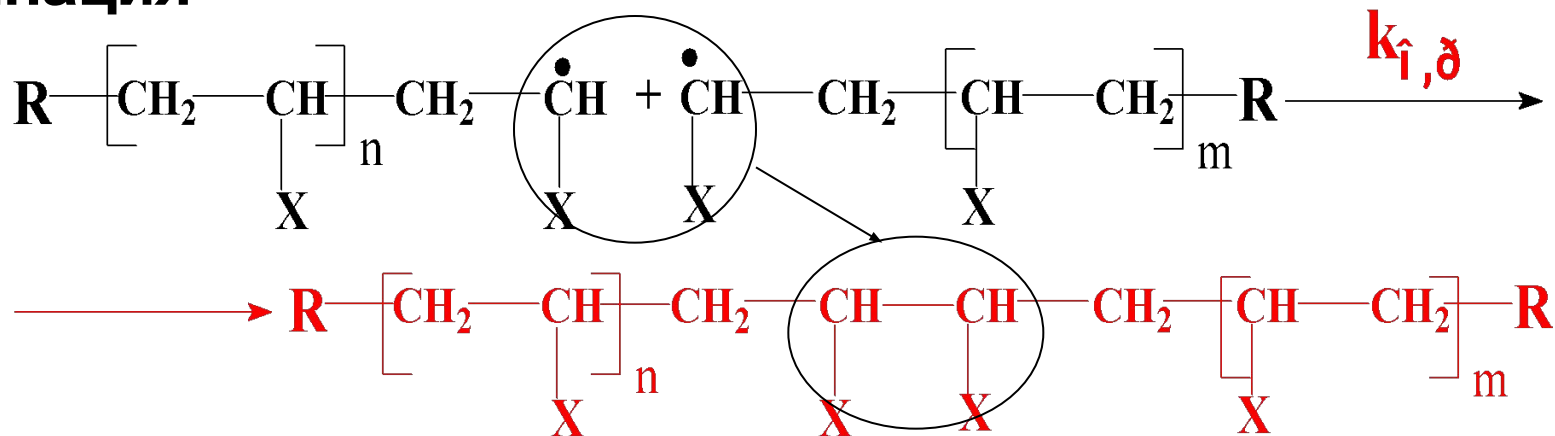
$$V_o = 2k_o[R_n^\bullet]^2$$

а) квадратичный

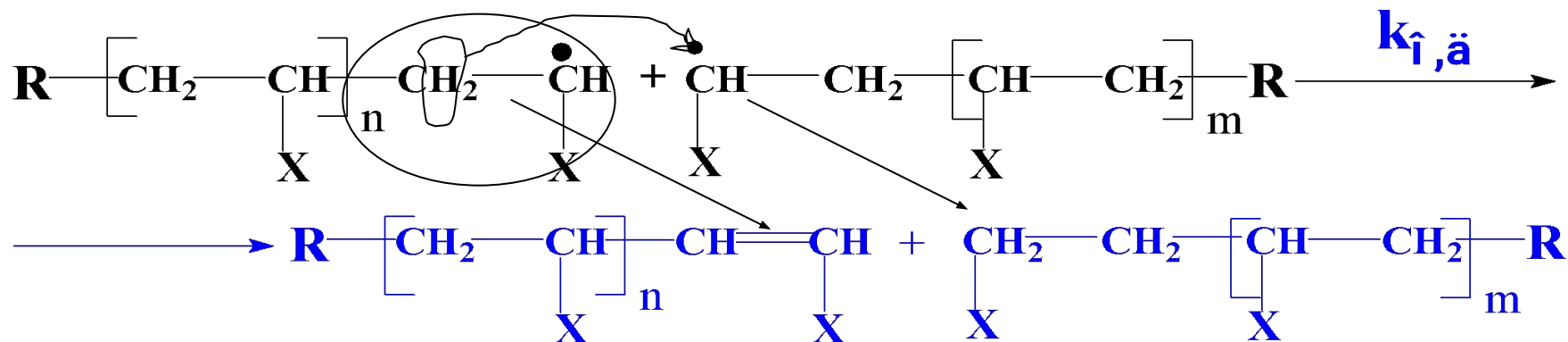


$$k_o = k_{o,p} + k_{o,\delta}$$

рекомбинация

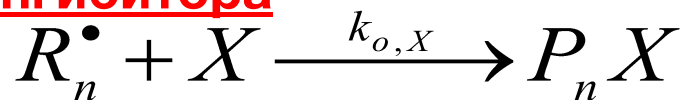


диспропорционирование



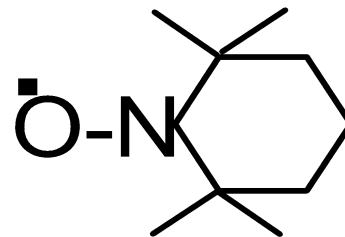
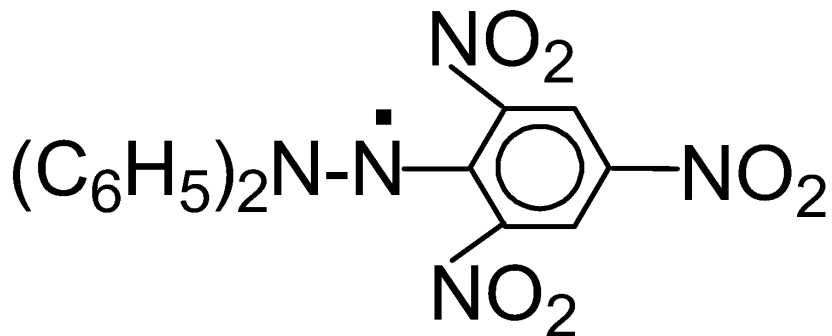
б) обрыв на молекуле

ингибитора

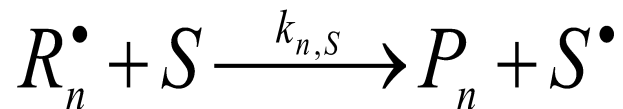


$$V_o = k_{o,X} [R_n^\bullet] [X]$$

♦ стабильные радикалы, которые при взаимодействии с макрорадикалами, образуют неактивные молекулы (дифенилпикрилгидразил, 2,2,6,6-тетраметилпиперидил-N-оксил)

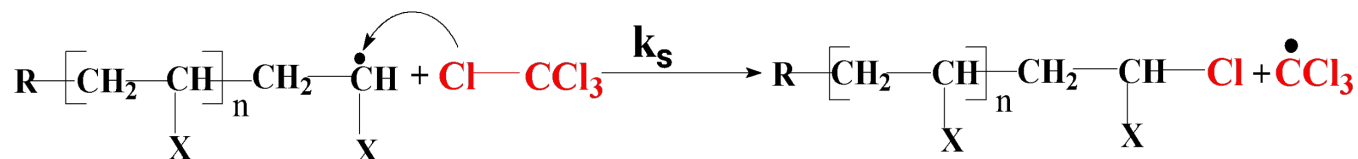


Передача цепи играет роль в регулировании длины материальной цепи (степени полимеризации)

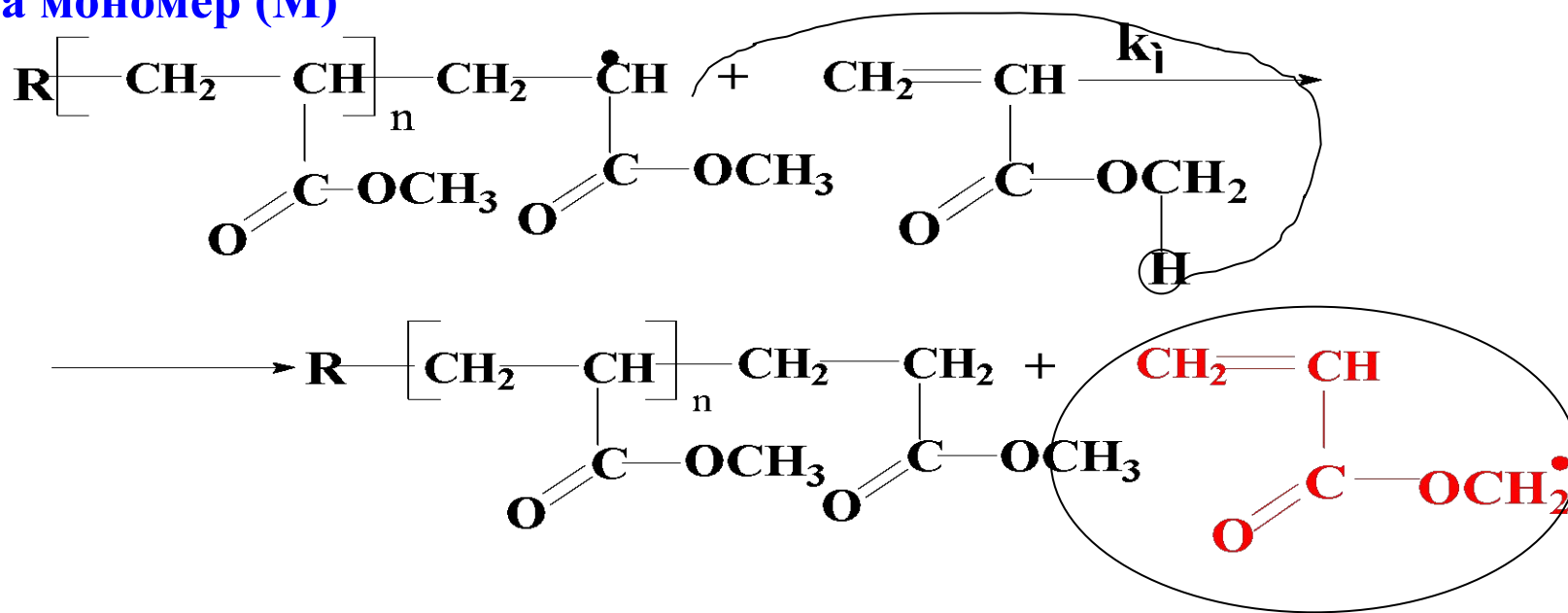


$$V_S = k_S [R_n^\bullet] [S]$$

✓ На растворитель (S)

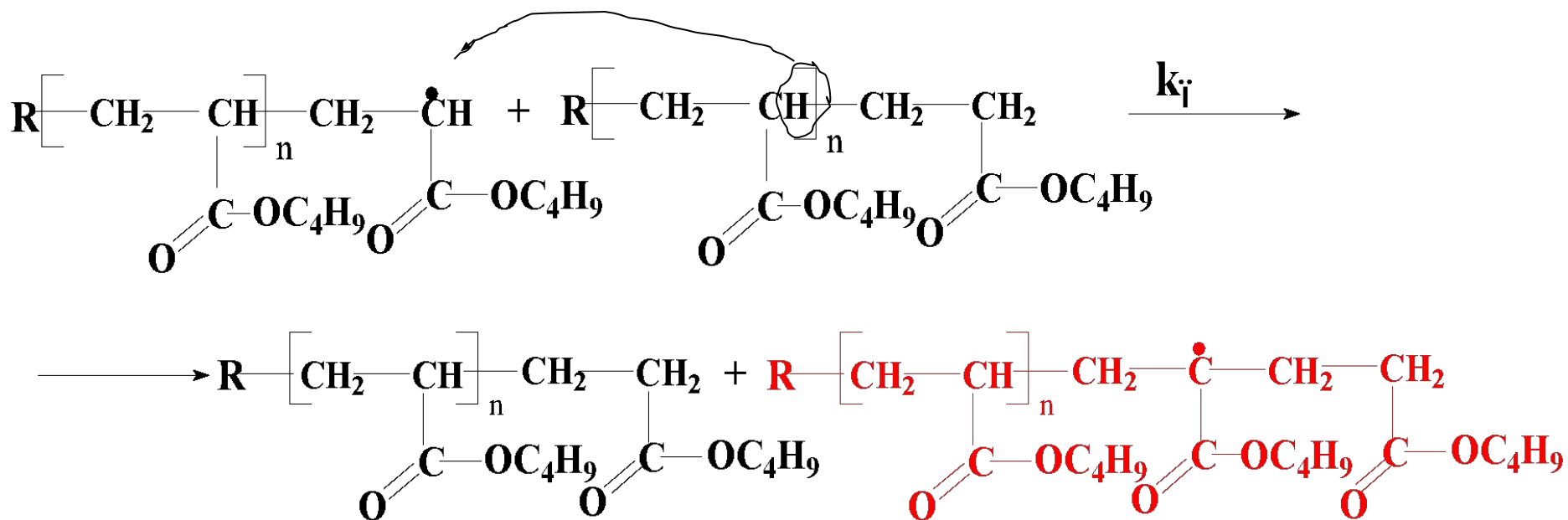


✓ На мономер (M)



Передача цепи играет роль в регулировании длины материальной цепи (степени полимеризации)

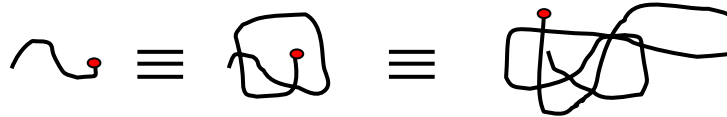
✓ На другую макромолекулу



МЕХАНИЗМ И КИНЕТИКА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Допущения, принимаемые для вывода кинетических уравнений полимеризации

1. Малые конверсии мономера
2. $P_n \gg 1$ (действительно идёт реакция полимеризации)
3. Активность растущих макромолекул не зависит от их степени полимеризации (принцип Флори)



4. Если время жизни активных частиц мало по сравнению со временем полимеризации $\Rightarrow$ используют принцип квazистационарности – скорость инициирования равна скорости обрыва цепи

КИНЕТИКА РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Поскольку мономер расходуется в основном на стадии роста, то скорость этой реакции совпадает с общей скоростью полимеризации

$$V_p = -\frac{d[M]}{dt} = k_p[M][R_n^\bullet]$$

$$-\frac{d[R_n^\bullet]}{dt} = 0$$

Условие квазистационарности

$$V_u = V_o$$

$$2fk_u[I] = 2k_o[R_n^\bullet]^2$$

$$[R_n^\bullet] = \frac{k_u^{1/2}[I]^{1/2}}{k_o^{1/2}}$$

$$V_p = \frac{k_u^{1/2}k_p}{k_o^{1/2}}[I]^{1/2}[M]$$

Скорость полимеризации пропорциональна $[I]^{0.5}$ и $[M]$

ДЛИНА КИНЕТИЧЕСКОЙ И МАТЕРИАЛЬНОЙ ЦЕПИ

Кинетическая цепь V – число молекул мономера, присоединившихся к одному образовавшемуся радикалу $R_n^\cdot$ до его гибели **при обрыве цепи**

$$V = \frac{V_p}{V_u} = \frac{k_p [R_n^\cdot] [M]}{2fk_2 [I]}$$

Материальная цепь
(среднечисловая степень полимеризации) P_n – число элементарных актов присоединения мономеров на один акт гибели радикала $R_n^\cdot$ **при обрыве и передаче цепи**

$$P_n = \frac{V_p}{\sum V_o + \sum V_{\Pi}}$$

$$\alpha = \frac{k_{o,\delta}}{k_{o,\delta} + k_{o,p}}$$

Доля обрыва цепей диспропорционированием

Доля обрыва цепей рекомбинацией **1-α**

$$P_n = \frac{V_p}{\sum V_o + \sum V_{\Pi}}$$

$$P_n = \frac{k_p[R_n^{\bullet}][M]}{\frac{1}{2}(1-\alpha)k_o[R_n^{\bullet}]^2 + \alpha k_o[R_n^{\bullet}]^2 + k_{n.M}[R_n^{\bullet}][M] + k_{n.S}[R_n^{\bullet}][S]}$$

$$\frac{1}{P_n} = \frac{\frac{1}{2}(1+\alpha)k_o^{1/2}k_u^{1/2}[I]^{1/2}}{k_p[M]} + \frac{k_{n.M}}{k_p} + \frac{k_{n.S}[S]}{k_p[M]}$$

$$\frac{1}{P_n} = \frac{1}{P_{n,0}} + C_M + C_S \frac{[S]}{[M]}$$

$$\frac{1}{P_n} = \frac{\frac{1}{2}(1+\alpha)k_o^{1/2}k_u^{1/2}[I]^{1/2}}{k_p[M]} + \frac{k_{n.M}}{k_p} + \frac{k_{n.S}[S]}{k_p[M]}$$

$$\frac{1}{P_n} = \frac{1}{P_{n,0}} + C_M + C_S \frac{[S]}{[M]}$$

$$P_n \sim [M]$$

$$P_n \sim \frac{1}{[I]^{1/2}}$$

$$P_n \sim \frac{1}{C_M}$$

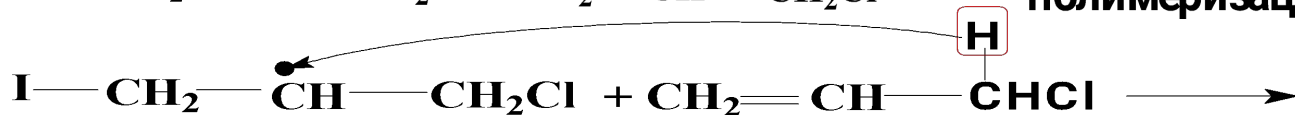
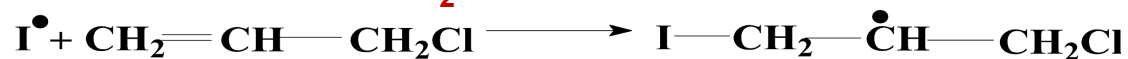
Степень полимеризации прямо пропорциональна М,
обратно пропорциональна кв.корню из концентрации
инициатора и обратно пропорциональна константе
самопередачи цепи (передачи на мономер)

$$\frac{V_n}{V_p} = \frac{k_n[M][R_n^\bullet]}{k_p[M][R_n^\bullet]} = \frac{k_n}{k_p}$$

Мономер	$\frac{k_{n.м.}}{k_p} \cdot 10^4$	$\frac{k_{n.s.}}{k_p} \cdot 10^4$
Метилметакрилат $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2 = \text{C} \\ \\ \text{COOCH}_3 \end{array}$	0.07-0.18	0.075 (бензол) 2.4 (CCl ₄)
Акрилонитрил $\begin{array}{c} \text{CH}_2 = \text{CH} \\ \\ \text{CN} \end{array}$	0.3	2.4 (бензол) 35.7 (Et-бензол)
стирол $\begin{array}{c} \text{CH}_2 = \text{CH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	0.6-0.11	0.018 (бензол) 90 (CCl ₄)
Винилацетат $\begin{array}{c} \text{CH}_2 = \text{CH} \\ \\ \text{O} - \text{C} - \text{CH}_3 \\ \\ \text{O} \end{array}$	28	55 (Et-бензол) 1000 (CCl ₄)
аллиловые мономеры	1600	

Полимеризация аллиловых мономеров.

✓ **Инициирование:** $I_2 \rightarrow 2I^\bullet$



Вырожденная (деградационная) передача цепи на
**мономер, который превращается в неактивный
аллильный радикал, неспособный присоединять
к себе мономер.**

Полимеризация при термическом

инициировании:

$$V_{\text{ин}} = V_o \longrightarrow k_{\text{ин}}[M]^2 = k_o[R^\bullet]^2 \longrightarrow [R^\bullet] = [M] \cdot \left(\frac{k_{\text{ин}}}{k_o} \right)^{1/2}$$

$$V_p = k_p[M]^2 \cdot \left(\frac{k_{\text{ин}}}{k_o} \right)^{1/2}$$

$$\bar{P}_n = \frac{V_p}{V_o} = \frac{k_p}{(k_{\text{ин}} \cdot k_o)^{1/2}}$$

Полимеризация в присутствии ингибитора

$$V_{\text{ин}} = V_z \longrightarrow k_{\text{ин}}[I] = k_z[R^\bullet][Z] \longrightarrow [R^\bullet] = \frac{k_{\text{ин}}[I]}{k_z[Z]}$$

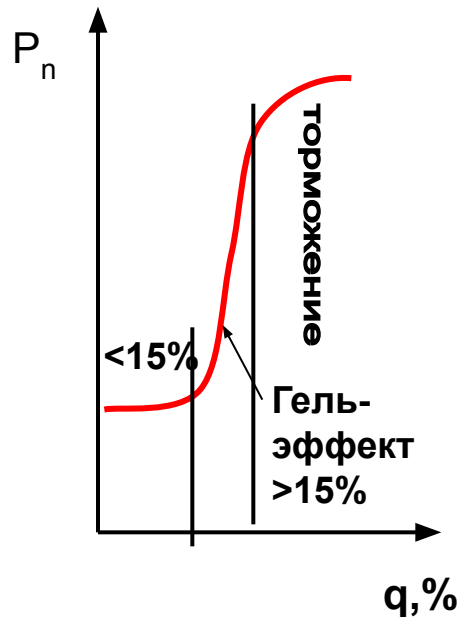
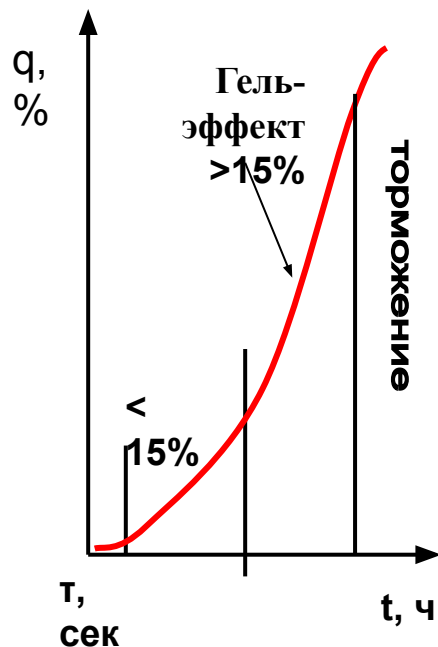
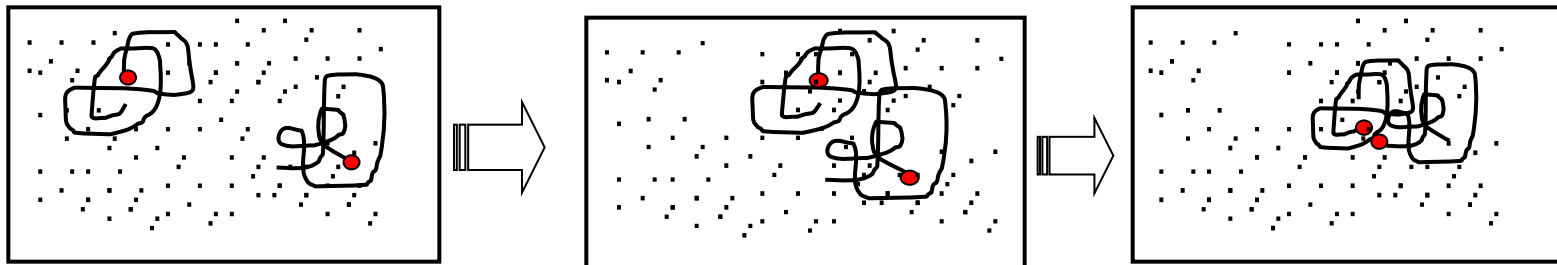
$$V_p = k_p[M] \cdot \frac{k_{\text{ин}}[I]}{k_z[Z]}$$

$$\bar{P}_n = \frac{V_p}{V_o} = \frac{k_p[M]}{k_z[Z]}$$

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ НА ГЛУБОКИХ КОНВЕРСИЯХ

Стадии реакции обрыва:

1. Диффузия центров масс индивидуальных макрорадикалов
2. Сегментальная диффузия активных концов макрорадикалов
3. Химическая реакция макрорадикалов с образованием макромолекулы



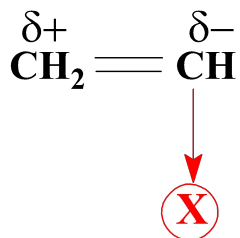
$$V_p = \frac{k_u^{1/2} k_p}{k_o^{1/2}} [I]^{1/2} [M]$$

- Ионная полимеризация

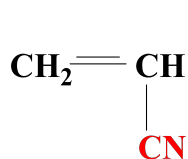
АНИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

✓ Мономеры

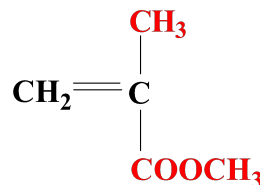
ВИНИЛОВЫЕ мономеры с электроноакцепторными заместителями



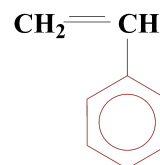
Роль X – стабилизация аниона
X – нитрил, сложноэфирная группа, арил, винил.



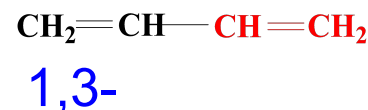
акрилонитрил
бутадиен



метилметакрилат



стирол



Образование обобщенной единой ароматической системы ПИ-связей (бензольного ядра) приводит к значительному энергетическому повышению устойчивости системы примерно на 40 ккал\моль по сравнению с системой с тремя изолированными кратными связями. Это является одной из причин того, что в зависимости от конкретных условий реакции, ароматическое кольцо проявляет либо электроноакцепторные, либо электроно-донорные свойства

АНИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

Основные стадии полимеризации:

1. Инициирование
 2. Рост цепи
 3. Обрыв цепи
 4. Передача цепи
- } часто отсутствуют, но характерны для полярных сред и полярных мономеров

Инициирование – присоединение к мономеру :

а) части молекулы инициатора (A^-B^+) + $M \rightarrow AM^- + B^+$ (алкилы, алкоксиды щелочных металлов)

Б) свободного аниона $A^- + M \rightarrow AM^-$ ($NaNH_2$ в NH_3 (жидк.))

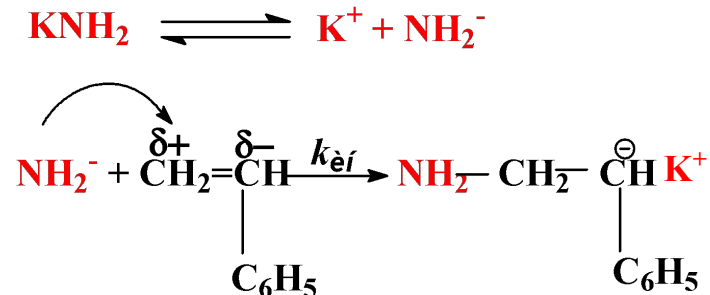
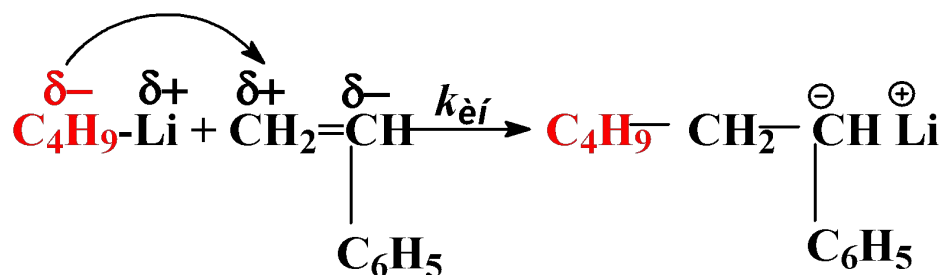
в) перенос на молекулу мономера электрона с иницирующего анион-радикала $A^\cdot + M \rightarrow AM^\cdot$ (щелочные металлы с полициклическими ароматическими углеводородами)

Г) металла $Me + M \rightarrow Me^+ + M^\cdot$ (щелочные металлы в эфирных растворителях)

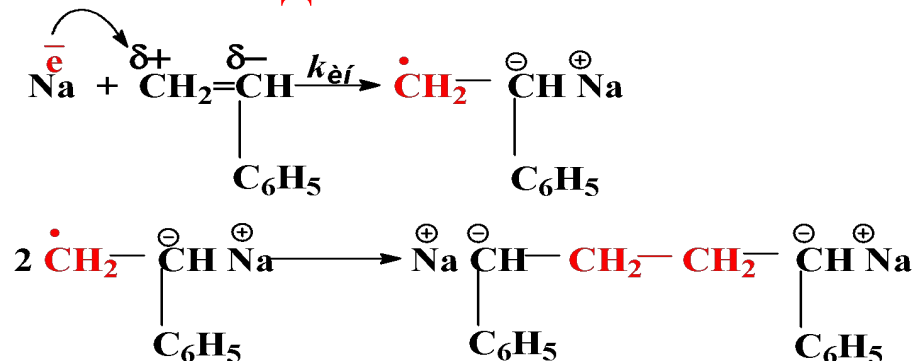
Анионная полимеризация

ИНИЦИИРОВАНИЕ

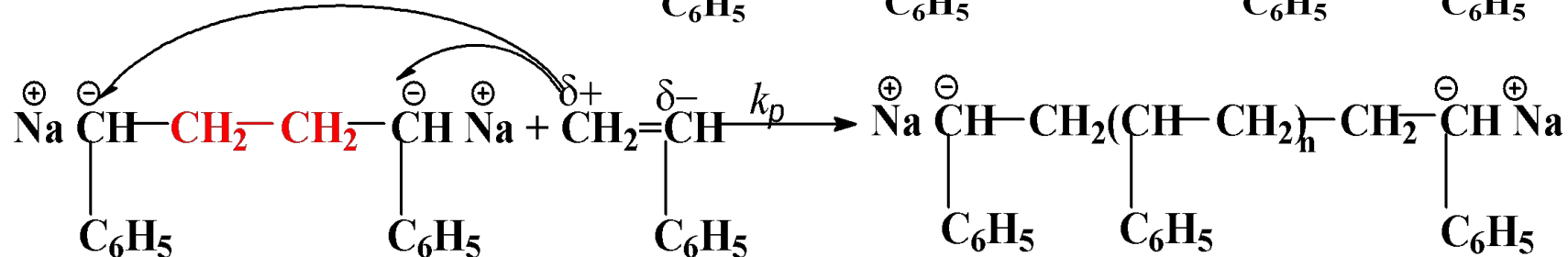
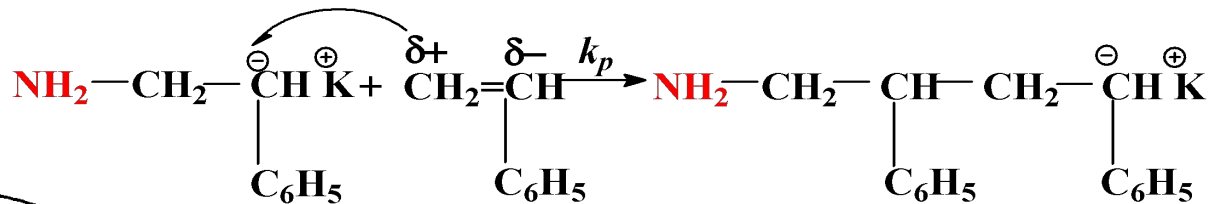
Иницируют металлалкилы, алкоксиды и амиды металлов, щелочи и другие реагенты основного характера.



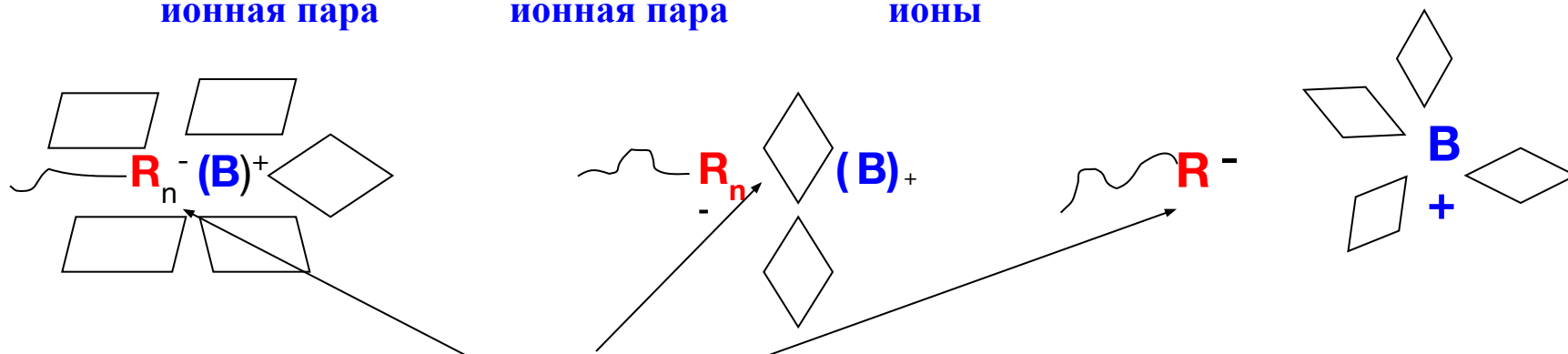
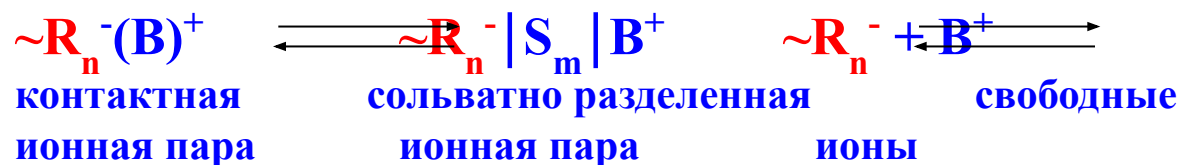
При использовании **щелочных металлов** или **систем на основе щелочного металла с полициклическими углеводородами (дифенил, нафталин, антрацен)** инициирование происходит по механизму переноса электрона. В результате образуются анион-радикалы мономера, которые **рекомбинируют с образованием дианиона.**



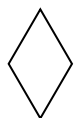
Рост цепи



Влияние сольватирующей способности растворителя



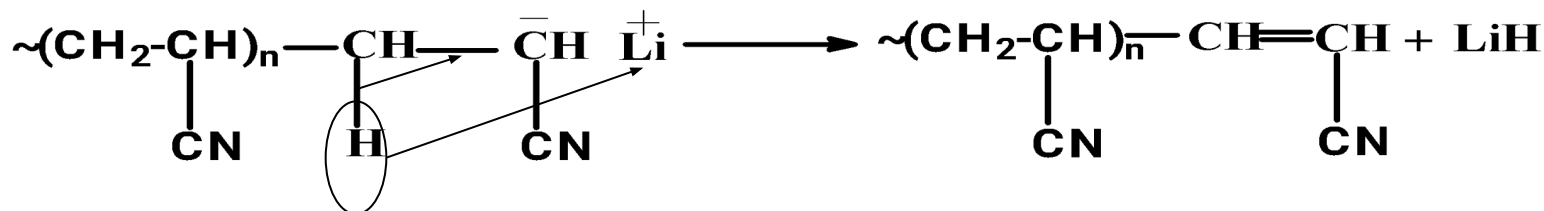
Присоединение мономера



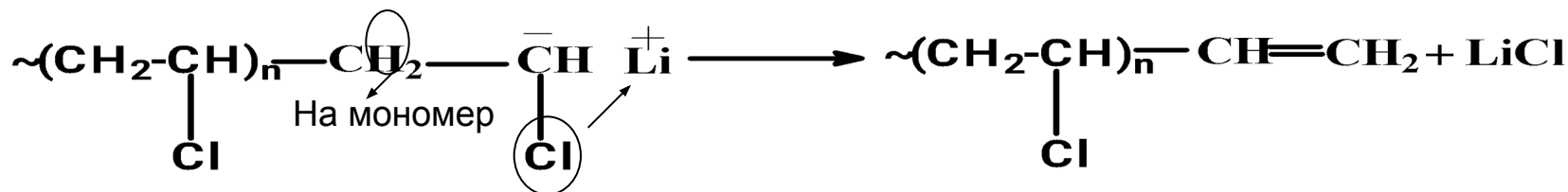
Молекулы растворителя

Реакции обрыва в анионной полимеризации

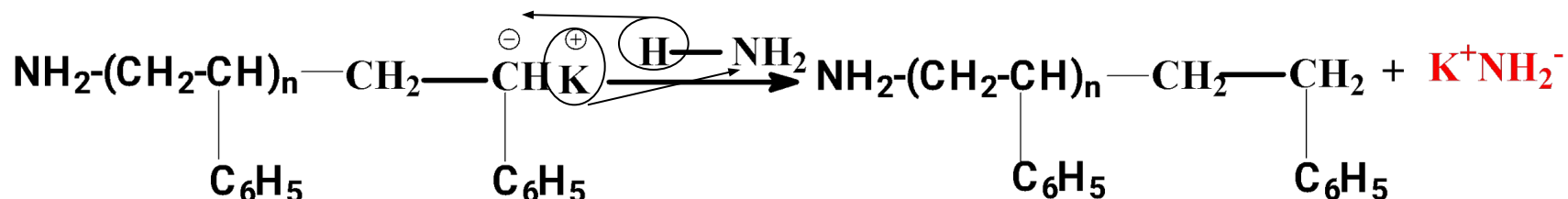
1. перенос гидрид-иона с конца растущей цепи на противоион (полимеризация акрилонитрила)



2. перенос гидрид-иона с конца растущей цепи на мономер (винилхлорид, винилиденхлорид, хлоропрен – перенос хлорид иона)



3. отрыв протона растущей цепью от растворителя (полимеризация стирола или бутадиена в толуоле или жидком аммиаке)



Реакции обрыва в анионной полимеризации реализуются с очень большим трудом, они энергетически не выгодны живые цепи

Полимеризация ненасыщенных углеводородов (стирол, диены)

отсутствие реакций кинетического обрыва цепи при незначительной роли или полном отсутствии актов передачи цепи. → **Живые цепи**, способные к реакции роста вплоть до исчерпания мономера.

♦ Кинетика такого процесса определяется соотношением констант скоростей инициирования k_i и роста цепи k_p .

При $k_i \gg k_p$
$$V_p = k_p[M][I]_0$$

Все цепи зарождаются практически одновременно. Образующиеся полимеры характеризуются узким ММР ($M_w/M_n \sim 1$).

$$P_n = nq[M]_0/[I]_0,$$

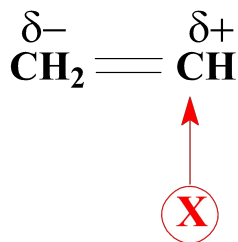
q – конверсия, n – число растущих концов в макромолекуле ($n=1$ или 2).

При $k_i \ll k_p$ процесс протекает нестационарно и образующиеся полимеры характеризуются широким ММР.

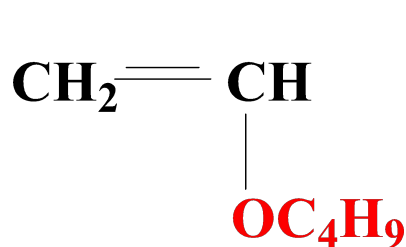
КАТИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

✓ Мономеры

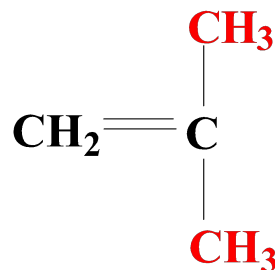
а) **ВИНИЛОВЫЕ** мономеры с **электронодонорными заместителями**



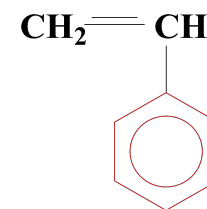
Роль **X** – стабилизация катиона
X – алкил, алкокси-группа, арил.



винилбутиловый эфир



изобутилен



стирол

КАТИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

Основные стадии полимеризации:

1. Инициирование
 2. Рост цепи
 3. Обрыв цепи
 4. Передача цепи
- } в ряде случаев могут отсутствовать

Инициирование – 1) образование
первичных активных частиц:

а) катионы, реагирующие свободно или в составе ионной пары

б) кислоты Льюиса BF_3 в присутствии сокатализаторов

и 2) их присоединение к мономеру

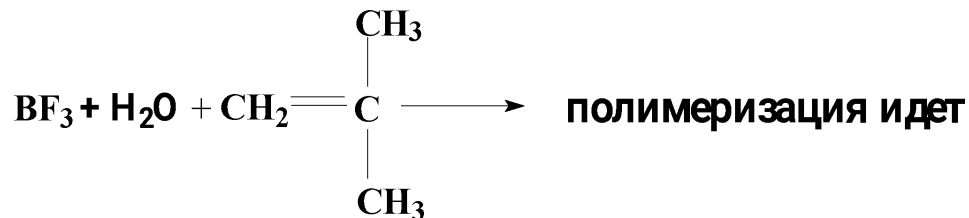
Катионная полимеризация

ИНИЦИИРОВАНИЕ

1. протонодонорные кислоты



2. Инициирование комплексом катализатор–сокатализатор – кислоты Льюиса BF_3 , AlCl_3 , SnCl_4 и др. в присутствии доноров протонов (вода, галогенводородные кислоты, спирты) или галогеналкилов.



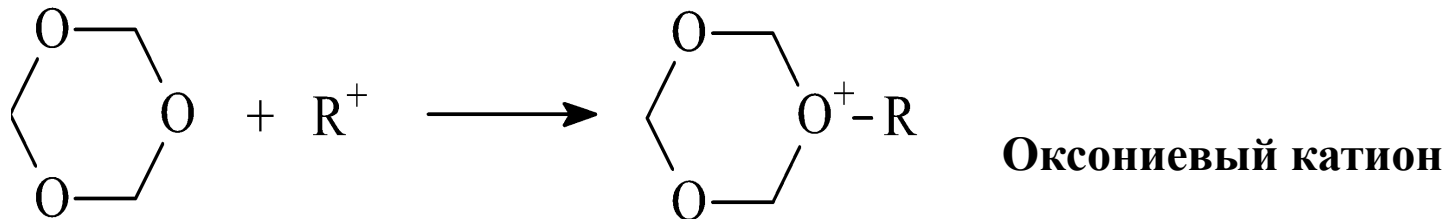
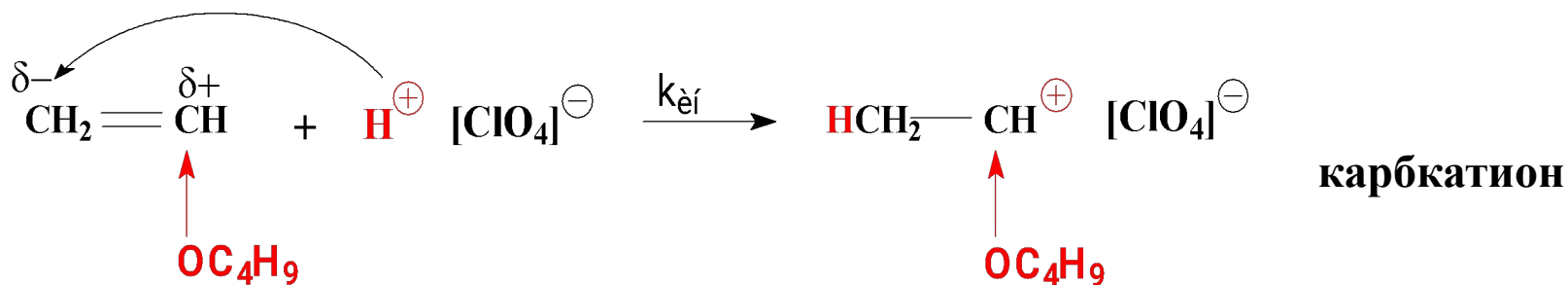
Инициатор-соинициатор !!!

Присоединение первичных активных частиц к мономеру



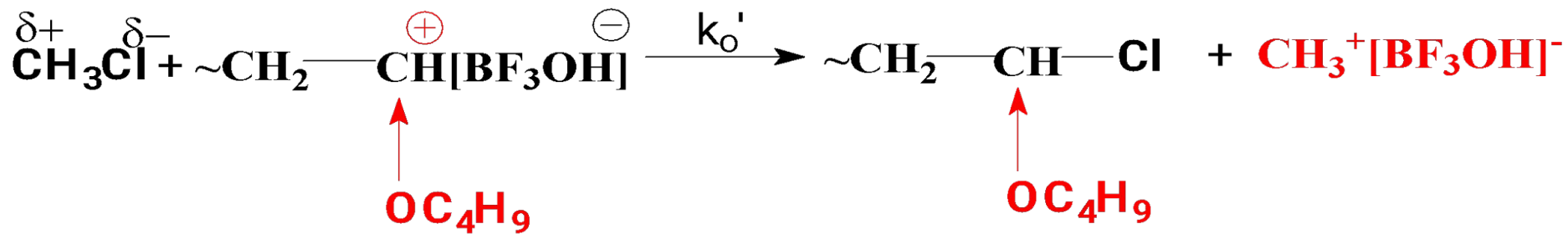
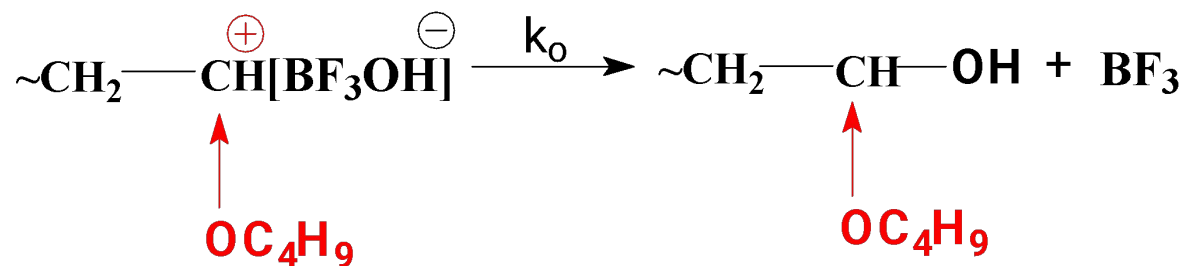
Структура KM^+ зависит от природы первичной частицы и мономера, а реакционная способность определяется его устойчивостью.

Если M ненасыщенное соединение, то при реакции с K^+ образуется карбкатион; если M гетероциклическое соединение, то могут образовываться другие катионы, например, оксониевые и др.).

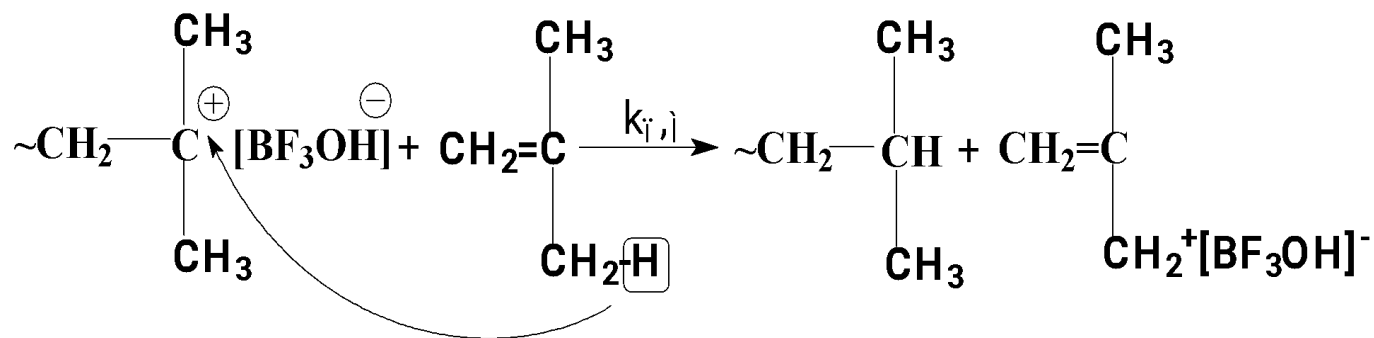
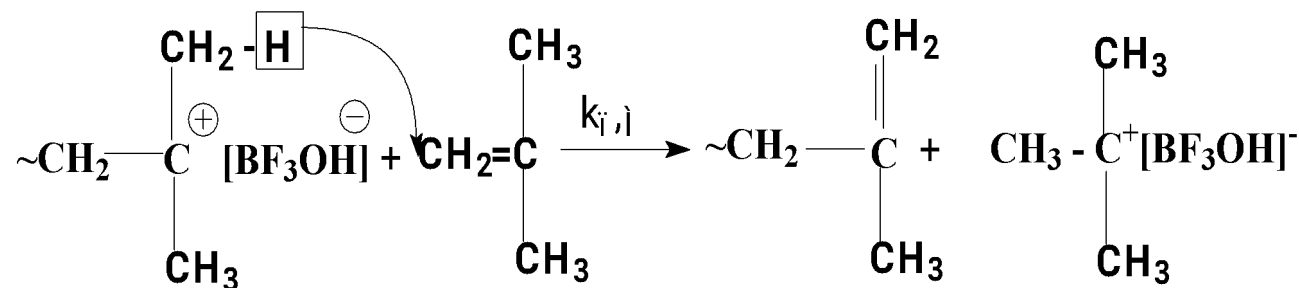


Обрыв цепи При катионной полимеризации реакции обрыва и передачи цепи можно разделить условно, т.к. при обрыве часто происходит **регенерация катализатора (инициатора), способного реинициировать полимеризацию.**

Нейтрализация заряда на конце цепи (истинный кинетический обрыв).



Передача на мономер
**играет важнейшую роль в катионной
 полимеризации**



СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ – **совместная полимеризация** 2-х или более мономеров (классификация).

Распределение звеньев в макромолекулах сополимеров

✓ **Статистические сополимеры**: в макромолекуле сополимера распределение мономерных звеньев описывается известным законом статистики



✓ **Чередующиеся** (для 2-х мономерных звеньев): в макромолекуле сополимера мономерные звенья чередуются



✓ **Периодические**: упорядоченная последовательность из более, чем двух мономерных звеньев



Сополимеризация

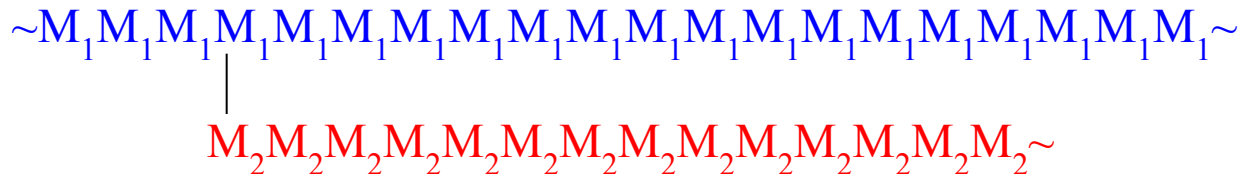
- ✓ **Градиентные:** состав макромолекулы изменяется непрерывно вдоль цепи



- ✓ **Блок-сополимеры**: линейные макромолекулы с длинными (полимерными) блоками одинаковых звеньев, разделенными длинными (полимерными) блоками других звеньев



- ✓ **Привитые сополимеры**: разветвленные макромолекулы, у которых основная цепь состоит из звеньев одного мономера, а к ней **ковалентно** присоединены одна или более боковых макромолекул, построенных из звеньев другого мономера



Композиционная неоднородность макромолекул сополимеров

❖ Различают :

❖ Мгновенную неоднородность, которая возникает в результате статистического характера реакций обрыва цепи.

❖ Конверсионную неоднородность, обусловленную изменением состава мономерной смеси в ходе сополимеризации.

❖ При азеотропной сополимеризации составы сополимера и мономерной смеси не меняются по ходу реакции и остаются равными исходному составу мономерной смеси, что приводит к получению продуктов, композиционная неоднородность которых минимальна и связана только с ее мгновенной составляющей.

Композиционная неоднородность макромолекул сополимеров

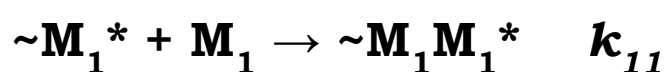
- ❖ Эксплуатационные свойства бинарных сополимеров зависят от:
 - ❖ среднего состава сополимера,
 - ❖ композиционной неоднородности
 - ❖ распределения мономерных звеньев в макромолекулах.
- ❖ Состав отдельной макромолекулы может отличаться от среднего состава всего образца, что приводит к композиционной неоднородности сополимера.

Реакция роста цепи

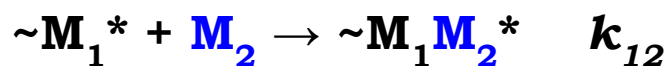
Кинетика реакции роста цепи определяет состав сополимеров и весь комплекс их химических и физико-механических свойств

Концевая модель (Майо и Льюис, Алфрей и Голдфингер)

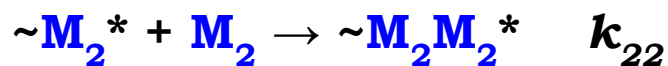
учитывает влияние концевого звена на реакционную способность активного центра по отношению к молекулам мономеров.



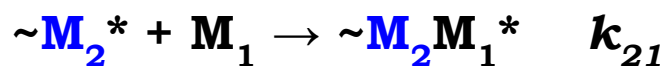
$$V_{p,11} = k_{11} [M_1^*] [M_1]$$



$$V_{p,12} = k_{12} [M_1^*] [M_2]$$



$$V_{p,22} = k_{22} [M_2^*] [M_2]$$



$$V_{p,21} = k_{21} [M_2^*] [M_1]$$

$$-\frac{d[M_1]}{dt} = [m_1] = V_{p,11} + V_{p,21} = k_{11} [M_1^*] [M_1] + k_{21} [M_2^*] [M_1]$$

$$-\frac{d[M_2]}{dt} = [m_2] = V_{p,22} + V_{p,12} = k_{22} [M_2^*] [M_2] + k_{12} [M_1^*] [M_2]$$

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{k_{11} [M_1^*] [M_1] + k_{21} [M_2^*] [M_1]}{k_{22} [M_2^*] [M_2] + k_{12} [M_1^*] [M_2]}$$

Допущения для вывода уравнения состава сополимера

✓ $P_n \gg 1$ (действительно реакция полимеризации)

✓ Реакционная способность M_1^* и M_2^* не зависит от P_n

✓ Условие квазистационарности: $V_{p,12} = V_{p,21}$

$$k_{12}[M_1^*][M_2] = k_{21}[M_2^*][M_1]$$

✓ малые конверсии

Уравнение описывает состав «мгновенного» сополимера, образующегося на начальных конверсиях, когда изменением концентраций мономеров можно пренебречь.

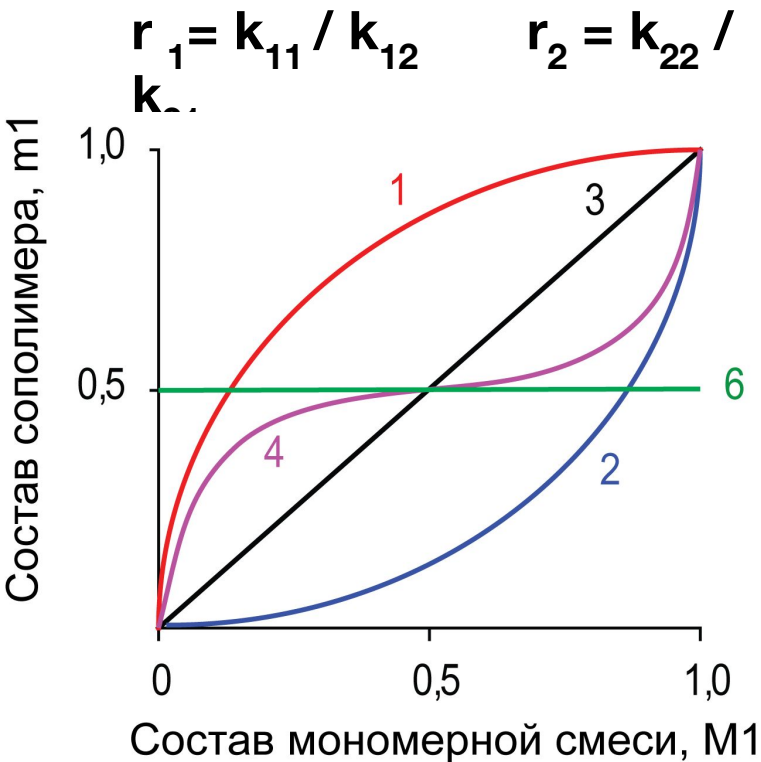
$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \cdot \frac{\frac{k_{11}}{k_{12}}[M_1] + [M_2]}{\frac{k_{22}}{k_{21}}[M_2] + [M_1]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \cdot \frac{r_1[M_1] + [M_2]}{r_2[M_2] + [M_1]}$$

r_1 и r_2 – константы сополимеризации

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

k_{11}, k_{22} – константы скорости присоединения радикала к своему мономеру
 k_{12}, k_{21} – константы скорости присоединения радикала к чужому мономеру

Диаграмма составов сополимеров



- 1) $r_1 > 1, r_2 < 1$
- 2) $r_1 < 1, r_2 > 1$
- 3) $r_1 = 1, r_2 = 1$
- 4) $r_1 < 1, r_2 < 1$
- 5) -
- 6) $r_1 = 0, r_2 = 0$

✓ Если $r_1 > 1$ и $r_2 < 1$, то сополимер обогащен звеньями M_1

✓ Если $r_1 < 1$ и $r_2 > 1$, то сополимер обогащен звеньями M_2

✓ Если $r_1 = r_2 = 1$, то состав сополимера всегда равен составу исходной смеси.

✓ Если $r_1 < 1$ и $r_2 < 1$, то при малых содержаниях M_1 в исходной смеси сополимер обогащен звеньями M_1 , а при больших — звеньями M_2 (тенденция к чередованию в сополимере звеньев M_1 и M_2 , которая тем больше, чем ближе к нулю значения r_1 и r_2).

Если кривая состава пересекает диагональ диаграммы составов; в точке пересечения, называемой азеотропной, состав сополимера равен составу сомономерной смеси.

✓ Если $r_1 > 1$ и $r_2 > 1$, то наблюдается тенденция к раздельной полимеризации мономеров в смеси.

✓ Если $r_1 = 0, r_2 = 0$ образуется чередующийся сополимер

✓ **Радикальная сополимеризация**

Значения r_1 , r_2 и состав сополимера обычно слабо зависят от природы растворителя и мало меняются с температурой.

Исключение составляют

□ явления, связанные с **донорно-акцепторными взаимодействиями реагентов.** Если один из мономеров оказывается сильным донором, а другой – сильным акцептором, образуются чередующиеся сополимеры. Дополнительно еще сказываются и стерические затруднения

□ **Стирол – малеиновый ангидрид** $r_1=0$ $r_2=0$

□ сополимеризация **ионогенных мономеров в зависимости от pH**

Акриловая кислота – акриламид	pH =2	$r_1=0.9$	$r_2=0.25,$
	pH =9	$r_1=0.3$	$r_2=0.95$

Возможности контролируемой радикальной полимеризации

- ✓ **Контроль скорости полимеризации и ММР**
- ✓ **Макромолекулярный дизайн:**
- ✓ **Контроль топологии макромолекул**

линейная звездообразная дендритная циклическая

- ✓ **Контроль состава макромолекул**

гомополимер

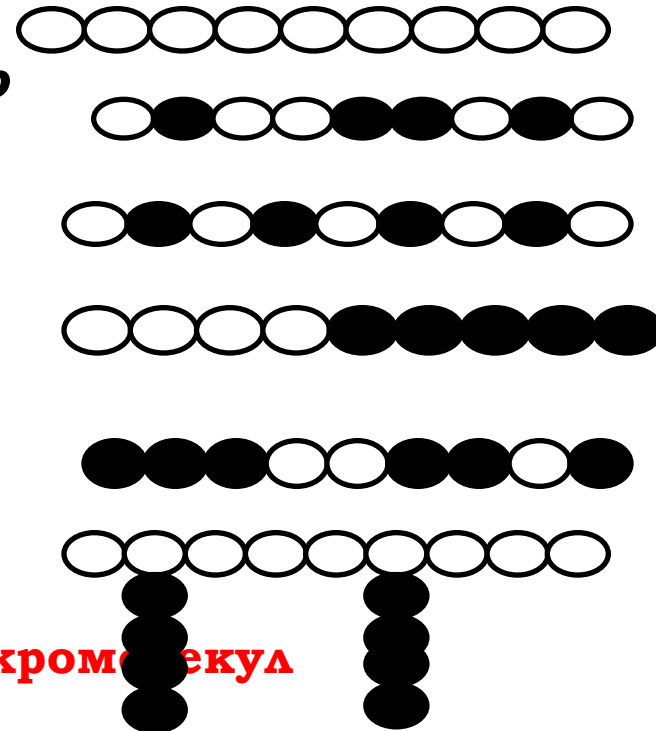
статистический сополимер

чередующийся сополимер

блок-сополимер

градиентный сополимер

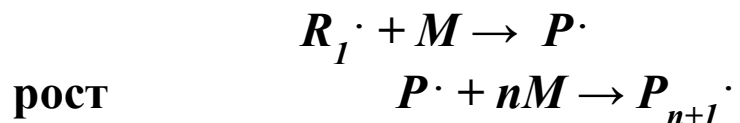
привитой сополимер



- ✓ **Контролируемая функциональность макромолекул**

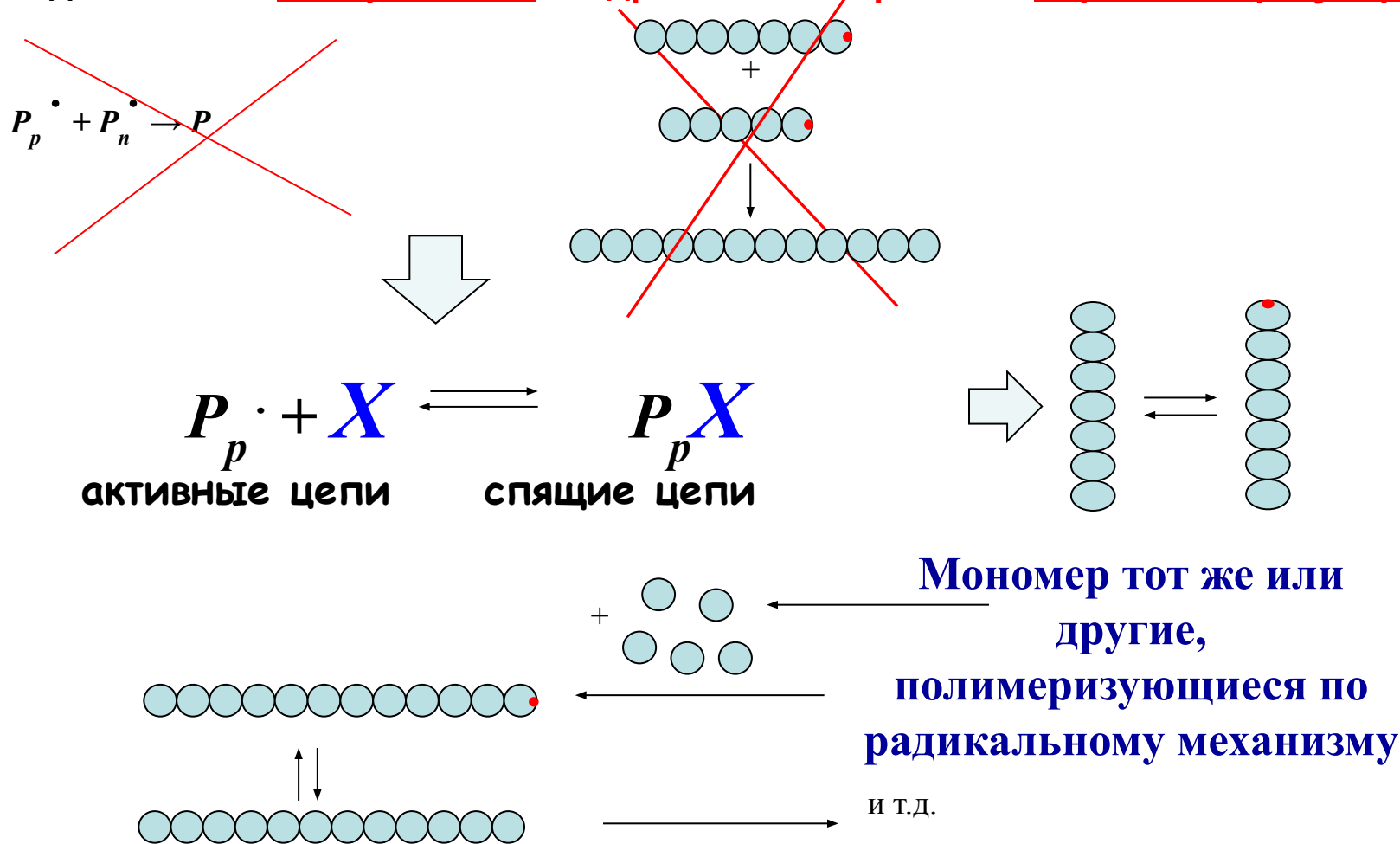
Новые возможности радикальной полимеризации в **контролируемом** синтезе макромолекул

Классическая радикальная полимеризация



Псевдоживая (контролируемая) радикальная полимеризация Reversible-deactivation radical polymerization

Идея: замена необратимого квадратичного обрыва на обратимый регулируемый

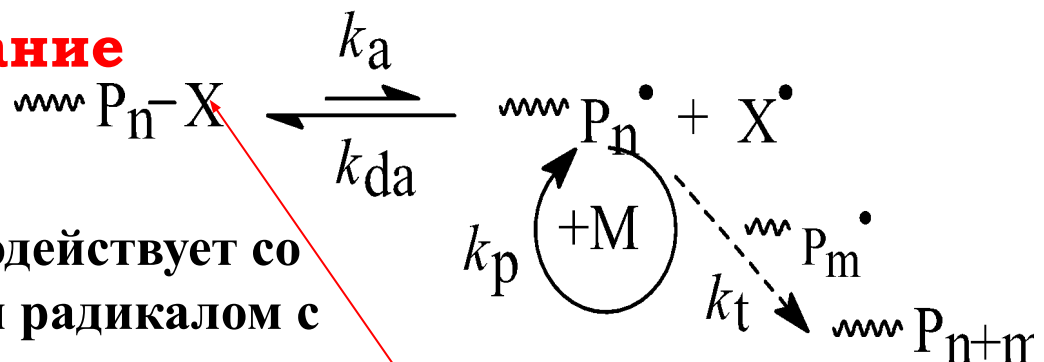


"Оживление" цепей и их участие в дальнейшем росте идёт на протяжении всего процесса полимеризации

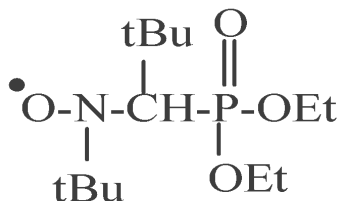
Способы "оживления" макромолекул

1. Обратимое ингибирование

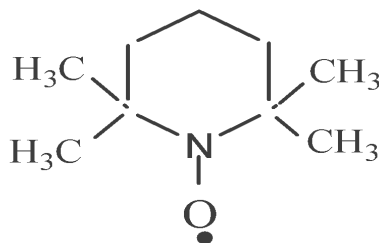
радикал роста обратимо взаимодействует со стабильным или малоактивным радикалом с образованием аддукта, содержащего лабильную концевую группу, способную отщепляться от конца цепи под действием нагревания или облучения



Стабильные радикалы



SG1



ТЕМПО

2,2,6,6-тетраметил-
пиперидил-N-оксил

Способы "оживления" макромолекул

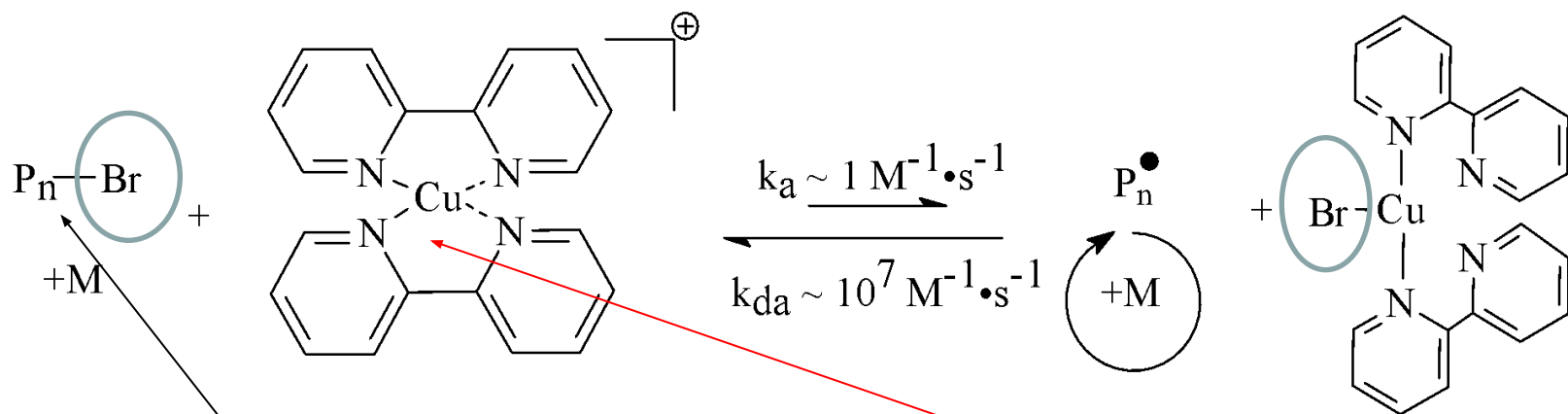
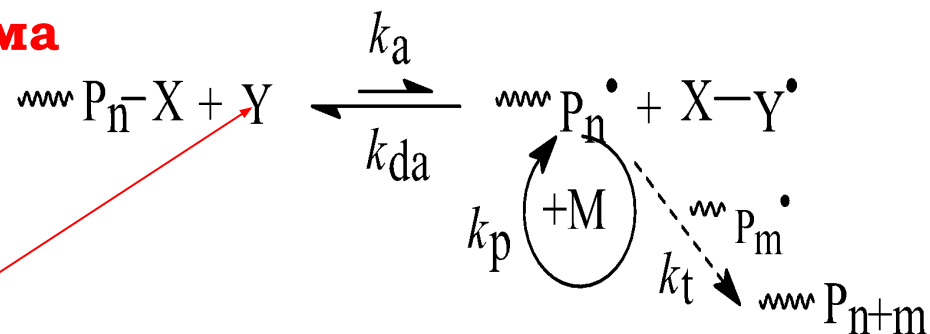
2. Обратимый перенос атома

(ATRP)- англ.

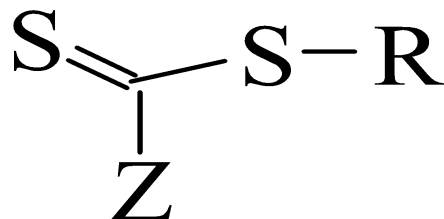
аббревиатура

макрорадикал обратимо взаимодействует со специальной добавкой (катализатором)

посредством окислительно-восстановительной реакции



в качестве катализатора используют соединение переходного металла, а в качестве инициатора обычно алкилгалогенид (чаще бромид), химическая структура которого близка к структуре полимеризующегося мономера



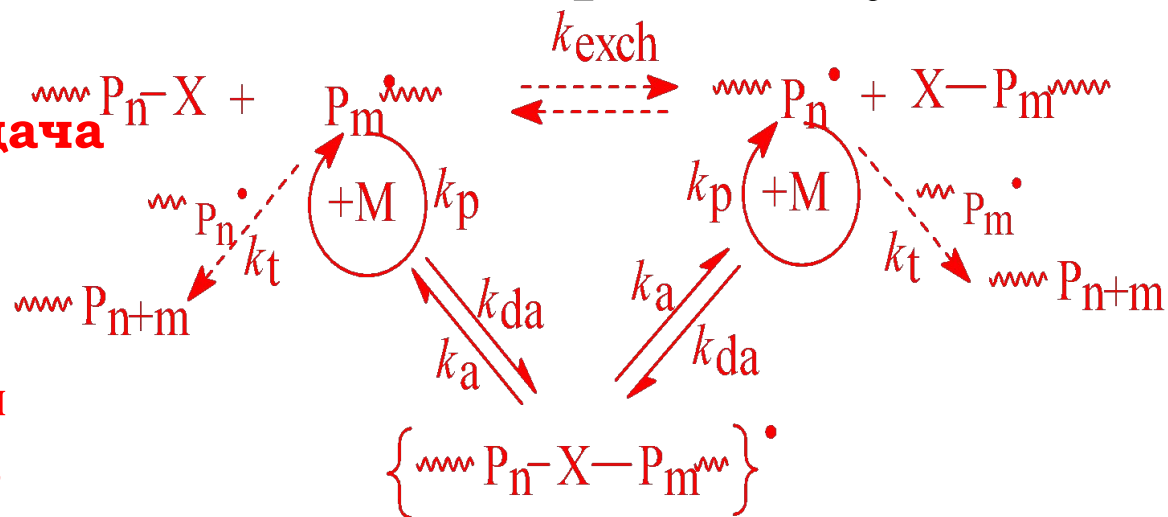
reversible
addition –
fragmentation
chain transfer
(RAFT)
polymerization

псевдоживая
полимеризация с
обратимой
передачей цепи
(ОПЦ) по
механизму
присоединения –
фрагментации

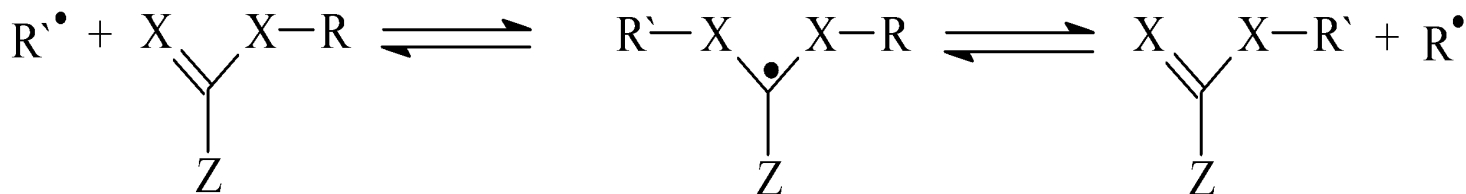
Способы "оживления" макромолекул

3. Обратимая передача цепи

радикал обратимо
взаимодействует с **агентом**
обратимой передачи цепи,
содержащим лабильный атом
или группу атомов



Обратимая передача цепи



Поликонденсация

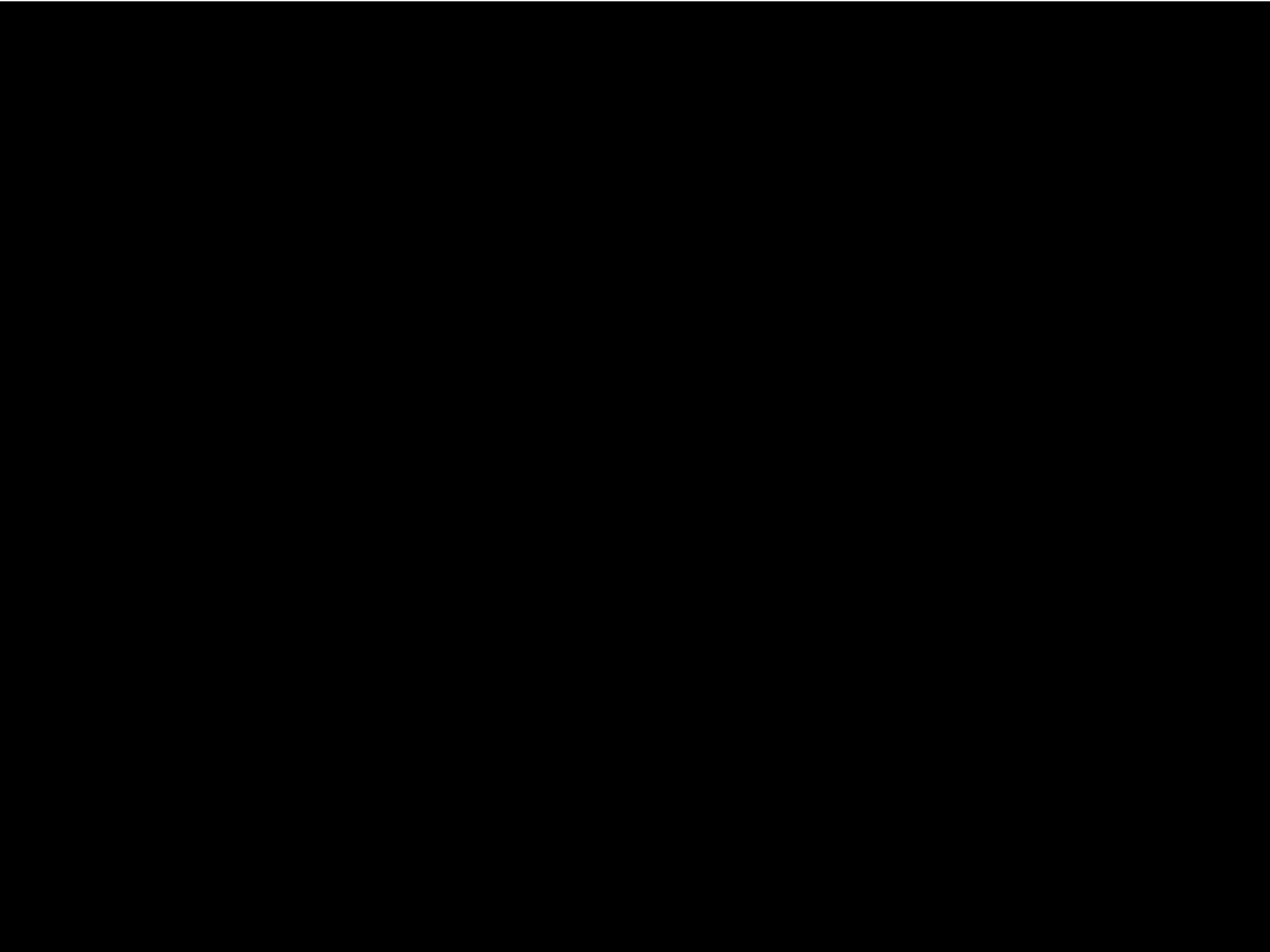
Сравнительные характеристики реакций полимеризации и поликонденсации

полимеризация

- 1. **цепная реакция** присоединения активных центров (радикалов, анионов, катионов) к кратным связям мономеров.
- 2. **не выделяется** низкомолекулярное вещество.
- 3. **молекулярная масса образующегося полимера практически не зависит от конверсии.**
- 4. **практически нет промежуточных олигомеров.**

поликонденсация

- 1. **Ступенчатая реакция** между функциональными группами многофункциональных мономеров.
- 2. **выделяется** низкомолекулярное вещество, которое необходимо удалять из реакционной среды.
- 3. **молекулярная масса полимера зависит от конверсии, от константы равновесия, от C_a/C_v , от конц. низкомолекулярного вещества.**
- 4. **промежуточные олигомеры стабильны** и способны к дальнейшим реакциям.



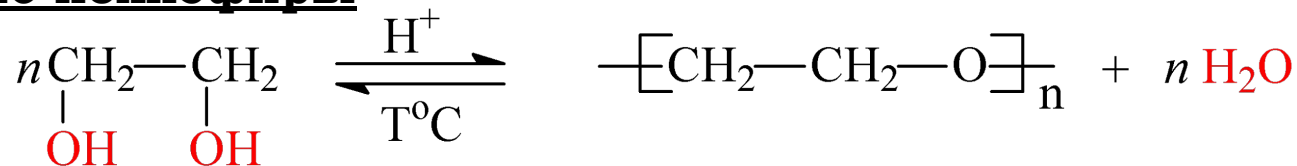
ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ

Поликонденсация – процесс образования макромолекул в результате **ступенчатого химического взаимодействия функциональных групп** многофункциональных **мономеров** и **п-меров**, накапливающихся в ходе реакции, **а также молекул п-меров между собой**.

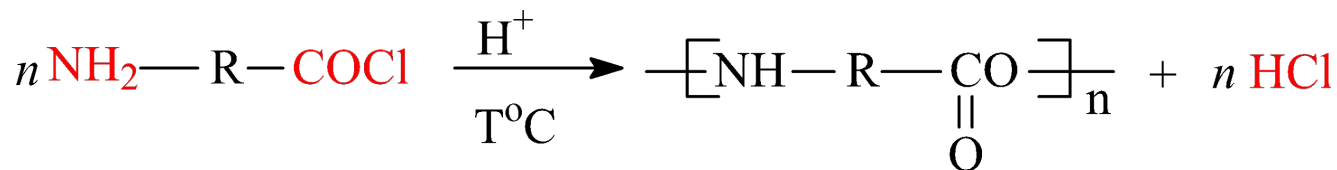
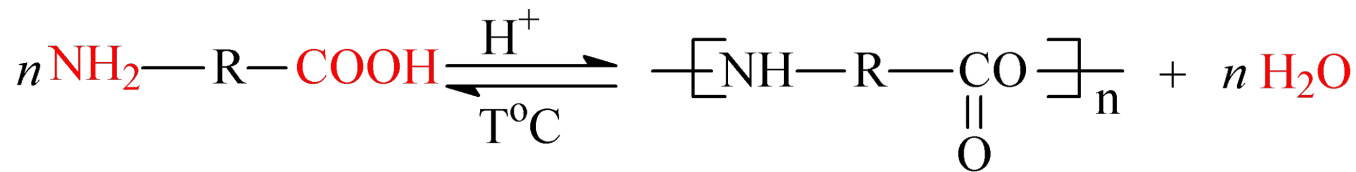
По типу участвующих в реакции мономеров поликонденсацию подразделяют на:

ГОМОПОЛИКОНДЕНСАЦИЮ (1 мономер)

простые полиэфиры

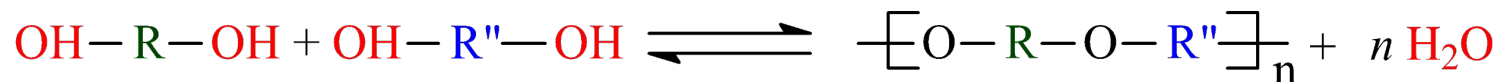


полиамиды

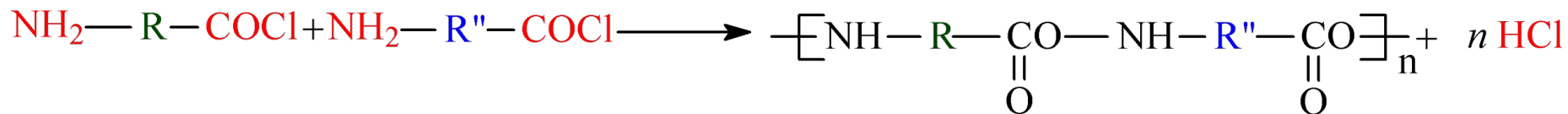
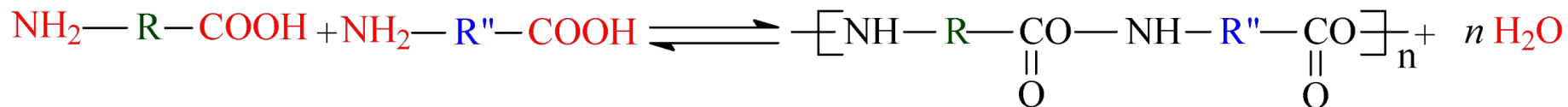


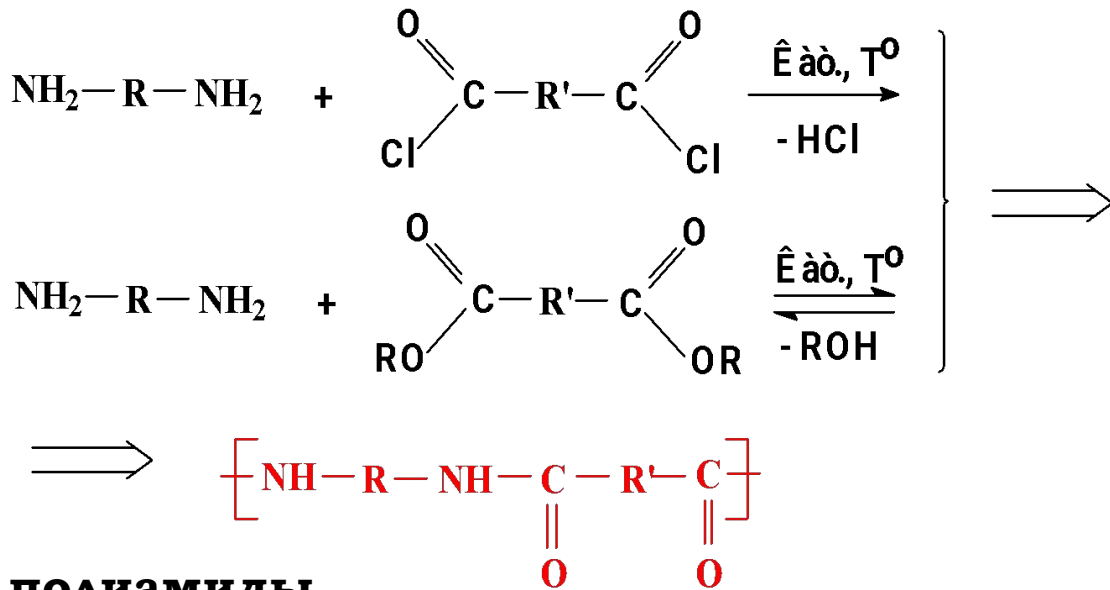
СОПОЛИКОНДЕНСАЦИЮ (2 и более мономеров)

простые полиэфиры



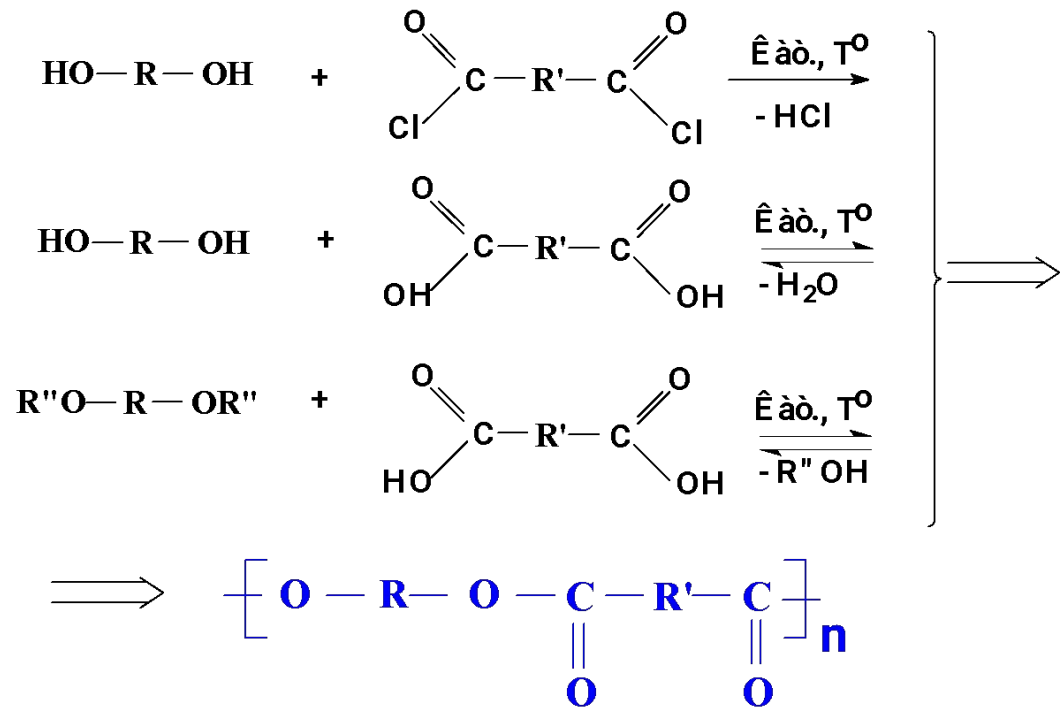
полиамиды





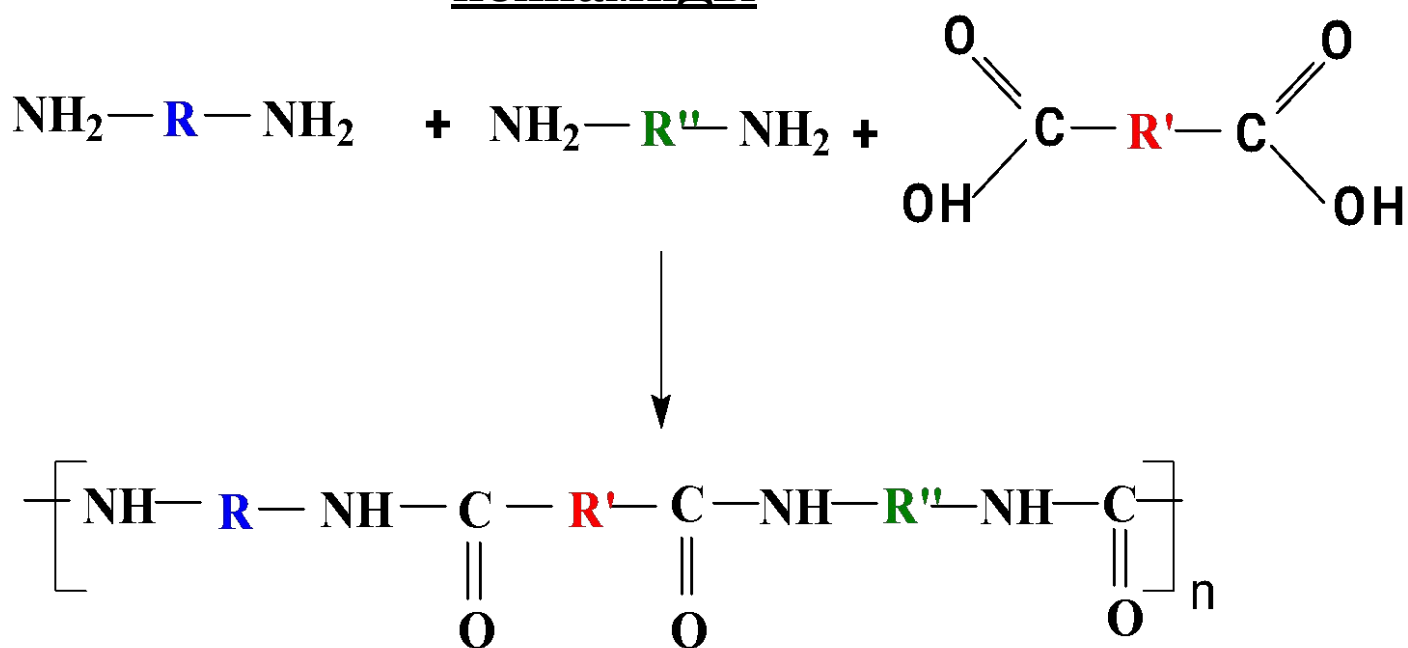
полиамиды

сложные полиэфиры



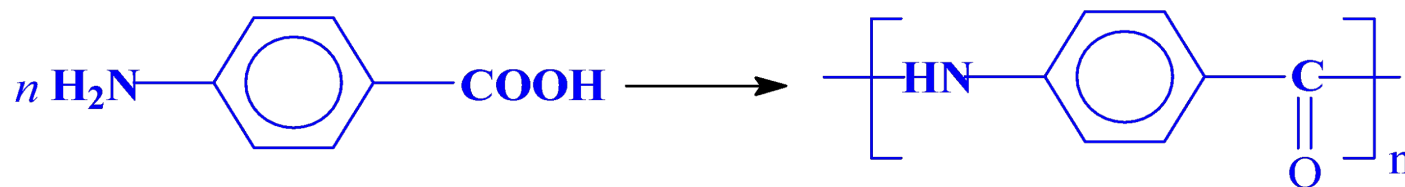
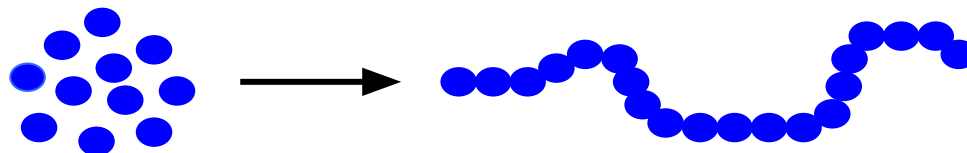
ИНТЕРСОПОЛИКОНДЕНСАЦИЮ (3 мономера)

ПОЛИАМИДЫ

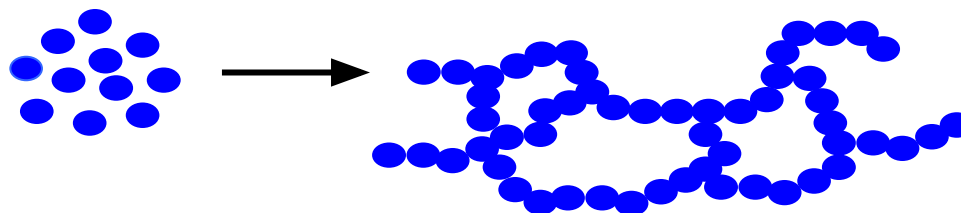


По топологии образующихся макромолекул поликонденсацию подразделяют на:

ЛИНЕЙНУЮ (БИфункциональные мономеры)



ТРЕХМЕРНУЮ (ПОЛИфункциональные мономеры)



По значению константы поликонденсационного равновесия K поликонденсацию подразделяют на:



□ **равновесную (обратимую)**

$$K \approx 10 \div 100$$

Степень завершенности реакции и степень полимеризации лимитируются равновесными концентрациями реагентов и продуктов реакции

□ **неравновесную (необратимую)**

$$K \geq 10^3$$

Степень завершенности реакции и степень полимеризации лимитируются не термодинамическими, а кинетическими факторами

Значения констант равновесия (**К**) для некоторых случаев поликонденсации

Необратимая поликонденсация

Тип поликонденсации	Мономеры	К
полиэтерификация	бисфенол+бисбензоилхлорид (модельная реакция)	4260
полиамидирование	Тетрамины+диангидриды ароматических тетракарбоновых кислот	$10^{15} - 10^{25}$
	Диамины+дихлорангидриды ароматических дикарбоновых кислот	$> 10^{15}$

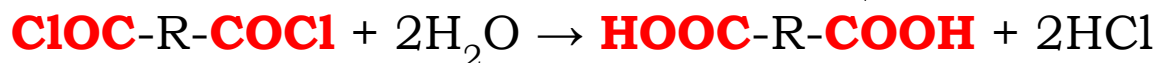
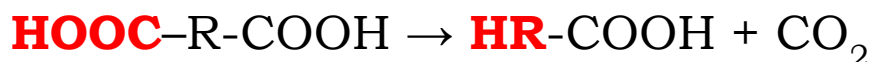
Обратимая поликонденсация

Тип поликонденсации	Мономеры	К
полиэтерификация	пентаметиленгликоль+адипиновая кислота	6.0
полиамидирование	ω -аминоундекановая кислота	8.9

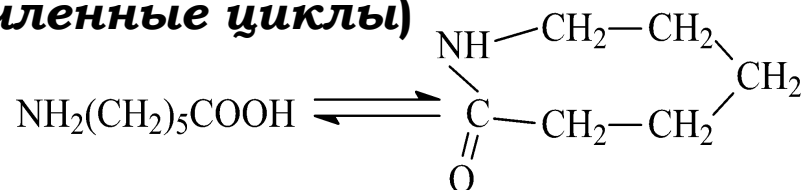
Побочные химические реакции , в результате которых функциональные группы утрачивают способность участвовать в реакции роста.

1. **Взаимодействие функциональных групп мономеров с МОНОфункциональным соединением**, присутствующим в виде примеси или специально введенной добавки – **обрыв цепи**.

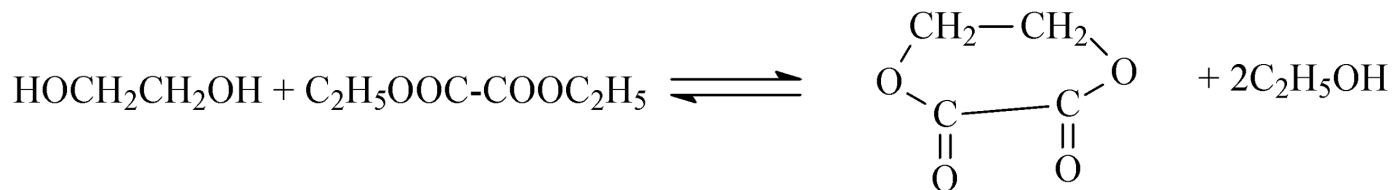
2. **Химическое превращение функциональных групп вследствие протекания побочных реакций:**



3. **Циклизация** а) **внутримолекулярная** (реагируют функциональные группы одной молекулы, 5–7 и 20–40 членные циклы)



б) **межмолекулярная** (реагируют функциональные группы разных молекул)



4. **Деструкционные процессы** – реакции, приводящие к разрыву основной цепи макромолекул

Кинетика поликонденсации

- Для поликонденсации характерно исчезновение мономера уже на ранних стадиях процесса, когда молекулярная масса продукта реакции ещё очень мала.
- Дальнейший рост цепи происходит при практически полном отсутствии мономера в системе (**при полимеризации на ВСЕХ стадиях** наряду с макромолекулами, активными макрорадикалами (анионами и катионами) присутствует мономер).
- При количественном анализе кинетики поликонденсации используют принцип Флори: активность реагирующих групп не зависит от длины цепи макромолекулы.
- Реакционная способность функциональных групп бифункционального мономера не зависит от того, прореагировала ли его другая функциональная группа.
- Вязкость системы практически не влияет на скорость реакции, т.к. такие реакции проводят при повышенных температурах.

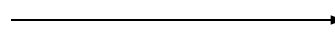
Кинетика поликонденсации

Для необратимой поликонденсации и начальных стадий обратимой поликонденсации, когда обратной реакцией можно пренебречь:

Мономеры взяты в эквимольных количествах

Уравнение изменения концентрации

функциональных групп:



$$-\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = k[A][B] = k[A]^2$$

k – константа скорости реакции

После интегрирования , введения начальной концентрации функциональных групп $[A]_0$ и глубины превращения q (доли прореагировавших к данному моменту времени функциональных групп):

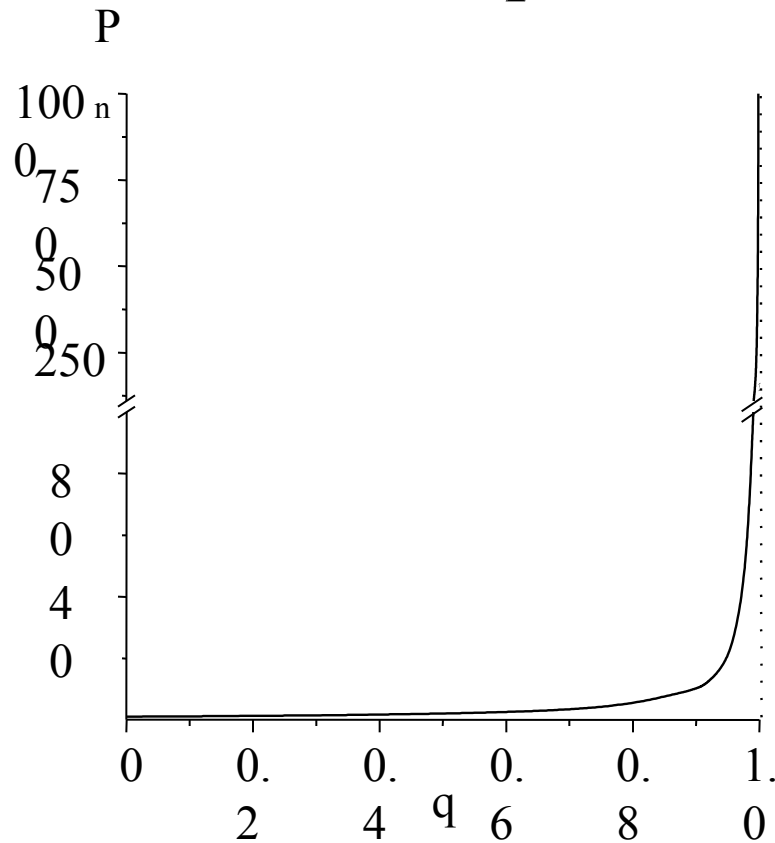
$$q = \frac{[A]_0 - [A]}{[A]_0}$$

$$kt[A]_0 = \frac{q}{1 - q}$$

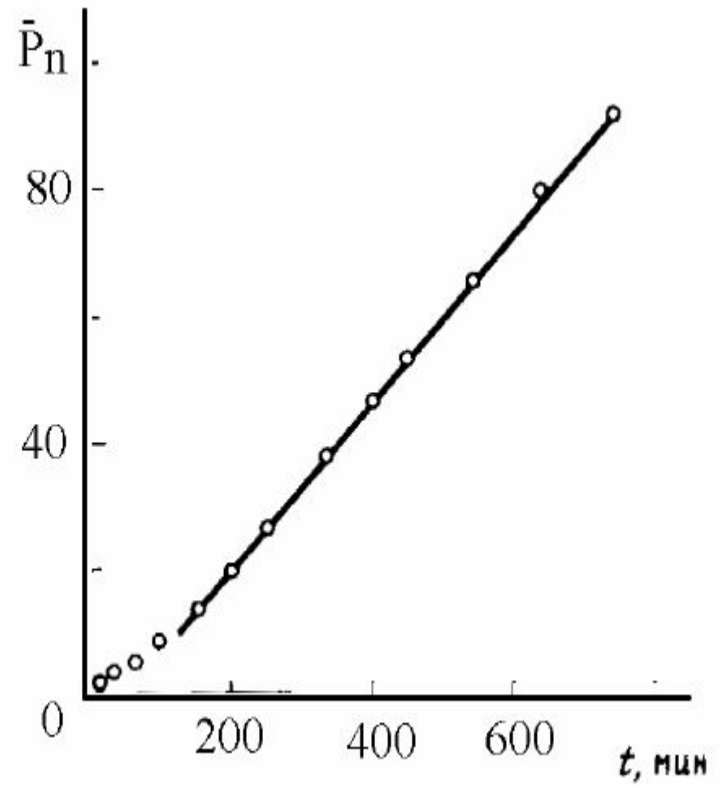
Для необратимой поликонденсации характерны высокие скорости (k до 10^5 л/моль·с), низкие значения энергии активации (8 – 40 кДж/моль); как правило, эти процессы сильно экзотермичны.

Необратимая поликонденсация:

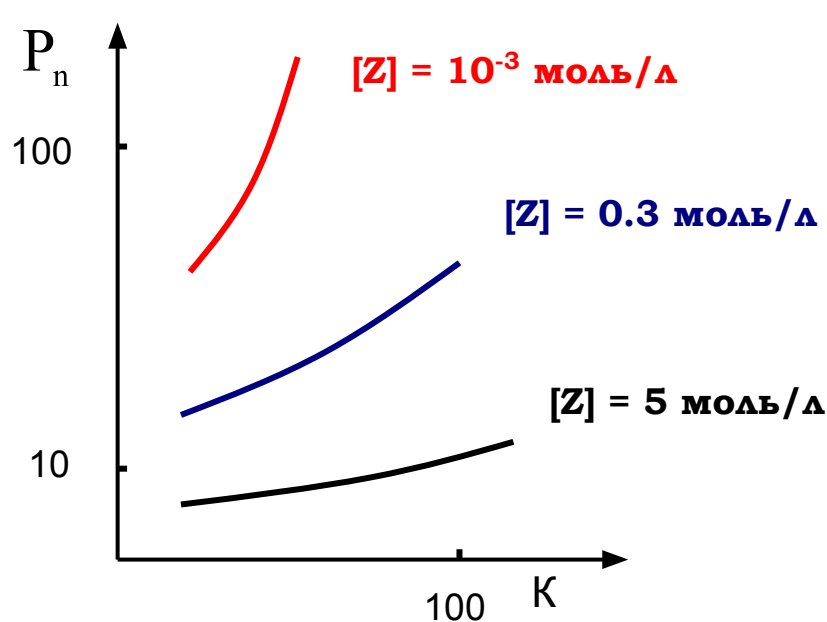
$$kt[A]_0 = \frac{q}{1-q}$$



$$P_n = \frac{[A]_0}{[A]} = \frac{1}{1-q} = 1 + k[A]_0 t$$



Для обратимой гомополиконденсации предельная в данных условиях молекулярная масса определяется термодинамическими факторами, т.е. значением константы поликонденсационного равновесия (K) и равновесной концентрацией низкомолекулярного продукта (Z)



$$P_n = \sqrt{\frac{K}{[Z]}}$$

Обратимые процессы характеризуются малыми скоростями (k равна $10^{-3} - 10^{-5} \text{ л/моль}\cdot\text{с}$), сравнительно высокими значениями энергии активации ($80 - 170 \text{ кДж/моль}$), они могут быть эндо- и экзотермическими.

Факторы, влияющие на молекулярную массу поликонденсационных полимеров

1. Глубина проведения процесса **q** (необратимая поликонденсация)
2. **Эквивальность** реагирующих между собой исходных соединений (молярное соотношение мономеров)

Нарушения:

- ❖ Если в реакцию вводят **неэквивальные** количества исходных веществ. Тогда

$$r = \frac{[A]}{[B]} < 1 \quad P_n = \frac{1+r}{1-r} \quad \text{при } q=1$$

- ❖ Если в реакционной смеси **присутствуют монофункциональные соединения С**, взаимодействующие с исходными веществами, то

$$r = \frac{2[A]}{2[B] + [C]}$$

- ❖ Если функциональные группы мономеров **претерпевают химические изменения**, превращаясь в группы, неактивные в условиях поликонденсации (циклизация, деструкционные процессы)

3. **Наличие низкомолекулярных продуктов реакции (олигомеров)**

ПОЛИПРИСОЕДИНЕНИЕ

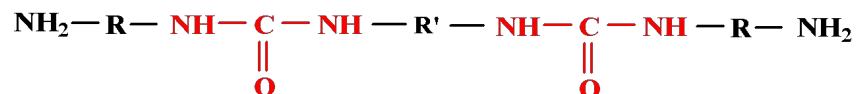
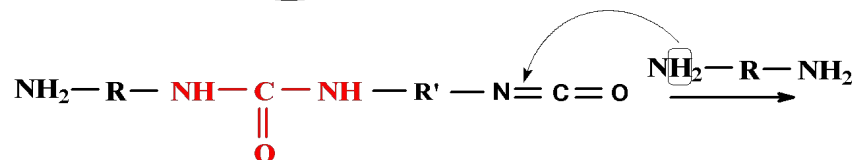
Реакции проходят без выделения низкомолекулярного продукта

!!!

Полимочевины

диамин

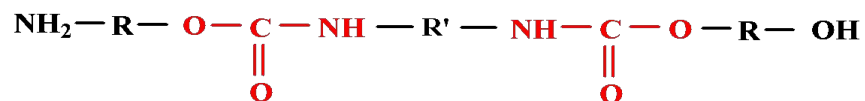
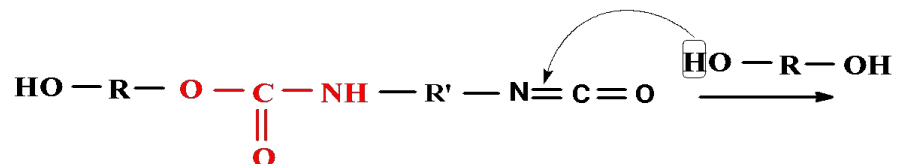
диизоцианат



Полиуретаны

гликоль

диизоцианат



Основные классы поликонденсационных полимеров

простые полиэфиры -С-О-

Функциональные группы		Примеры мономерных пар
-ОН	-ОН	гликоль + гликоль
-ОН	-Cl	гликоль + дихлоралкан

сложные полиэфиры -С(=О)-О-

Функциональные группы		Примеры мономерных пар
-ОН	-COOH	гликоль + дикарбоновая кислота
-ОН	-COOR	гликоль + диэфир дикарбоновой кислоты
-OR	-COOH	эфир гликоля + дикарбоновая кислота
-ОН	-COCl	гликоль + дихлорангидрид дикарбоновой кислоты
-OMe	-COCl	алкоголят + дихлорангидрид дикарбоновой кислоты
-Cl	-OCOMe	дихлоралкан + соль дикарбоновой кислоты

полиамиды $-NH-C(=O)-$

Функциональные группы		Примеры мономерных пар
$-NH_2$	$-COOH$	диамин + дикарбоновая кислота
$-NH_2$	$-COCl$	диамин + дихлорангидрид дикарбоновой кислоты
$-NH_2$	$-COOR$	диамин + диэфир дикарбоновой кислоты
$-CN$	$-OH$	динитрил + диол (третичный)

полиуретаны $-NH-C(=O)-O-$

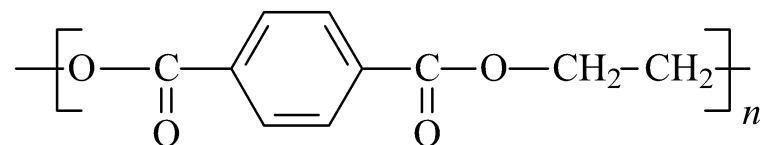
Функциональные группы		Примеры мономерных пар
$-NH_2$	$-OCOC1$	диамин + бис-хлорформиат
$-OH$	$-N=C=O$	гликоль + диизоцианат

полимочевины $-NH-C(=O)-NH-$

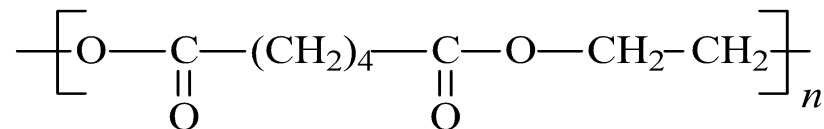
Функциональные группы		Примеры мономерных пар
$-NH_2$	$-N=C=O$	диамин + диизоцианат

Некоторые конденсационные полимеры

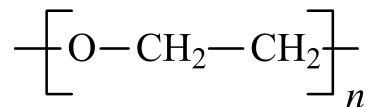
полиэтилентерeftалат



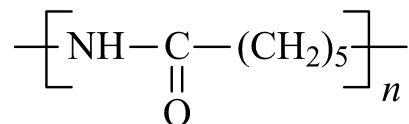
полиэтиленадипинат



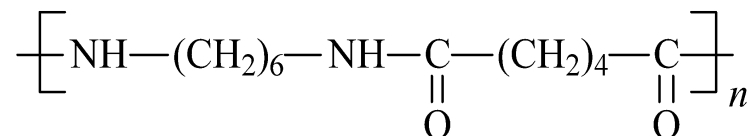
полиЭТИЛЕНГЛИКОЛЬ



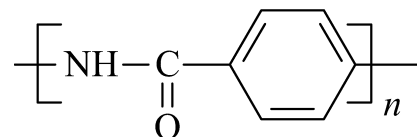
полиамид-6 (найлон-6,
капрамид)



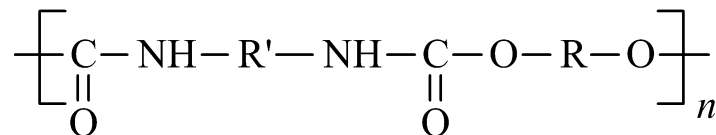
полиамид-6,6



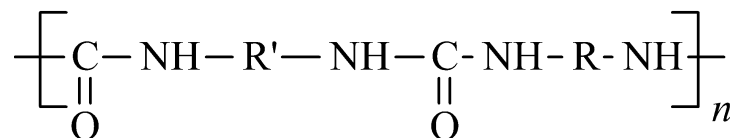
поли-*пара*-бензамид
(Кевлар)



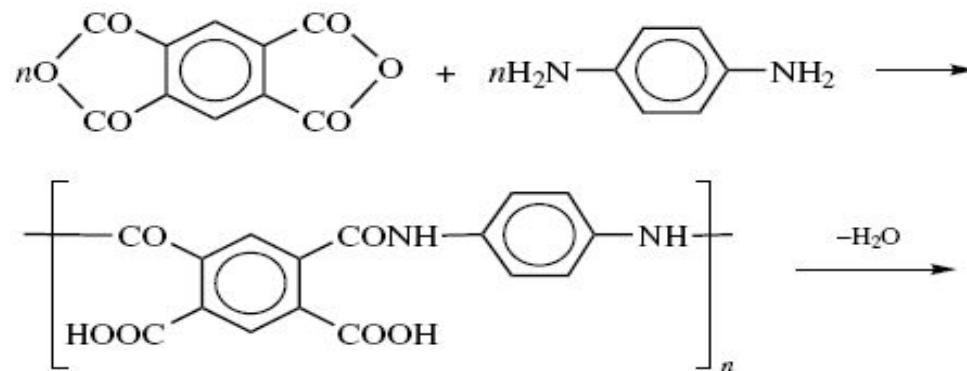
полиуретаны



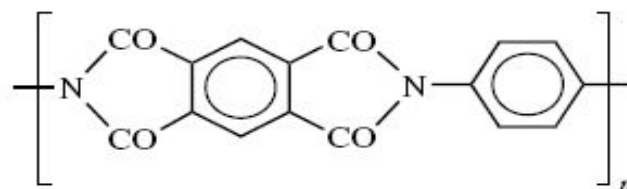
ПОЛИМОЧЕВИНЫ



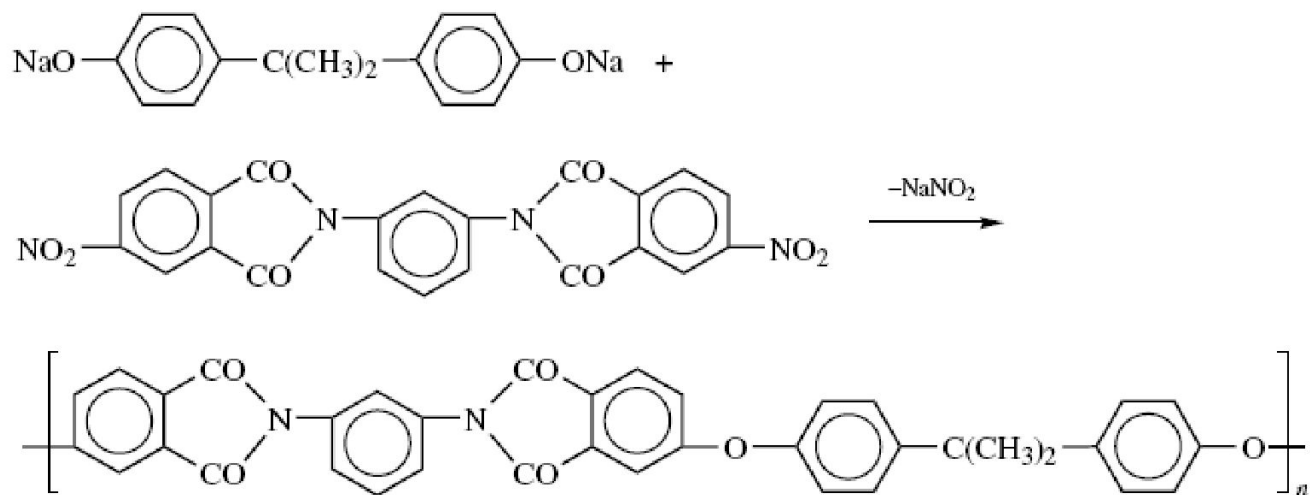
Ароматические полиимиды:



Термостойкие



Полиэфиримиды:



Способы полимеризации

1. Полимеризации в блоке подвергаются жидкие мономеры в присутствии растворенных в них инициаторов. Такую полимеризацию можно осуществлять по периодическому и непрерывному способу. В первом случае полимер образуется в формах, помещаемых в обогреваемые камеры. В зависимости от используемой формы готовое изделие может иметь вид пластины, трубы и т.д. Непрерывная полимеризация проводится в полимеризационных башнях. Мономер, проходя через башню, попадает в зоны с различной температурой, повышающейся в направлении продвижения полимера. В последнюю зону поступает готовый полимер, где он расплавляется и выдавливается в виде жгутов, которые нарезаются на гранулы (так получают, например, прозрачное органическое стекло из стирола и метилметакрилата).

Способы полимеризации

2. Полимеризация в растворителях осуществляется в среде, растворяющей либо мономер и полимер, либо только мономер. В первом случае продукт реакции – раствор полимера в растворителе. Затем отделяют полимер отгонкой растворителя либо осаждением полимера, добавляя осадитель (например, воду). В растворе проводят главным образом ионную полимеризацию.

3. Полимеризация в эмульсиях протекает с большими скоростями и позволяет получать полимеры с высокомолекулярной массой в виде порошка или водных эмульсий. Продуктом такой полимеризации является водная дисперсия полимера – латекс. Выделяют полимер из латекса добавлением электролита для разрушения поверхностной пленки эмульгатора.

Способы полимеризации

4. Суспензионную полимеризацию проводят в жидкости, не растворяющей мономер, обычно в воде. Размер капель мономера в водной фазе в сотни раз больше (от 1 мкм до 1 мм), чем при эмульсионной полимеризации. Также добавляются эмульгаторы, образующие с каплями мономера дисперсию. Получаемые частицы имеют форму бисера или гранул. Полимер легко отделяется от водной фазы в центрифуге без специальной коагуляции. Стабилизаторы суспензии легко отмываются с поверхности гранул, полимер содержит мало примесей. Недостаток метода – загрязнение сточных вод.