

ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИМЕРОВ ИЗ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Для синтеза ВМС из мономеров применяются два метода – полимеризация и поликонденсация.

Полимеризация – процесс образования ВМС заключающийся в соединении между собой большого числа мономерных молекул, содержащих кратные связи или циклы, без выделения существенных количеств побочных продуктов, вследствие этого полимер и мономер имеют один и тот же элементарный состав.

Поликонденсация, представляет собой процесс образования ВМС, сопровождающийся отщеплением низкомолекулярных побочных продуктов (вода, аммиак, HCl и др.). При этом молекула каждого мономера должна содержать не менее двух функциональных групп ($-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{Cl}$, $-\text{NH}_2$ и т. д.), способных реагировать с функциональными группами таких же или других мономеров. В отличие от продуктов полимеризации ВМС, полученные поликонденсацией, имеют иной элементарный состав по сравнению с исходными мономерами, что объясняется выделением побочных

Характерные особенности механизмов полимеризации и поликонденсации

Полимеризация	Поликонденсация
1. Схема реакции: $M_x + M \rightarrow M_{x+1}$	1. Схема реакции: $M_x + M_y \rightarrow M_{x+y}$ и также $M_x + M \rightarrow M_{x+1}$
2. ВМС образуется почти сразу после начала реакции и вплоть до завершения ее, в реакционной смеси находятся мономер и полимер большой молекулярной массы. Промежуточные продукты, как правило, не могут быть выделены.	2. ВМС образуются, как правило, только при практически полном завершении реакции. Почти сразу исчезает мономер вследствие образования небольших полимерных молекул, которые затем реагируют между собой, превращаясь в более крупные частицы. Промежуточные продукты можно в принципе выделить.
3. До достижения сравнительно большой глубины реакции увеличение продолжительности ее практически не влияет на молекулярную массу полимера, растет в основном его качество.	3. Молекулярная масса непрерывно растет в ходе реакции, и лишь при практическом завершении ее образуется высокомолекулярный полимер.

Полимеризация

Схема реакции полимеризации в общем виде может быть выражена уравнением:



Различают несколько механизмов полимеризации:

- 1) радикальная;
- 2) ионная;
- 3) ионно-координационная (стереоспецифическая);
- 4) ступенчатая;
- 5) сополимеризация.

Радикальная полимеризация

Радикальная полимеризация – один из распространенных способов синтеза полимеров. Активным центром такой полимеризации является свободный радикал. Как и всякий цепной процесс, радикальная полимеризация протекает через три основные стадии.

I. Инициирование (образование активного центра).

На этой стадии происходит образование свободного радикала ($R\cdot$), который легко взаимодействует с различными непредельными соединениями (мономерами): $R/ + CH_2=CHR \rightarrow R/-CH_2-\dot{C}HR$

В зависимости от условий образования свободных радикалов, начинающих реакцию, различают несколько видов полимеризации: термическую, фотохимическую, радиационную и иницированную.

Радикальная полимеризация

При *термической полимеризации* свободные радикалы образуются из мономеров под действием высоких температур (700–1000 °С). Происходящий при этом разрыв двойной связи в молекуле приводит к появлению бирадикала $\text{CH}_2=\text{CHR} \rightarrow \dot{\text{C}}\text{H}_2-\dot{\text{C}}\text{HR}$ который, взаимодействуя с молекулой мономера, образует более сложный бирадикал $\dot{\text{C}}\text{H}_2-\dot{\text{C}}\text{HR} + \text{CH}_2=\text{CHR} \rightarrow \dot{\text{C}}\text{H}_2-\text{CHR}-\text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{HR}$

Он, в свою очередь, в последующем превращается в монорадикал. Следует, однако, отметить, что термическая полимеризация не имеет пока широкого применения, так как ее скорость сравнительно невелика.

Радикальная полимеризация

Фотохимическая полимеризация инициируется при возбуждении молекул мономера излучением света ($\lambda < 400$ нм). Возбужденная таким образом молекула взаимодействует со второй молекулой мономера с образованием бирадикала, который затем диспропорционируется на два монаорадикала.

Так как образование активных центров при фотополимеризации протекает в результате прямого поглощения квантов энергии, процесс может проводиться при температурах, при которых полимеризация, инициируемая другими методами, не протекает. При фотохимическом инициировании полимеризация продолжается иногда после прекращения светового облучения («темновой» период) за счет активных центров, возникших при облучении.

Радикальная полимеризация

Радиационная полимеризация протекает при действии на мономеры α -, β -, γ - и R-излучения. Образующиеся при этом свободные радикалы инициируют затем реакцию полимеризации. Наиболее распространенным и часто применяемым на практике методом полимеризации является *инициированная полимеризация*. Она активизируется соединениями, которые легко распадаются на свободные радикалы в условиях полимеризации (химическое инициирование). Они содержат в своих молекулах неустойчивые химические связи (O-O, N-N, S-S, O-N и др.), которые разрываются при гораздо меньшей энергии, чем это требуется для образования свободного радикала из молекулы мономера (при ее активации). Такие соединения называют инициаторами полимеризации. Скорость распада инициатора на свободные радикалы можно увеличить не только повышением температуры, но и добавкой в реакционную среду специальных восстановителей – промоторов и активаторов. Промоторы возбуждают химическую реакцию, действуя только в начале процесса, а активаторы поддерживают активность катализатора (инициатора) в течение всего процесса.

Радикальная полимеризация

II. Рост цепи.

Процесс роста цепи заключается в многократном присоединении молекул мономера к усложняющемуся каждый раз промежуточному радикалу с сохранением свободного электрона в концевом звене растущей макромолекулы.

Радикальная полимеризация

III. Обрыв цепи.

Конец роста цепи связан с исчезновением свободного электрона у последнего звена макромолекулы. Чаще всего это происходит в результате соединения между собой двух радикалов (реакция рекомбинации), что приводит к возникновению цепи, которая не способна к дальнейшему росту. Методом радикальной полимеризации получены такие известные полимеры, как поливинилхлорид, полистирол, бутадиенстирольные каучуки, полиметилметакрилат и др. По активности при радикальной полимеризации мономеры можно расположить в ряд: бутадиен > стирол > метилметакрилат > винилхлорид.

Ионная полимеризация

Полимеризация, при которой ее активный центр – заряд иона – передается последовательно по макромолекулярной цепи при ее росте, называется *ионной полимеризацией*.

Ионная полимеризация, как и радикальная, – цепной процесс. Однако растущая макромолекула при ионной полимеризации в отличие от радикальной представляет собой (в процессе роста) не свободный радикал, а ион – катион или анион. В зависимости от этого различают *катионную* (карбониевую) и *анионную* (карбанионную) полимеризации. Ионная полимеризация протекает в присутствии катализаторов, способствующих образованию ионов. Но, в противоположность инициаторам, они не входят в состав полимера, то есть не расходуются в процессе полимеризации; поэтому ионная полимеризация называется также каталитической. Особенностью ионной полимеризации является ее очень высокая скорость при низких температурах (от -50 до -70 °C). Эта скорость зависит от полярности среды, в которой протекает полимеризация.

Ионная полимеризация

Катионная (карбониевая) полимеризация

Этот тип полимеризации протекает через образование катионов. В этом случае используют катализаторы, обладающие электроноакцепторными свойствами. Присоединяя молекулу мономера, они образуют катион – ион карбония. Катализаторами катионной полимеризации могут быть протонные кислоты HClO_4 , H_2SO_4 , HCl и катализаторы Фриделя – Крафтса (AlCl_3 , BF_3 , TiCl_4 , FeCl_3 , SiCl_4 и др.). Катионную полимеризацию можно ускорить с помощью добавок – сокатализаторов (НВ): вода, кислоты и другие вещества, являющиеся донорами протонов. Катионная полимеризация протекает через три основные стадии. 1. Инициирование. 2. Рост цепи 3. Обрыв цепи. Суммарная скорость катионной полимеризации прямо пропорциональна концентрации катализатора, а средняя степень полимеризации от концентрации катализатора не зависит, но прямопропорциональна концентрации мономера.

Ионная полимеризация

Анионная (карбанионная) полимеризация

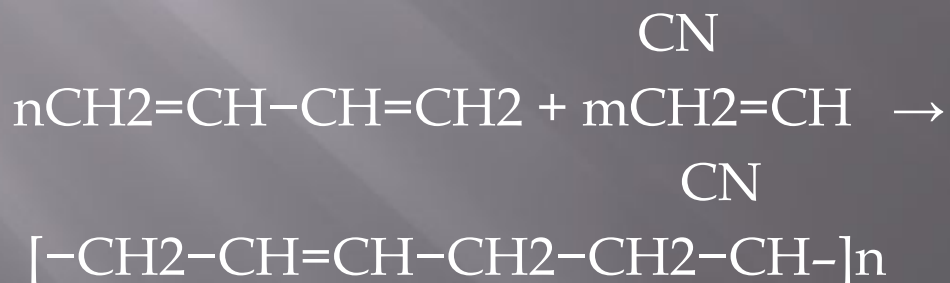
Эта полимеризация протекает через стадию образования карбаниона. Катализаторами здесь служат электронодонорные вещества – основания, щелочные металлы, металлоорганические соединения (бутилнатрий, трифенилметилнатрий, $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ и его комплексы и др.), гидриды металлов (LiH , NaH), амид калия KNH_2 . К анионной полимеризации более склонны акрилаты ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOR}$), стирол, диены. В качестве активного центра у них выступает карбанион. Анионная полимеризация протекает через три основные стадии. 1. Инициирование. 2. Рост цепи 3. Обрыв цепи. Мономеры, вступающие в анионную полимеризацию, по реакционной активности можно расположить в ряд: акрилонитрил > метакрилонитрил > метилметакрилат > стирол > бутадиен.

Сейчас методом анионной полимеризации осуществляется промышленное производство полиамидов, полимеров формальдегида, этиленоксида, силоксанов, каучуков.

Сополимеризация

Сополимеризация – процесс образования сополимеров совместной полимеризацией двух или нескольких различных по природе мономеров.

Этим методом получают высокомолекулярные соединения с широким диапазоном физических и химических свойств. Например, в результате сополимеризации бутадиена с акрилонитрилом образуется бутадиеннитрильный каучук (СКН), обладающий высокой стойкостью к маслам и бензинам.



Сополимеризация

При сополимеризации мономеры могут вести себя несколько иначе, чем при их отдельной полимеризации. В этом случае проявляется взаимное влияние различных мономеров, в результате чего реакционная способность одного из них сильно зависит от природы второго. Процесс сополимеризации еще более усложняется, если в реакции участвует несколько мономеров.

Макромолекулы сополимеров состоят из элементарных звеньев всех мономеров, присутствующих в исходной реакционной смеси. Каждый мономер придает сополимеру, в состав которого он входит, свои свойства, при этом свойства сополимера не являются простой суммой свойств отдельных гомополимеров. Так, содержание небольшого количества стирола в цепях поливинилацетата повышает температуру стеклования последнего, устраняет свойство хладотекучести и увеличивает его поверхностную твердость. Реакции сополимеризации могут протекать как по радикальному, так и по ионному механизму.

Способы полимеризации

Способы проведения процессов полимеризации очень разнообразны. В промышленности применяют следующие способы полимеризации: блочный, в растворителе, эмульсионный, суспензионный, в твердой и газовой фазе.

1. Полимеризация в газовой фазе используется для получения ограниченного числа полимеров. Мономер – газ. Важным преимуществом газофазного способа является отсутствие растворителя и необходимости выделения готового полимера из раствора. Промышленное значение в настоящее время имеет лишь газофазная полимеризация этилена, протекающая в присутствии небольшого количества кислорода, играющего роль инициатора, при высоком давлении – до 2000 атм.

Способы полимеризации

2. Полимеризация в твердой фазе. Ее природа пока не установлена (ионный или радикальный характер). Особенность этой полимеризации в том, что она протекает при температурах ниже температуры плавления полимеров. Отсутствие жидкой фазы ограничивает возможность инициирования процесса, в частности возможность тепловой активации. Поэтому наиболее употребительными методами инициирования в твердой фазе являются радиационно-химические и фотохимические.

Способы полимеризации

3. *Полимеризации в блоке* подвергаются жидкие мономеры в присутствии растворенных в них инициаторов. Таковую 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

4. *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.

5. *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

6. *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.

Основные полимеры, получаемые реакцией полимеризации

Наименование полимеров	Монмеры	Получение, строение	Свойства	Применение
Полиэтилен	Этилен $\text{CH}_2=\text{CH}_2$	$(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n$ Низкого давления: – ионная полимеризация; – низкое и нормальное давление; – катализаторы Циглера – Натта; Высокого давления: – радикальная полимеризация; – высокое давление; –	Линейная структура, высокая степень кристалличности, большая плотность. Средняя $M_r = 50-800$ тыс. Твердость незначительная, неустойчив к высоким температурам. В тонком слое полиэтилен прозрачен	Пленка используется для упаковки, теплиц, трубы для воды и агрессивных жидкостей, шланги, декоративные плитки и покрытия против коррозии и атмосферных воздействий, предметы быта.

Основные полимеры, получаемые реакцией полимеризации

Наименование полимеров	Мономеры	Получение, строение	Свойства	Применение
Полипропилен	$\begin{array}{c} \text{Пропилен} \\ \text{CH}_2=\text{CH} \\ \text{CH}_3 \\ (-\text{CH}_2-\text{CH}-) \\ n \\ \text{CH}_3 \end{array}$	– ионная полимеризация; – катализаторы Циглера – Натта	Средняя $M_r = 300-700$ тыс. Отличается значительно большей прочностью, чем полиэтилен, линейная структура, способен кристаллизоваться, термопластичен	Водопроводные трубы, облицовочный материал с антикоррозионными свойствами. Пленка применяется в качестве упаковки, гидроизоляционного материала. При добавлении порошка в асфальт последний становится более прочным, износостойким, термостойким. Для получения канатов, деталей и т.д.

Основные полимеры, получаемые реакцией полимеризации

Наименование полимеров	Мономеры	Получение, строение	Свойства	Применение
Поливинилхлорид (ПВХ)	Винилхлорид (моноклорэтан) $\text{CH}_2=\text{CHCl}$	$(-\text{CH}_2-\text{CH}-)_n$ Cl – радикальная полимеризация; – в эмульсии (эмульгаторы: поливиниловый, спирт, желатин, полиакриловая кислота и	Средняя $M_r = 62-155$ тыс. Обладает высокой прочностью, устойчивостью к агрессивным средам, электроизоляционными свойствами (винипласт, непластифицированный ПВХ). Пластифицированный ПВХ – пластикат – мягкий, морозостойкий материал	Линолеум, гидро- и газоизоляционные пленки и листы для емкостей и бассейнов, обои, трубы, не боящиеся коррозии, поручни, пенопласт (на бумажной основе), искусственная кожа, плащи и др.

Основные полимеры, получаемые реакцией полимеризации

Наименование полимеров	Мономеры	Получение, строение	Свойства	Применение
Полистирол	$\text{CH}_2=\text{CH}$ C_6H_5	$(-\text{CH}_2-\text{CH}-)_n$ C_6H_5 – радикальная полимеризация; – блочный или эмульсионный метод; – инициаторы.	Блочный полистирол имеет среднюю $M_r = 60-200$ тыс. Характеризуется высокой чистотой, пропускает до 90 % излучения видимой части спектра. Сополимер с синтетическим каучуком ударопрочный материал.	Декоративные плитки, стекла, изоляция холодильников, тепло- и звукоизоляция, канализационные трубы, санитарно-техническое оборудование, лаки, краски, пленки для гидроизоляции, бытовые изделия и др.