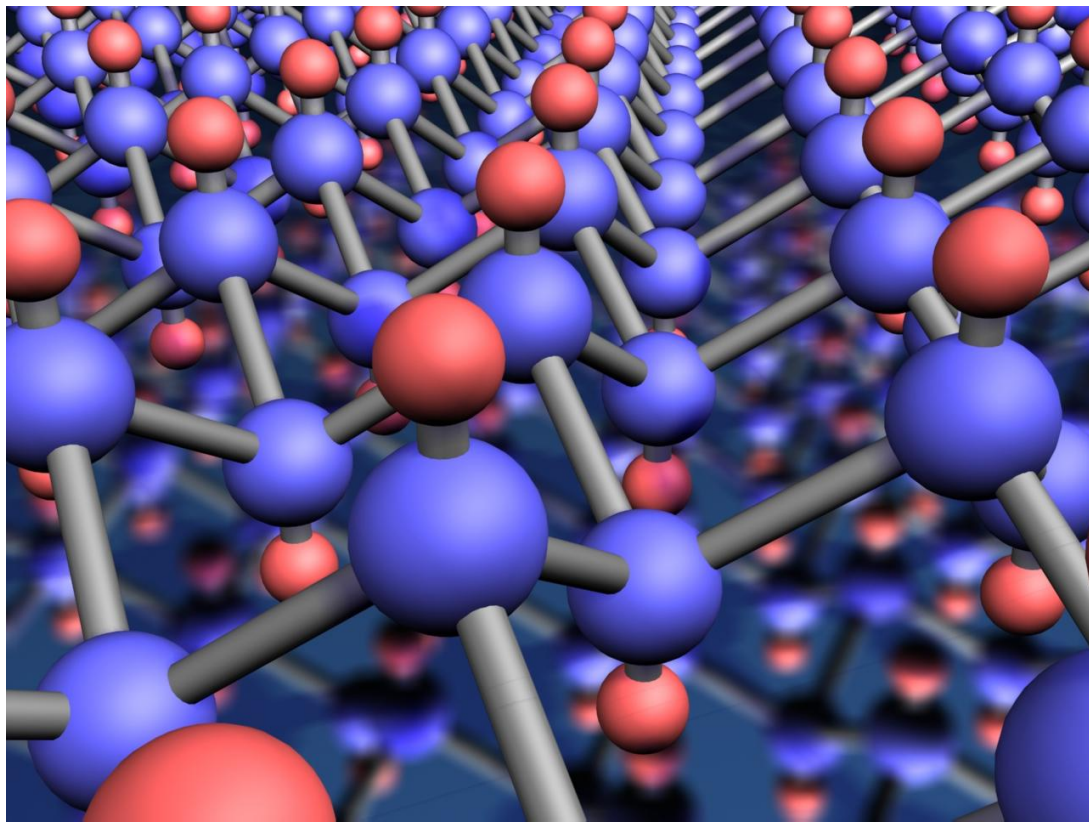
















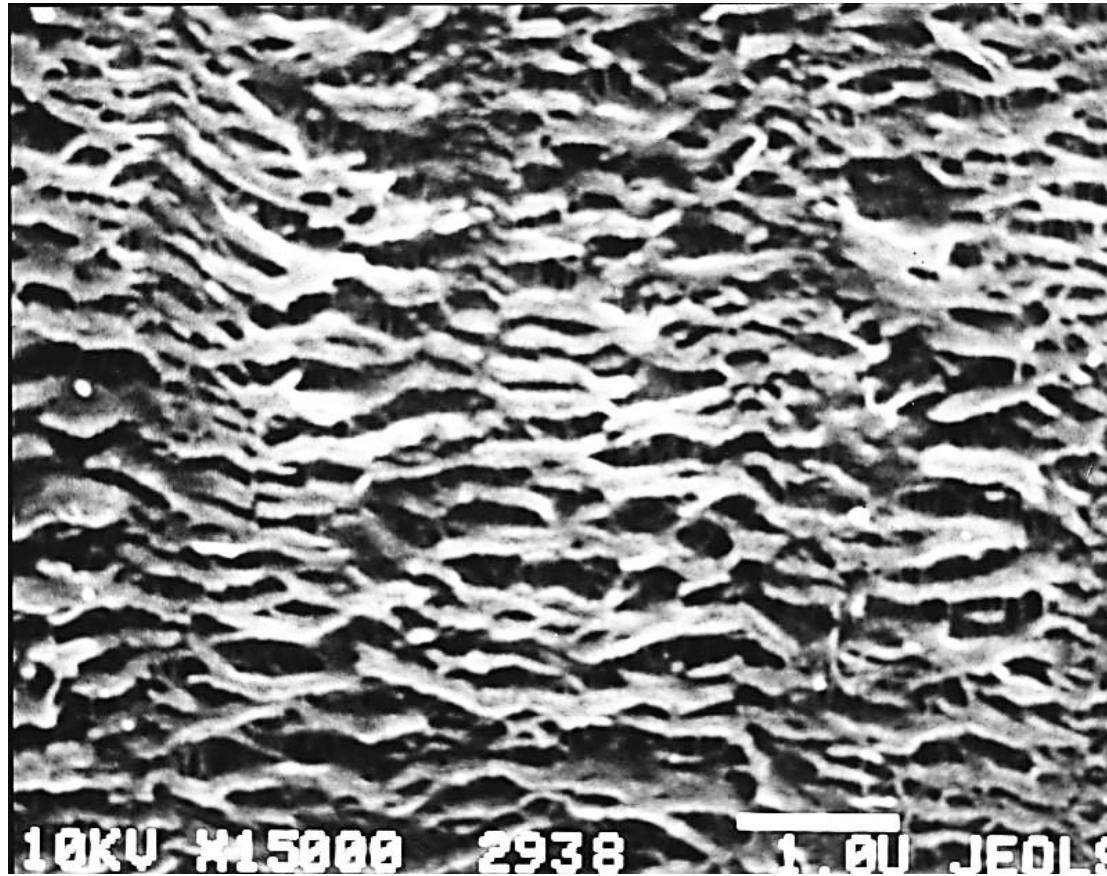
# ФИЗИКО-ХИМИЯ полимеров



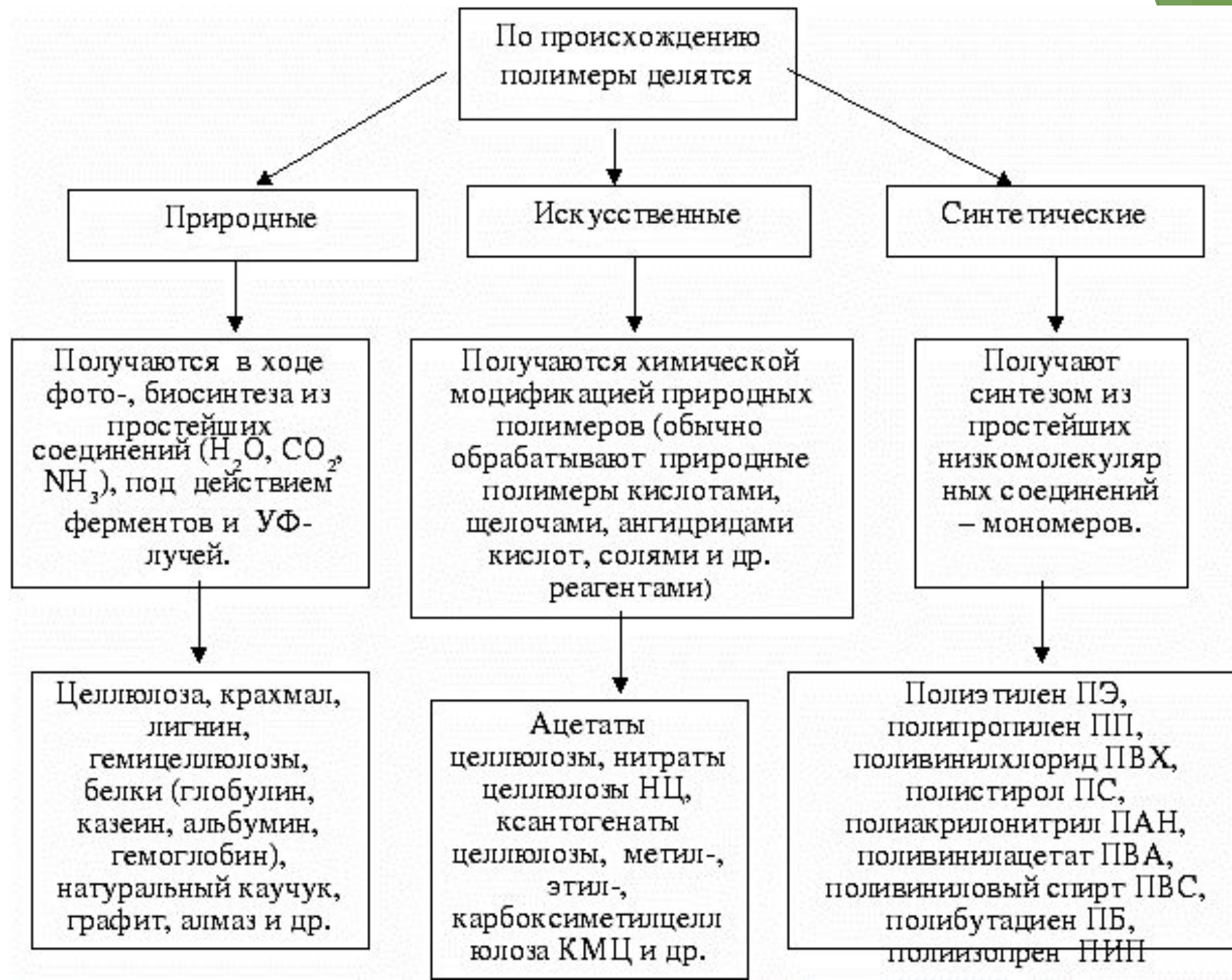
						
<b>ПЭТ</b> <b>PET</b> <b>PETE</b> <b>PET-R</b>	<b>ПЭ</b> <b>ПНД</b> <b>ПЭВП</b> <b>HDPE</b> <b>PE HD</b>	<b>ПВХ</b> <b>PVC</b>	<b>ПВД</b> <b>ПЭНП</b> <b>LDPE</b> <b>PE LD</b>	<b>ПП</b> <b>PP</b>	<b>ПС</b> <b>PS</b>	<b>OTHER</b>
						
Сдавайте на переработку	Сдавайте на переработку	Не подлежит переработке!	Сдавайте на переработку	Сдавайте на переработку	Сдавайте на переработку	Не подлежит переработке!

Относительно хорошо в России перерабатывается только - 1, 2; 5, 6 - проблематично; 3, 7 - не перерабатывается

# 1. Классификация полимеров



ФРАГМЕНТ ПЭ-пленки  
(фотография под электронным микроскопом)

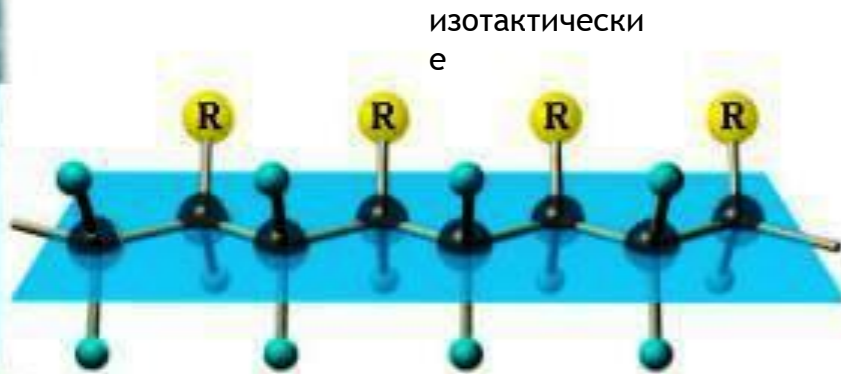


# Классификация полимеров

По пространственному строению:

## Стереорегулярные

Стереорегулярные полимеры способны кристаллизоваться, они обладают большей прочностью и теплостойкостью

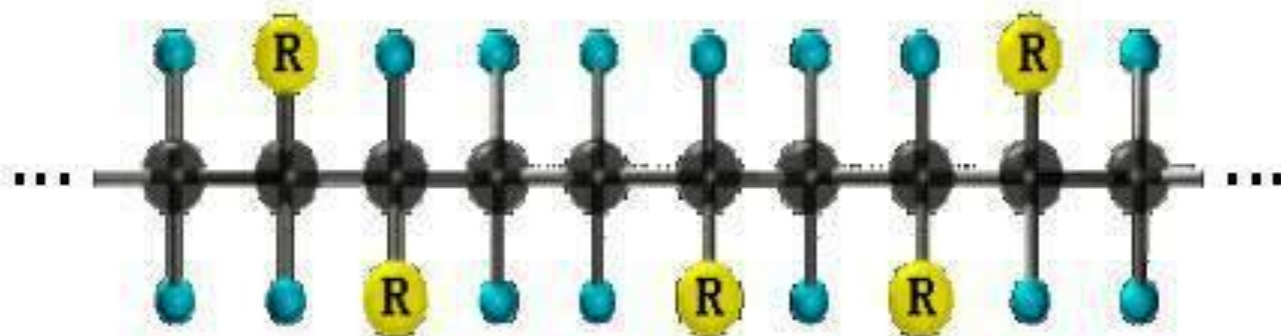


## Классификация полимеров

**По пространственному строению:**

**нестереорегулярные** или **атактические**.

Атактические полимеры не способны кристаллизоваться и уступают по большинству эксплуатационных свойств стереорегулярным полимерам такого же химического состава



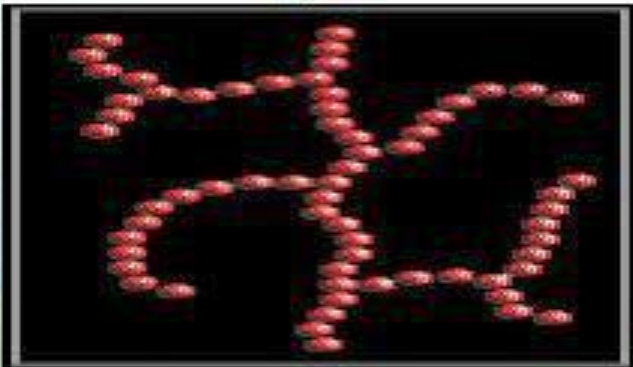
# Классификация полимеров

## По структуре:

**Линейная** форма (полиэтилен низкого давления, невулканизированный натуральный каучук)



**Разветвленная**  
форма (полиэтилен)  
высокого давления

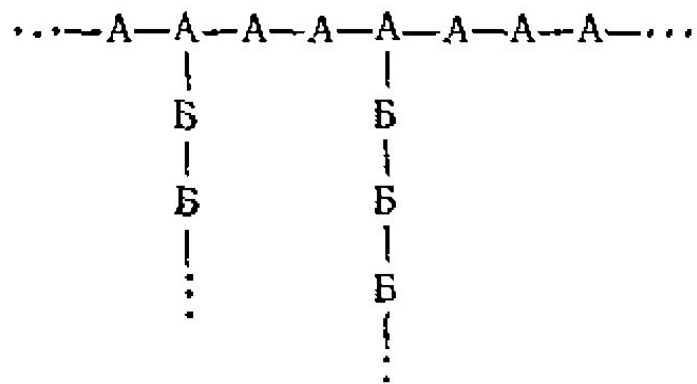


**Пространственная**  
(трехмерная или сетчатая)  
вулканизированный каучук

- ▶ Линейные смешанные полимеры, в которых звенья каждого типа образуют достаточно длинные непрерывные последовательности (блоки), называются блоксополимерами (полибутадиенстирол)



- ▶ Разветвленные сополимеры, главная цепь которых состоит из одних мономеров, а боковые ответвления из других мономеров, называются привитыми сополимерами





## По методам получения:

- ▶ Поликонденсация
- ▶ Полимеризация ( радикальная, ионная)
- ▶ Модификация
- ▶ Извлечение из природных материалов (целлюлоза)

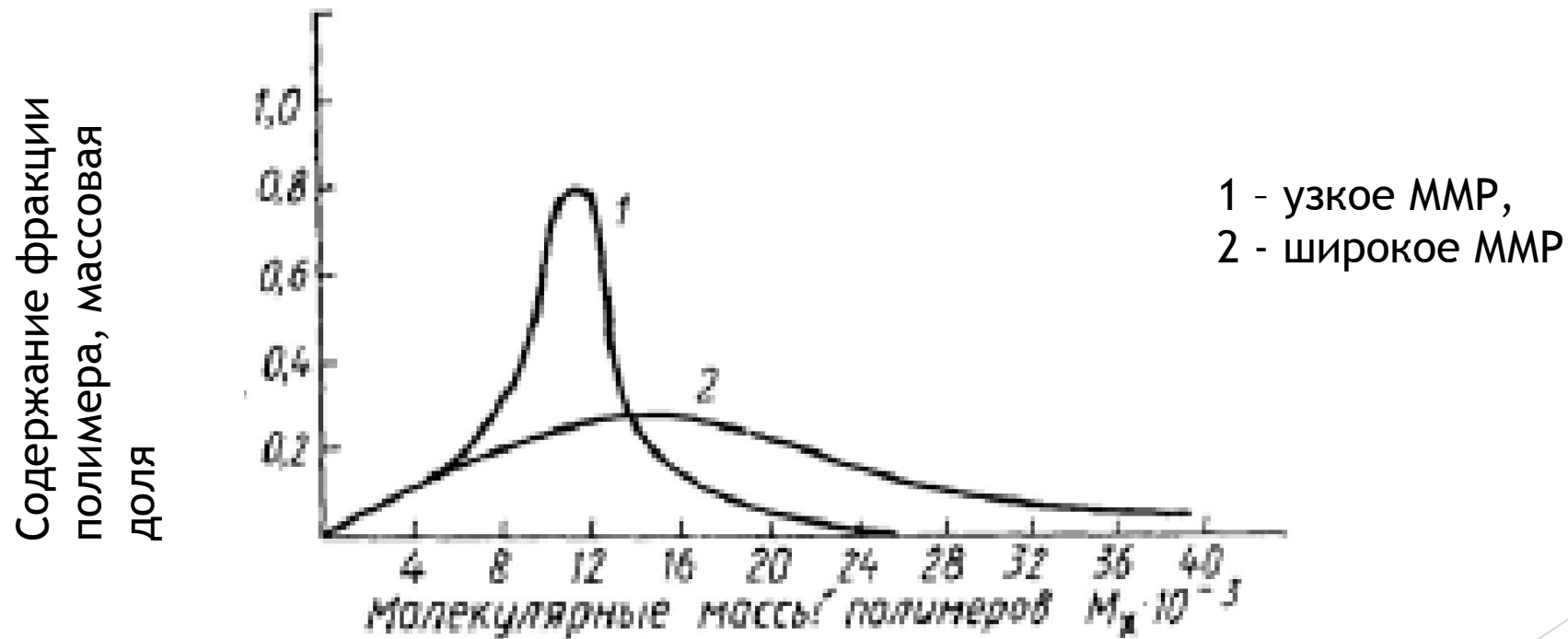
По способу переработки в изделия:

- ▶ Термопластичные
- ▶ Термореактивные
- ▶ Вулканизирующиеся

# Неоднородность по молекулярной массе. Полидисперсность (ПД)

Полимеры полидисперсны, т.е. представляют собой смесь полимергомологов макромолекул одного химического строения, но разной молекулярной массы. Полидисперсность является следствием случайного характера реакций образования полимера.

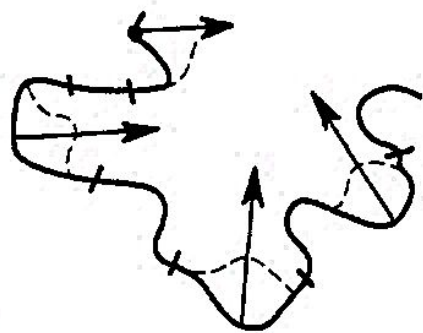
\* ММР - молекулярно-массовое распределение



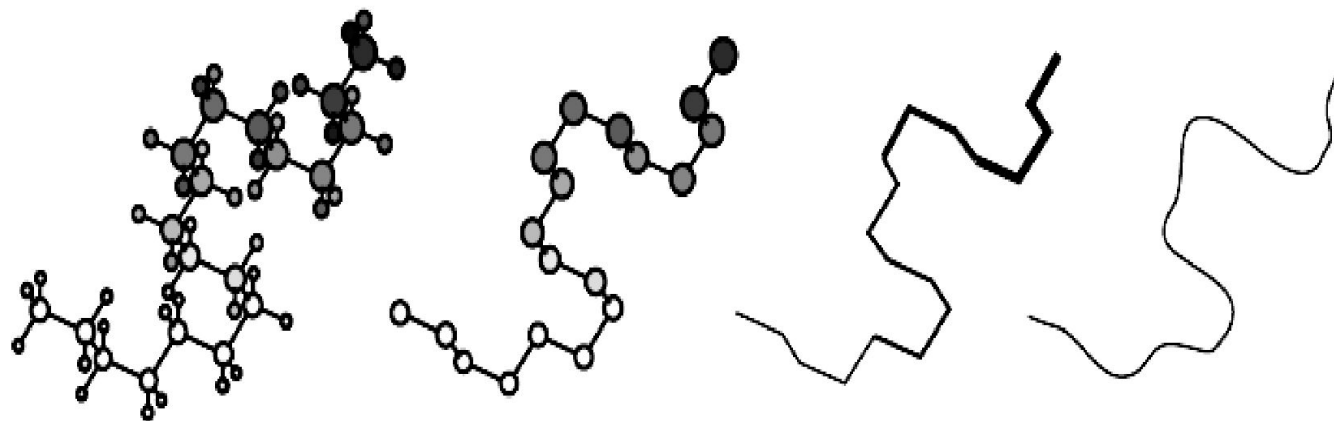
**ПД** оказывает значительное влияние на свойства полимеров. ПМ-фракции ухудшают механические, но улучшают технологические свойства полимеров, а ВМ-фракции оказывают обратное влияние - обеспечивают высокий уровень прочности, твердости, но затрудняют переработку.

## Гибкость полимерной цепи -

это способность ММ изменять форму (конформацию) под влиянием теплового движения звеньев или внешнего поля, в которое помещён полимер



*Рис. 1.3.* Перемещение сегмента макромолекулы под действием направленного импульса теплового движения



# Агрегатные, фазовые и физические состояния высокомолекулярных соединений

- ▶ В *термодинамике* **фаза** - часть системы, отделенная от другой части поверхностью раздела и отличающаяся от нее термодинамическими параметрами (температурой, давлением и т.д.).
- ▶ С точки зрения *структуры* **фазы** отличаются друг от друга порядком во взаимном расположении молекул. В этом случае различают три основных фазовых состояния: ***кристаллическое, аморфное и газообразное.***

**Кристаллическое фазовое состояние** характеризуется трехмерным дальним порядком в расположении атомов в молекуле. Плавление кристаллических полимеров является фазовым переходом, так как при плавлении теряется дальний порядок в расположении макромолекул;

**Аморфное фазовое состояние** - наличием ближнего порядка и отсутствием дальнего;

**Газообразное фазовое состояние** - отсутствием какого-либо порядка

## Релаксационные (физические) состояния аморфных полимеров

Аморфные линейные полимеры в зависимости от температуры могут находиться в трех состояниях, которые обычно называют релаксационными или физическими состояниями полимеров:

- ▶ *Стеклообразном;*
- ▶ *Высокоэластическом;*
- ▶ *Вязкотекучем.*

Полимер	Температура стеклования, °С	Температура плавления, °С
Полистирол (ПС)	101	—
Поливинилхлорид (ПВХ)	80	—
Полиметилметакрилат (ПММА)	105	—
Акрилонитрил/бутадиен/стирол (сополимер акрилонитрила-бутадиена-стирола) (АБС)	115	—
Поликарбонат (ПК)	150	—
Полиэтилен низкой плотности (ПЭНП)	-120/-90	120
Полиэтилен высокой плотности (ПЭВП)	-120/-90	130
Полипропилен (ПП)	-10	175
Полиамид-6 (ПА6)	50	225
Полиэтилентерефталат (ПЭТФ)	70	275
Полибутилентерефталат (ПБТФ)	45	250
Поливинилиденфторид (ПВДФ)	-40	170
Сополимер тетрафторэтилена и гексафторпропилена (ФЭП)	70	275

## Стеклообразное состояние полимеров

- ▶ существует только колебательное движение атомов, входящих в состав цепи, около положения равновесия, а колебательного движения звеньев и перемещения цепи как единого целого практически нет.
- ▶ энергия межмолекулярного взаимодействия больше энергии теплового движения
- ▶ характерны небольшие по величине и полностью обратимые упругие деформации, возникающие в момент приложения нагрузки и исчезающие в момент снятия нагрузки.



## Высокоэластическое состояние полимеров

- ▶ существует колебательное движение звеньев и отдельных частей макромолекул - кинетических сегментов. Перемещения цепи как единого целого практически нет. Но - молекулярный клубок расширяется, свободный объём увеличивается, межмолекулярные связи ослабляются и рвутся, появляются группы, не вовлечённые в межмолекулярные связи.
- ▶ энергия межмолекулярного взаимодействия соизмерима с энергией теплового движения
- ▶ характерны большие по величине и обратимые высокоэластические деформации, которые, в отличие от упругих, развиваются во времени, начиная с момента приложения нагрузки.

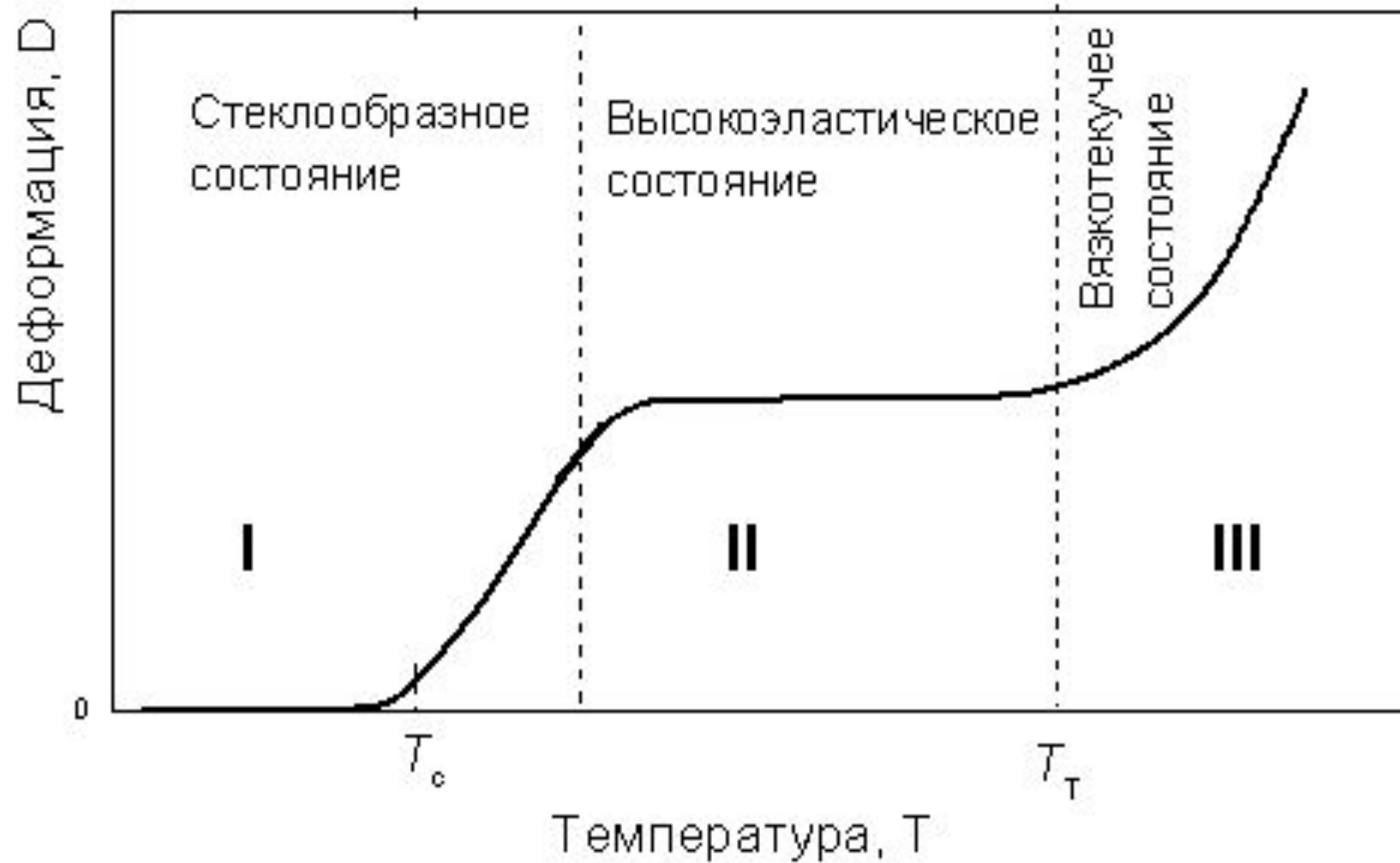
## Вязкотекучее состояние полимеров

- ▶ подвижностью обладает вся макромолекула как целое.
- ▶ энергия теплового движения больше энергии межмолекулярного взаимодействия
- ▶ характерны большие по величине необратимые пластические деформации, на использовании которых базируется переработка расплавов полимеров в изделия.

## Термомеханические кривые полимеров

- ▶ Для определения температур перехода из одного физ. состояния в другое обычно используют так называемый термомеханический метод.
- ▶ Наиболее простая модификация этого метода основана на измерении величины деформации полимерного образца под действием постоянной нагрузки в условиях равномерного повышения температуры (обычно со скоростью  $1\text{ }^{\circ}\text{C}$  в минуту).
- ▶ При снятии термомеханической кривой (ТМК) линейного аморфного полимера на ней наблюдаются три участка с различными величинами деформации

# Общий вид ТМК для аморфных полимеров



ТМК аморфных полимеров

# Вязкотекучее состояние

## *Особенности расплавов полимеров:*

- высокая вязкость, возникающая вследствие длинноцепочечного строения полимеров;
- маскировка истинного вязкого течения сопутствующими ему процессами высокоэластической деформации;
- возрастание (при определенных условиях) вязкости расплавов полимеров в процессе их течения;
- специфический механизм процесса течения полимеров, отличный от механизма течения низкомолекулярной жидкости - *сегментальный* механизм;
- возможность протекания в процессе течения расплавов полимеров механохимических процессов.

# Особенности течения полимеров

- ▶ Длинные гибкие цепные молекулы не могут перемещаться как единое целое вследствие сильного суммарного межмолекулярного взаимодействия. Как упругая высокоэластическая деформация, так и деформация вязкого течения осуществляются путем последовательного перемещения сегментов макромолекул, т.е. механизм течения полимеров **сегментальный**.
- ▶ В полимергомологическом ряду возрастание энергии активации вязкого течения наблюдается до определенного значения молекулярной массы. Дальнейшее нарастание длины макромолекул не сопровождается изменением энергии активации. Как только полимерная цепь превысит длину сегмента, энергия активации перестает зависеть от молекулярной массы полимера - доказательство сегментального характера механизма течения.

## Механическое стеклование

- ▶ **Механическое стеклование** заключается в увеличении вязкости полимера в процессе течения в условиях постоянного по величине напряжения и связано с распрямлением скрученных макромолекул.
- ▶ Течение полимера сопровождается разворачиванием и ориентацией свернутых макромолекул (т.е. высокоэластической деформацией).
- ▶ При течении полимера молекула распрямляется, вытягивается, расстояние между цепями сокращается, межмолекулярные взаимодействия возрастают, и в результате коэффициент вязкости увеличивается.
- ▶ Ориентация полярных и высокомолекулярных полимеров с сильным межмолекулярным взаимодействием может привести к механическому стеклованию. Это явление наблюдается при экструзии и истечении расплавов через тонкие отверстия.

# Химическое течение

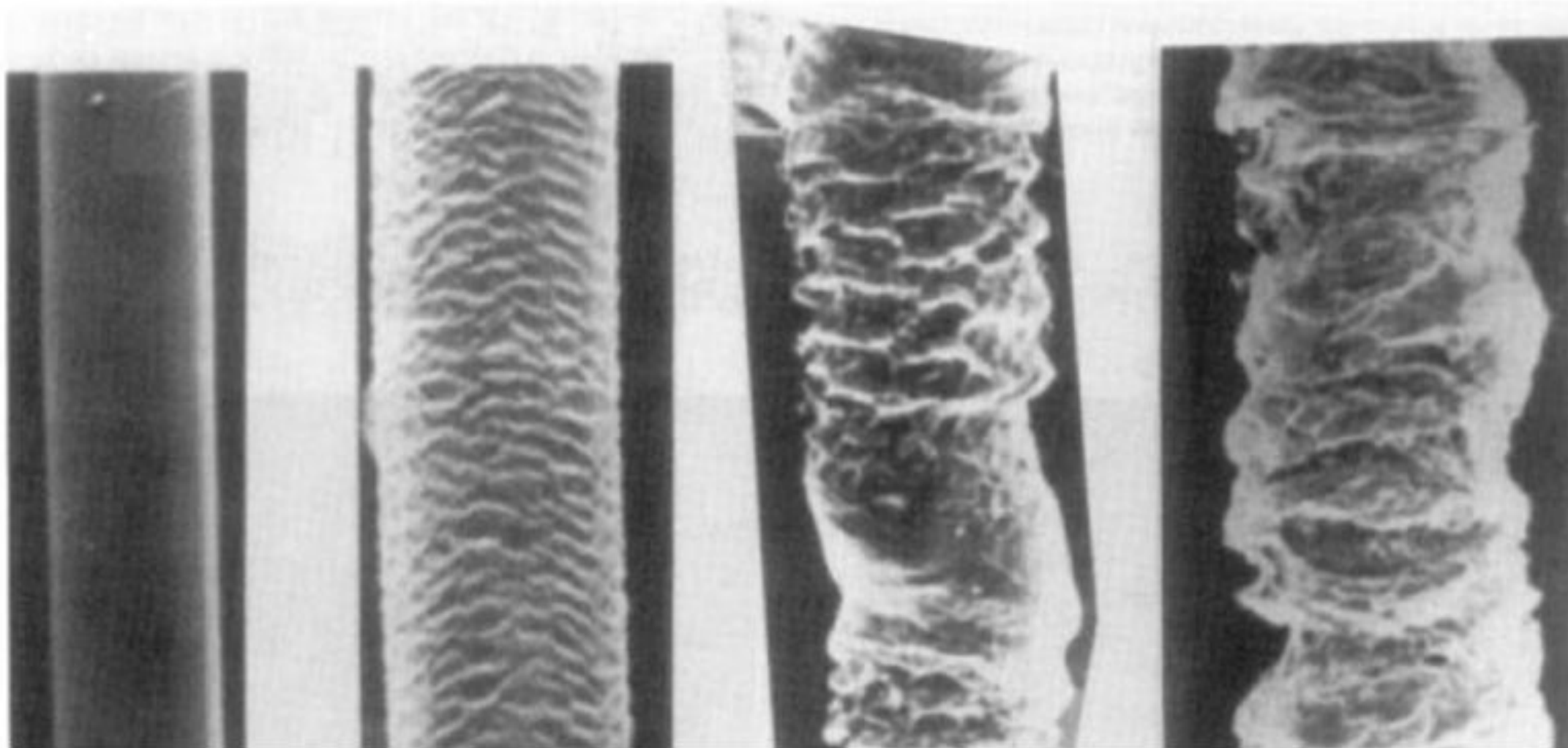
- ▶ При увеличении вязкости и напряжения сдвига макромолекулы не успевают перегруппироваться и сориентироваться в направлении потока: возникает внутреннее напряжение,рывающее химические связи, что приводит к образованию макрорадикалов с пониженной молекулярной массой (в сравнении с исходным полимером). В результате вязкость снижается, текучесть возрастает - возникает **химическое течение** (перемещение образовавшихся при разрыве химических связей радикалов и их рекомбинация), которое сопровождается появлением новых структур и разветвлений.
- ▶ Таким образом, механизм течения полимеров двойственный - вязкий (физический) и химический. В случае высокой вязкости и интенсивного динамического воздействия внешних сил растет роль химического течения.



# Деформация в ВТ-состоянии

-носит необратимый характер и называется **пластической**.

- ▶ Эластичность в расплаве полимера, приводит к постепенному нарастанию напряжения в соответствии с развитием эластических деформаций.
- ▶ При экструзии может наблюдаться **искажение формы струи**, что является следствием развития больших высокоэластических деформаций, которые приводят к скольжению полимера по стенкам капилляра и **срыву струи** (полимер теряет связь со стенками вследствие утери способности к сегментальному течению и выскакивает из канала, как пробка).



$T_s$



$T_{кр}$

ЯВЛЕНИЕ СРЫВА СТРУИ ПОЛИМЕРНОГО РАСПЛАВА

## ► Баррус-эффект -

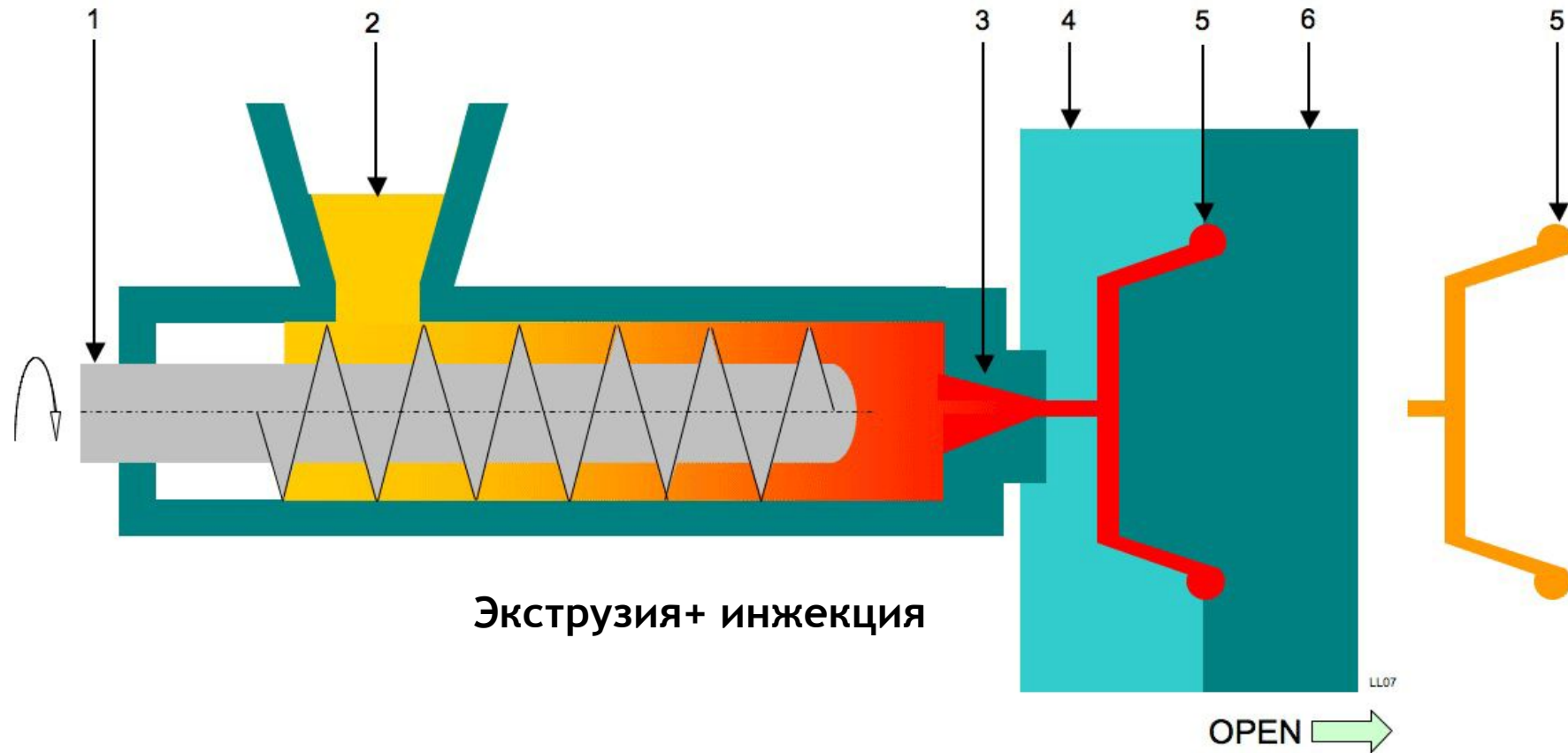
разбухание» струи, увеличении ее поперечного сечения по сравнению с сечением канала

- Эластические деформации, накапливающиеся при течении, релаксируют при выходе из капилляра или головки экструдера. Чем выше эластичность расплава, тем больше увеличивается диаметр струи.
- Это явление приводит к необходимости сложных расчетов диаметра отверстия, которое обеспечит получение профиля экструдата необходимого диаметра и формы.
- Для снижения вышеперечисленных эффектов эластичность полимера снижают либо повышением температуры переработки, либо снижением молекулярной массы, либо рецептурными факторами, например, введением неэластичного наполнителя.

- ▶ Высокая упорядоченность расположения макромолекул, симметричность в расположении заместителей и жесткость цепей способствуют **повышению температуры плавления** вследствие уменьшения энтропии;
- ▶ С увеличением молекулярной массы **температура текучести и температура плавления полимеров растут**, однако многие полимеры большой молекулярной массы с гибкими цепями имеют температуру плавления ниже, чем полимеры меньшей молекулярной массы, но с жесткими цепями.
- ▶ Присутствие в основной цепи простой или сложной эфирной связи вследствие наличия «шарнирного» атома кислорода приводит к повышению гибкости цепей и **снижению температуры плавления**.

# Характеристики ВТ состояния

закономерности поведения полимеров в вязкотекучем состоянии необходимо знать, чтобы создавать высокоэффективные процессы переработки их в изделия



# ПТР

- ▶ **Показатель текучести расплава** (индекс расплава) - условная величина, характеризующая поведение термопластичного полимера в вязкотекучем состоянии при переработке его в изделия.
- ▶ ПТР определяется количеством материала (в граммах), выдавливаемого через стандартный капилляр экструзионного пластометра (вискозиметра) при определенных условиях и пересчитанного на время течения 10 мин.
- ▶ ПТР определяют при условиях, регламентируемых ГОСТ 11645-73.

**\*По значениям ПТР можно ориентировочно оценить вязкость расплава термопласта в условиях испытаний.**

# Экструзионный пластометр (вискозиметр)

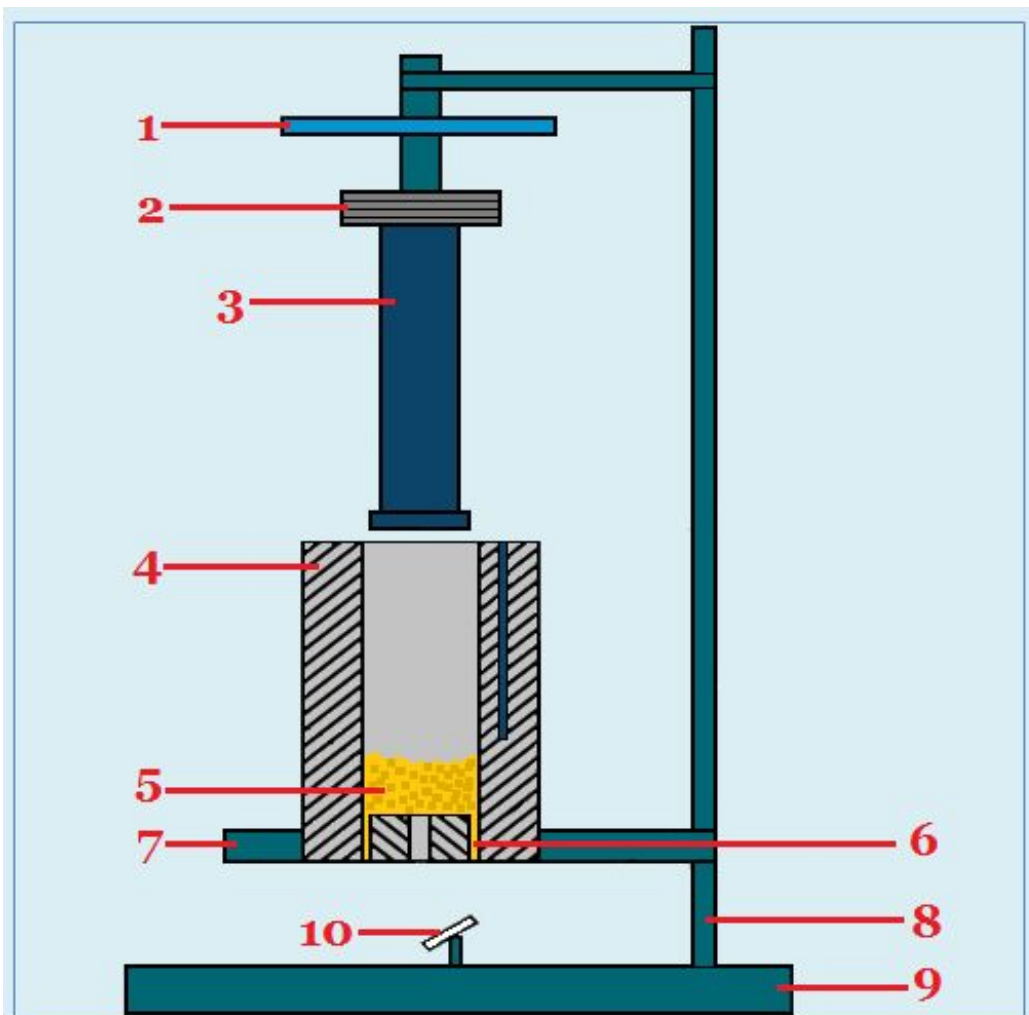


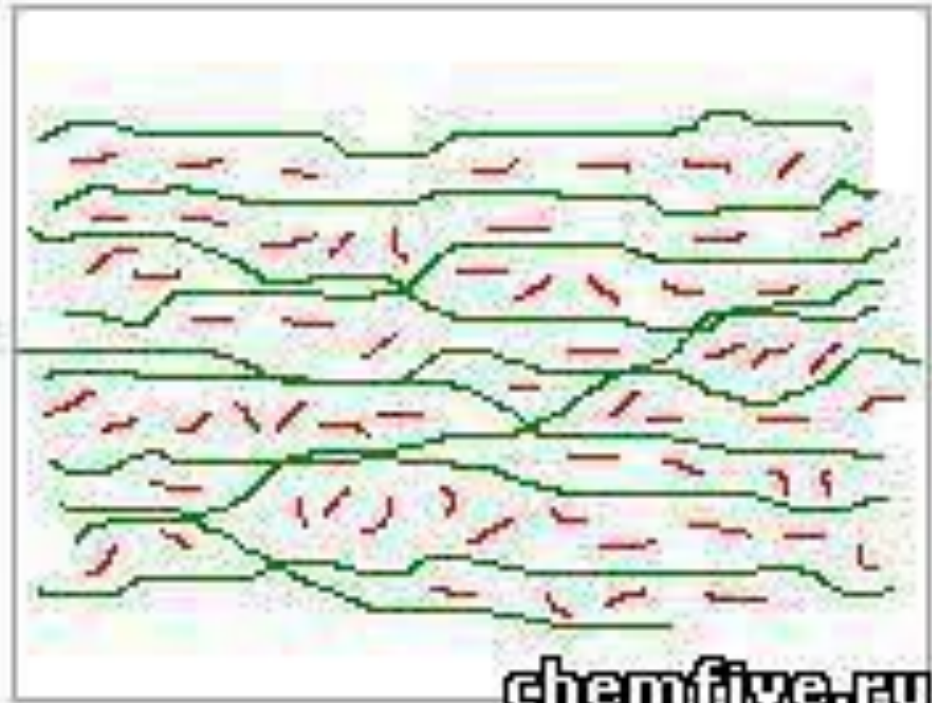
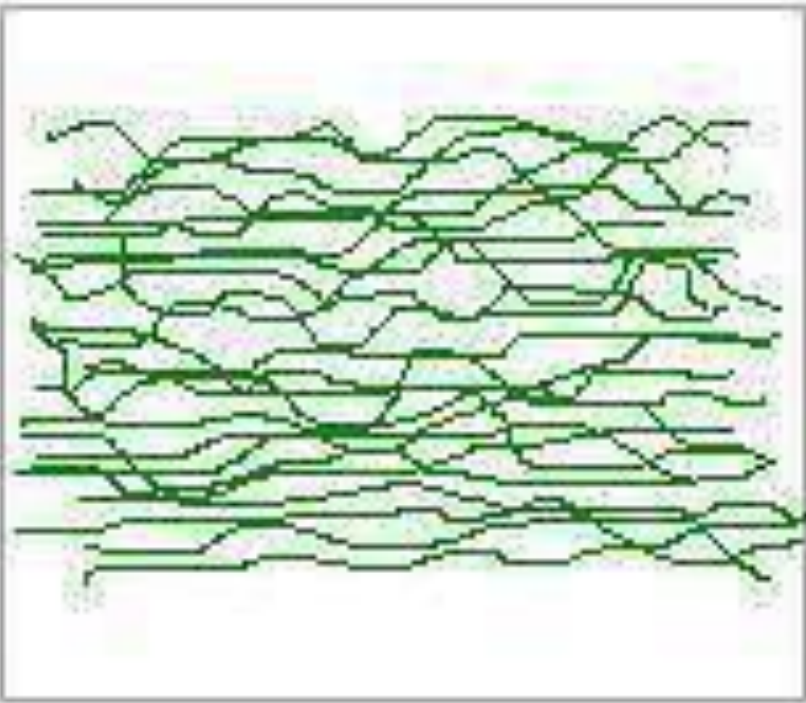
Рисунок 1: Схема вискозиметра для определения ПТР:  
1- штурвал; 2- грузы; 3- поршень; 4- цилиндр;  
5- полимер; 6- капилляр; 7- подставка; 8- стойка;  
9- основание; 10- зеркало;



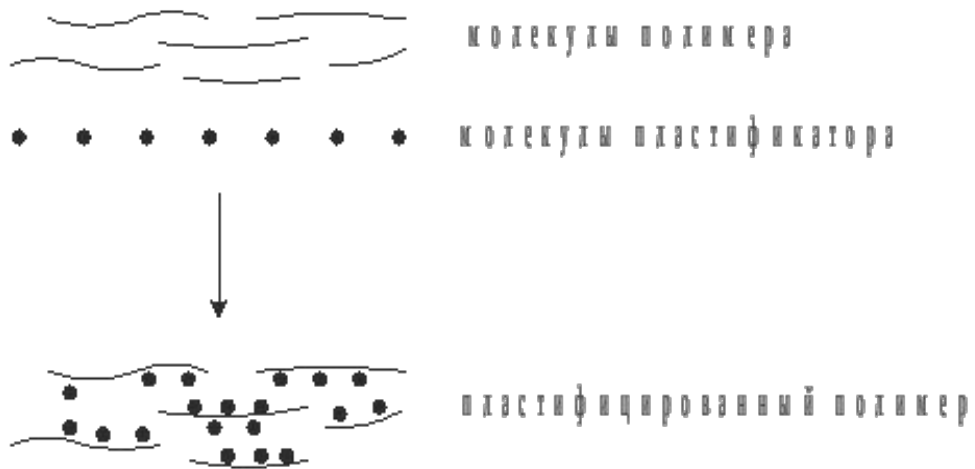
# Влияние пластифицирующих жидких сред на релаксационное (физическое) состояние полимеров

- ▶ При сильном снижении энергии взаимодействия между макромолекулами полимера за счет введения низкомолекулярной жидкости (*пластификатора*) полимер может перейти в высокоэластическое состояние при той же температуре.





chemfive.ru



Схематическое изображение  
механизма пластификации

# КРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ ПОЛИМЕРОВ

Кристаллическое состояние полимеров характеризуется :

- наличием дальнего порядка в структуре (некой повторяющейся конфигурацией в расположений макромолекул, принципом их самоорганизации в надмолекулярную структуру, которая наблюдается в виде чётко выраженного «узора» на изображениях, сделанных на электронном микроскопе. Так же упорядоченность в структуре (и размер кристаллитов) можно определить рентгенографическим методом.
- высоким коэффициентом упаковки макромолекул друг относительно друга

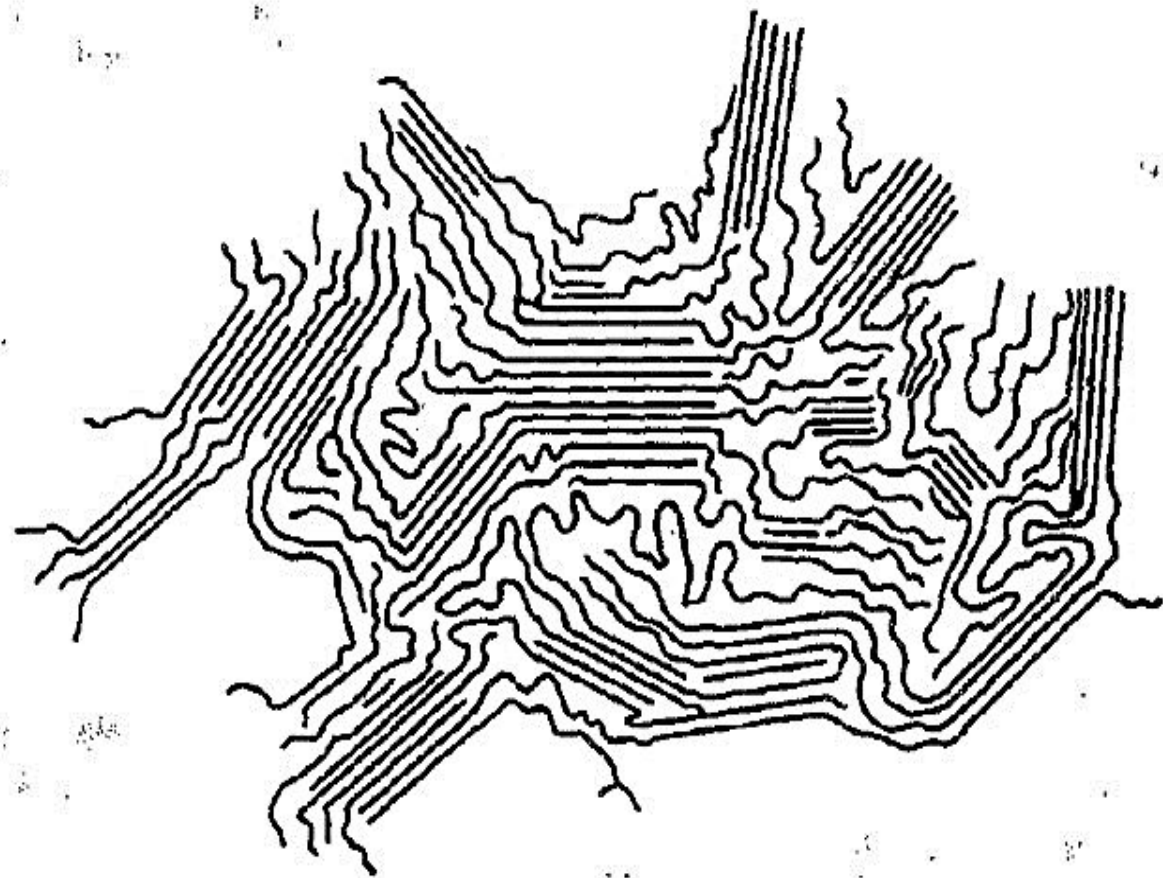
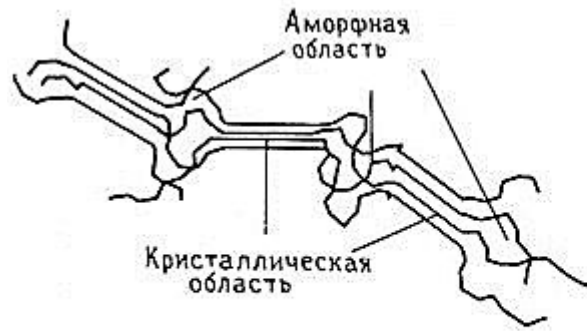


Рис. 7.7. Упрощенная модель возникновения кристаллитов в массе полимера

# НАДМОЛЕКУЛЯРНАЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ПОЛИМЕРОВ



Бахромчатые мицеллы (межмолекулярные)



Сферолиты (внутримолекулярные)

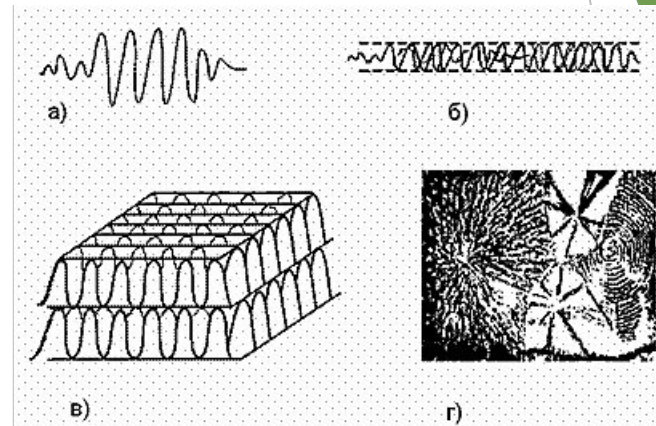
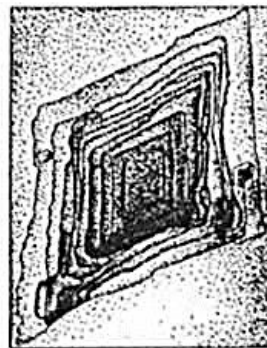


Рис.2 Формирование надмолекулярной структуры в полимерах: а – пачка; б–фибрилла; в – ламель; г – сферолиты



а



б



в



г

Рис. 4.2. Типы кристаллических образований в полимерах:  
а – кристаллит; б – фибрилла; в – радиальные сферолиты; г – кольцевые сферолиты

Технически кристаллизация может проводиться из расплавов, растворов, в ходе получения полимеров и при растяжении аморфных полимеров.

Плавление кристаллических полимеров является фазовым переходом ( т.к. при этом теряется дальний порядок в расположении молекул)

У кристаллизующихся полимеров их надмолекулярная структура включает кристаллические и аморфные области (соотношение между которыми может быть охарактеризовано степенью кристалличности), различные типы надмолекулярных образований разной степени упорядоченности.

# Условия кристаллизации:

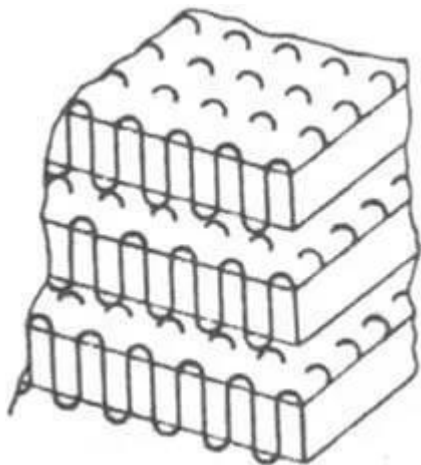
## 1. регулярность заместителей (лучше - стереорегулярность)

ПС, ПММК - заместители расположены нерегулярно - полимеры аморфны; ПЭ - нет заместителей - мог бы быть кристаллическим, НО в условиях его синтеза возникают разветвления, что приводит к уменьшению СК%. (ПЭВП - СК=70-80%; ПЭНП - СК= 50-55%) - то есть также важен и метод получения

## 2. при фазовом превращении укладка цепей и сегментов должна происходить по принципу плотной упаковки\* (один из важнейших принципов кристаллохимии).

*\*Коэффициент упаковки - отношение собственного объема макромолекул (определяемого теоретически) к истинному объему тела (находят экспериментально на основе определения плотности), у большинства закристаллизованных полимеров лежит в пределах 0,62 ÷ 0,80 и близок к коэффициентам упаковки обычных твердых тел.*

3 - макромолекулы должны обладать определенной гибкостью, чтобы цепи могли перемещаться и укладываться в кристаллическую структуру.



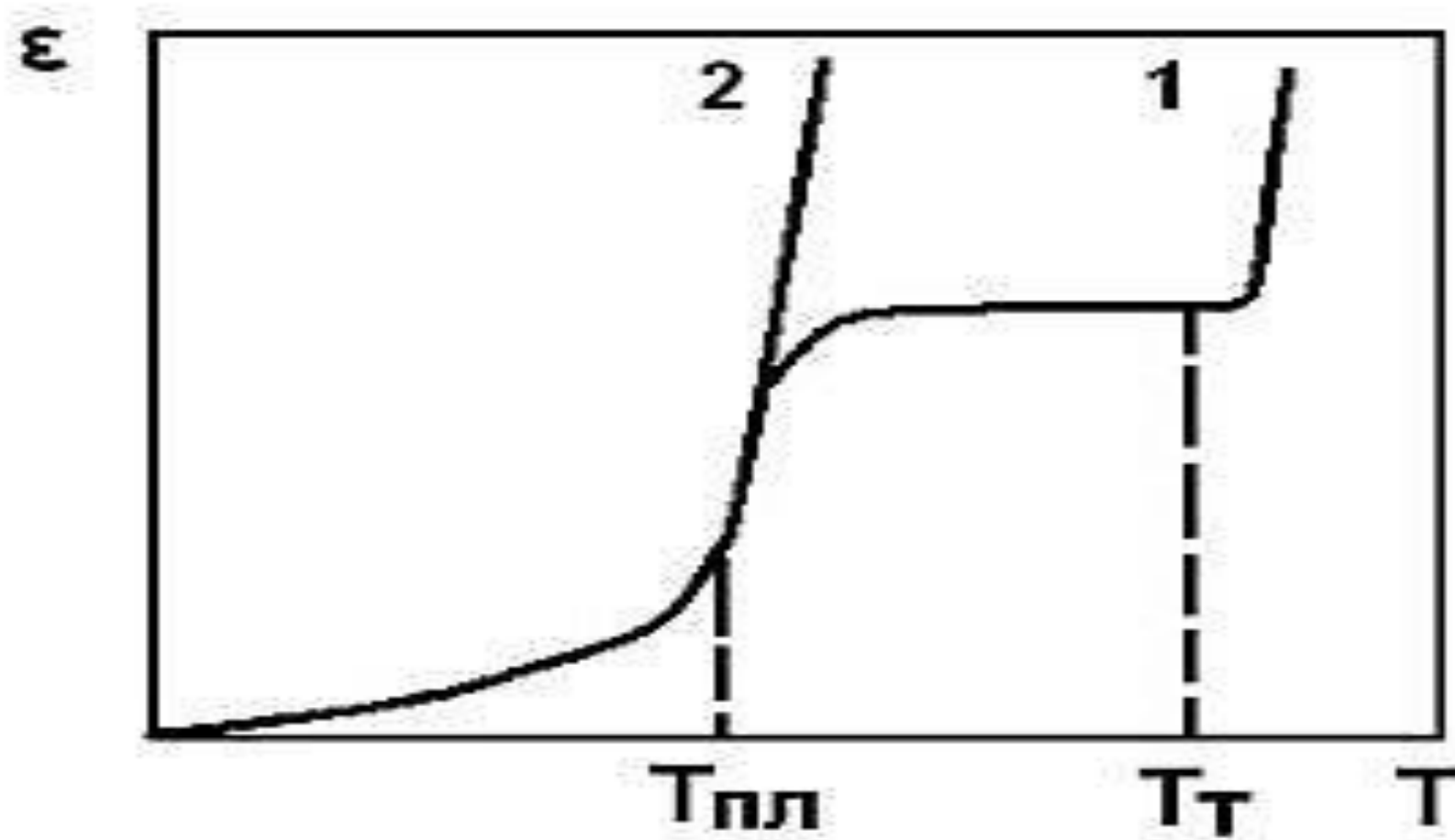
# Механизм кристаллизации

Процесс кристаллизации протекает по так называемому механизму нуклеации и состоит из ряда последовательных стадий:

- зародышеобразование (нуклеация - появление центров кристаллизации - нбольших упорядоченных участков надмолекулярной структуры);
- рост зародышей;
- совершенствование структуры внутри образовавшейся фазы (увеличение объёма кристаллической, упорядоченной фазы.)



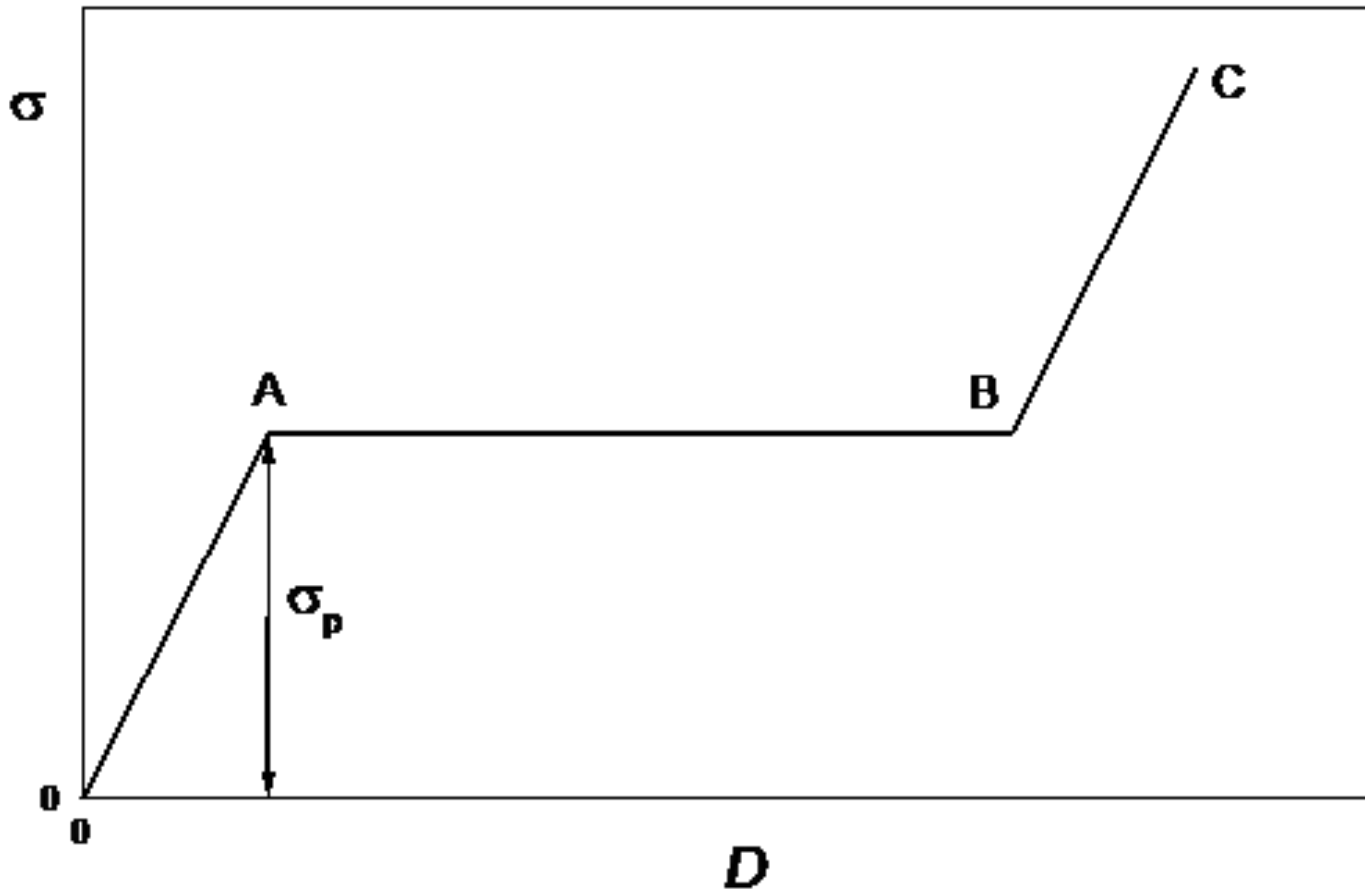
# Общий вид ТМК для кристаллических полимеров



1 -  $T_{пл} < T_T$ ;  
2 - полимер с  
 $T_{пл} > T_T$ .

# Деформация аморфных и кристаллических полимеров

# Характер деформации кристаллических полимеров



Зависимость напряжения  $\sigma$  от растяжения  $D$   
для кристаллического полимера

## Характер деформации аморфных полимеров

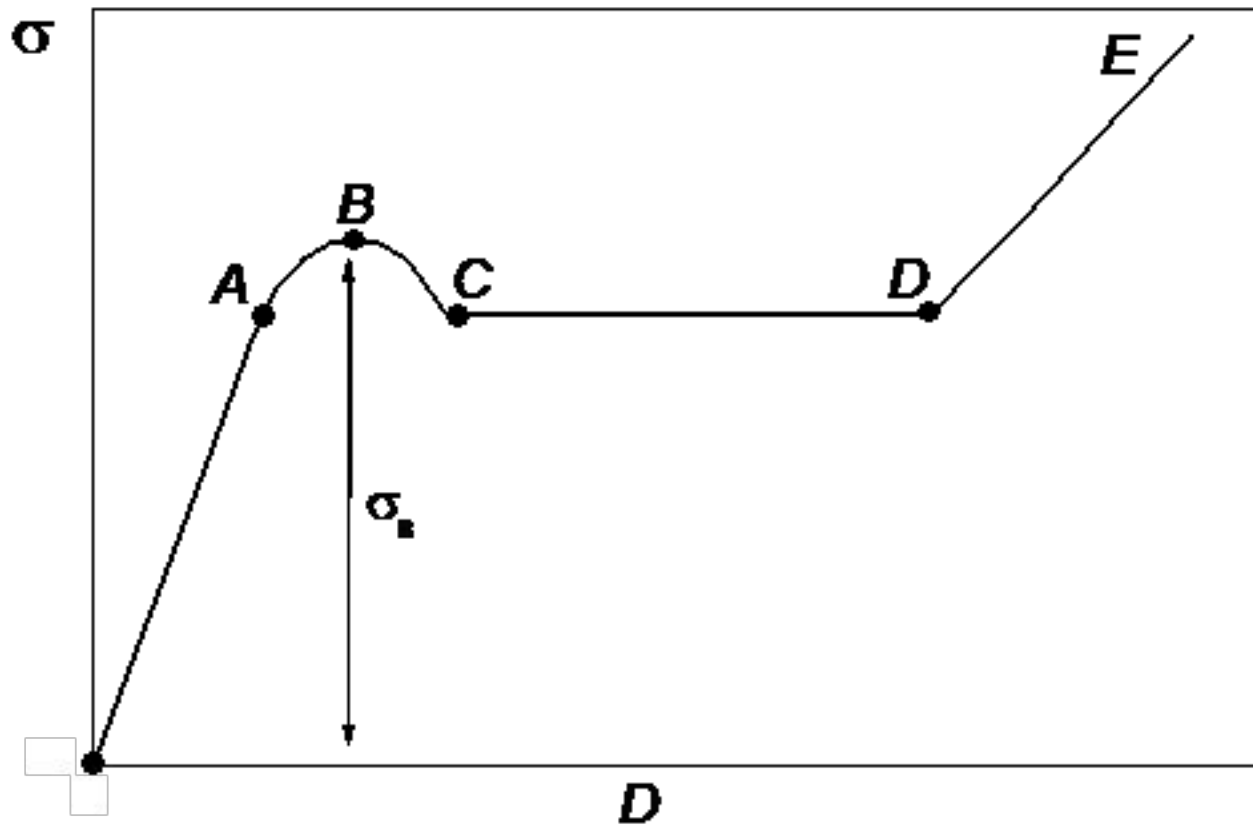


Рис. 1. Зависимость напряжения  $\sigma$  от деформации  $D$  для полимера, находящегося в стеклообразном состоянии

# Набухание и растворение полимеров

- ▶ Особенность растворения полимеров - наличие промежуточной стадии - набухания. Максимальная степень набухания обуславливается природой полимера и низкомолекулярной жидкости, условиями набухания, значением СК.
- ▶ Степень набухания

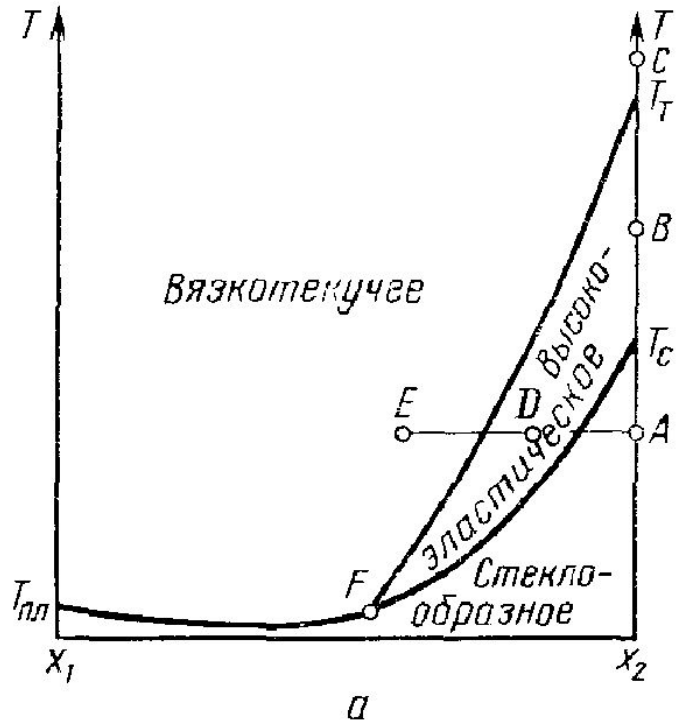
$$\alpha = \frac{m - m_0}{m_0}, \%$$

- ▶ Ограниченное набухание (двухфазная система)
- ▶ Неограниченное набухание ( истинный раствор)

## Механизм растворения

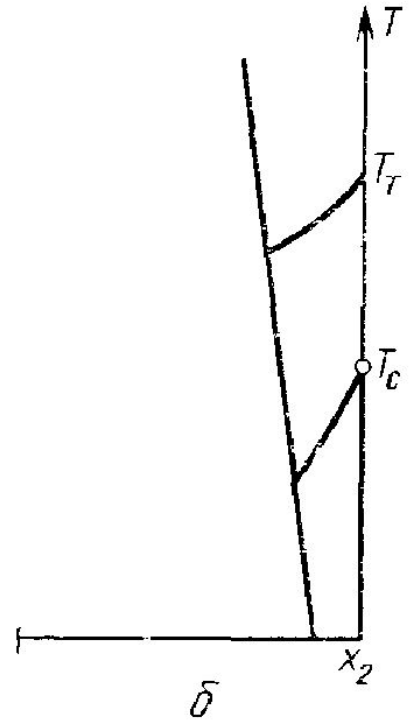
- ▶ При повышении температуры системы полимер/растворитель связи между макромолекулами нарушаются и при достаточной гибкости цепей ограниченное набухание переходит в неограниченное (растворение), при этом полимер, пластифицированный растворителем, проникающим в надмолекулярную структуру полимера, переходит в вязко-текучее состояние, образуя **ИСТИННЫЙ** раствор.
- ▶ Растворение полимеров протекает медленно

# Диаграмма физических состояний бинарной системы полимер - растворитель в областях:

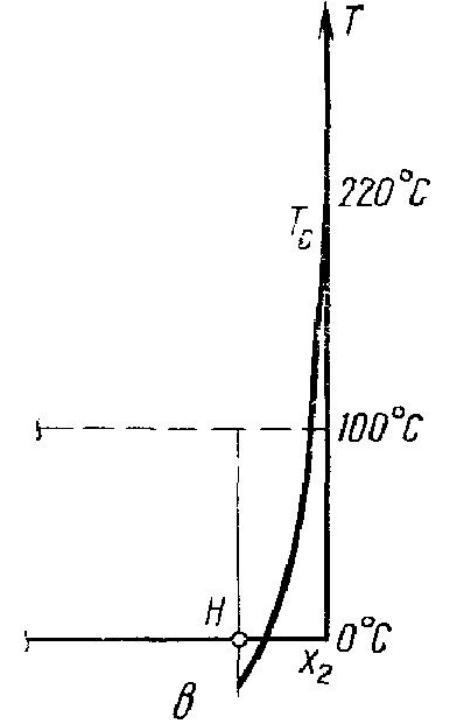


X2 - 100% полимера

Неограниченного смешения



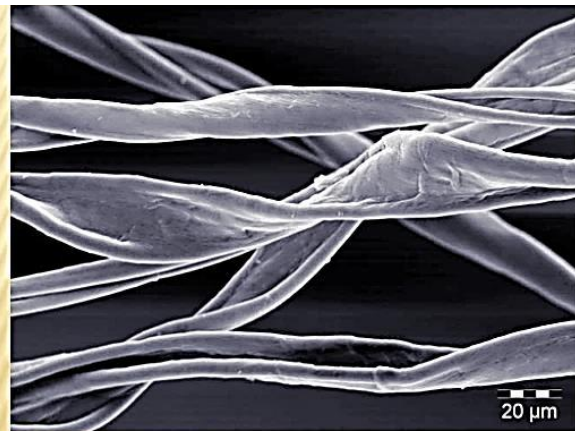
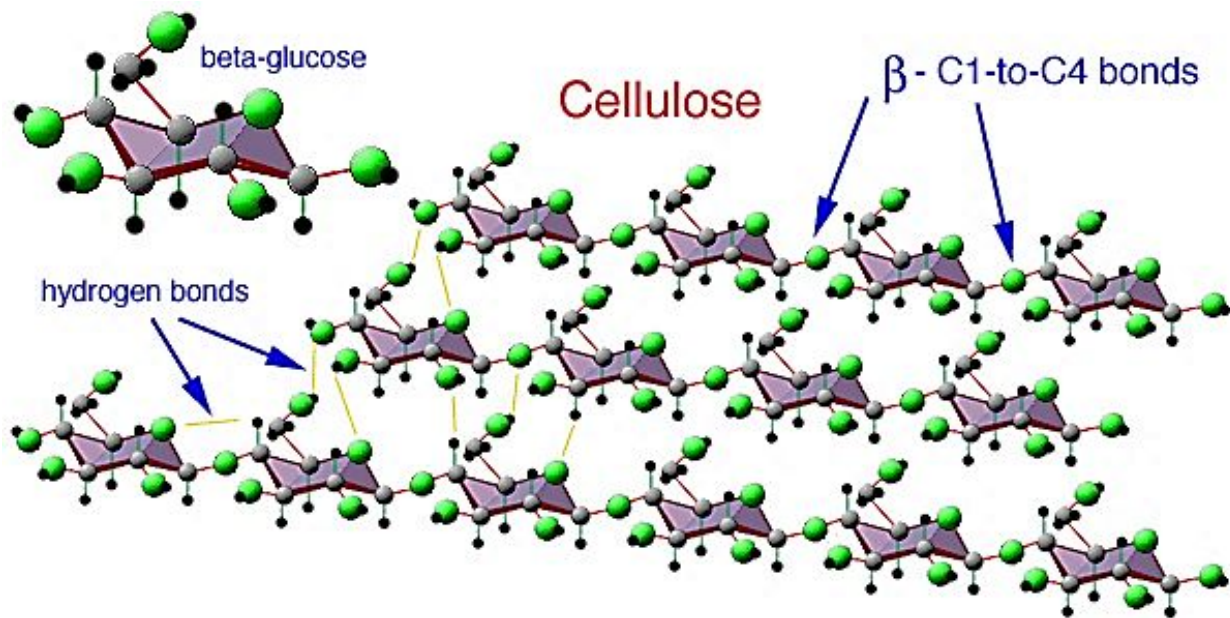
Ограниченных смешений (без растворения)



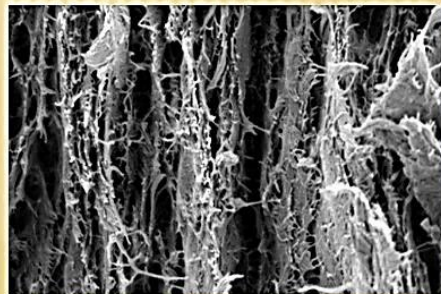


## \*Влияние воды на температуру стеклования целлюлозы

- ▶ Для сухой целлюлозы температура стеклования лежит выше температуры ее разложения и составляет 220 °С.
- ▶ Вода пластифицирует целлюлозу и снижает ее температуру стеклования ниже 0 °С.
- ▶ Аналогично снижается и температура стеклования гемицеллюлоз и лигнина.
- ▶ Биосинтез целлюлозы в природе осуществляется в среде воды, т. е. когда целлюлоза находится в высокоэластическом состоянии. Поэтому для целлюлозы высокоэластическое состояние является первичным, высушенное стеклообразное состояние - вторичным.
- ▶ Выделение целлюлозы из растительных тканей, ее переработка в бумагу осуществляется также в среде воды.



**ПУЧОК ЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ  
ВОЛОКОН ПОД ЭЛЕКТРОННЫМ  
МИКРОСКОПОМ.**



**Деревянная целлюлоза**

# Диаграммы состояний системы полимер – растворитель

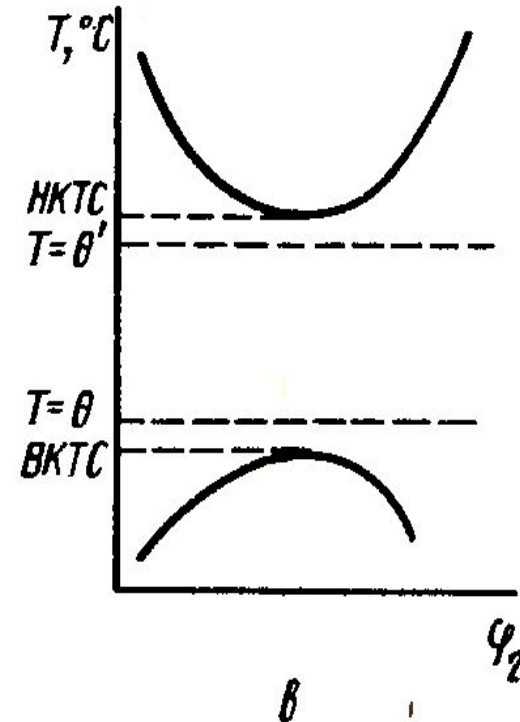
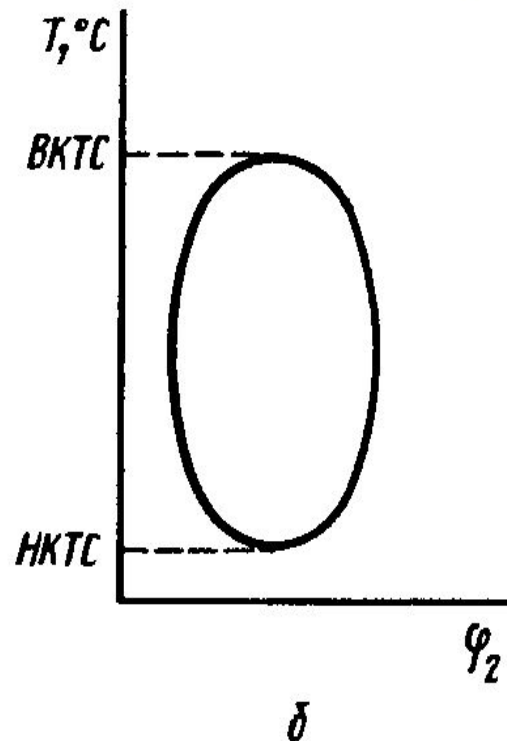
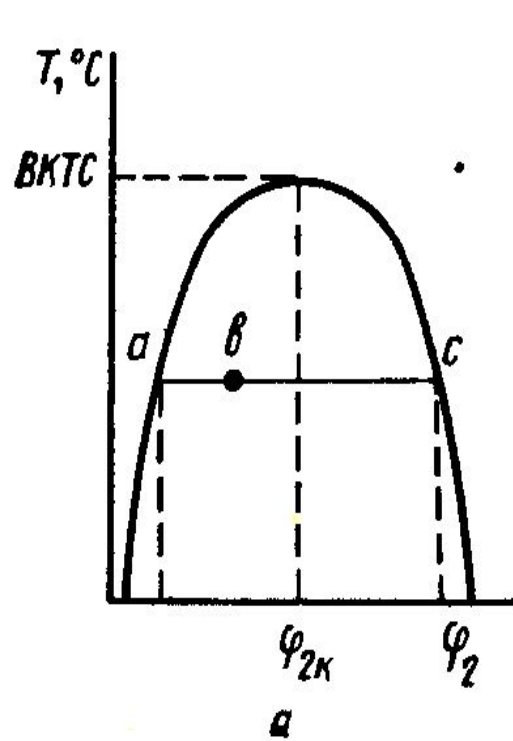
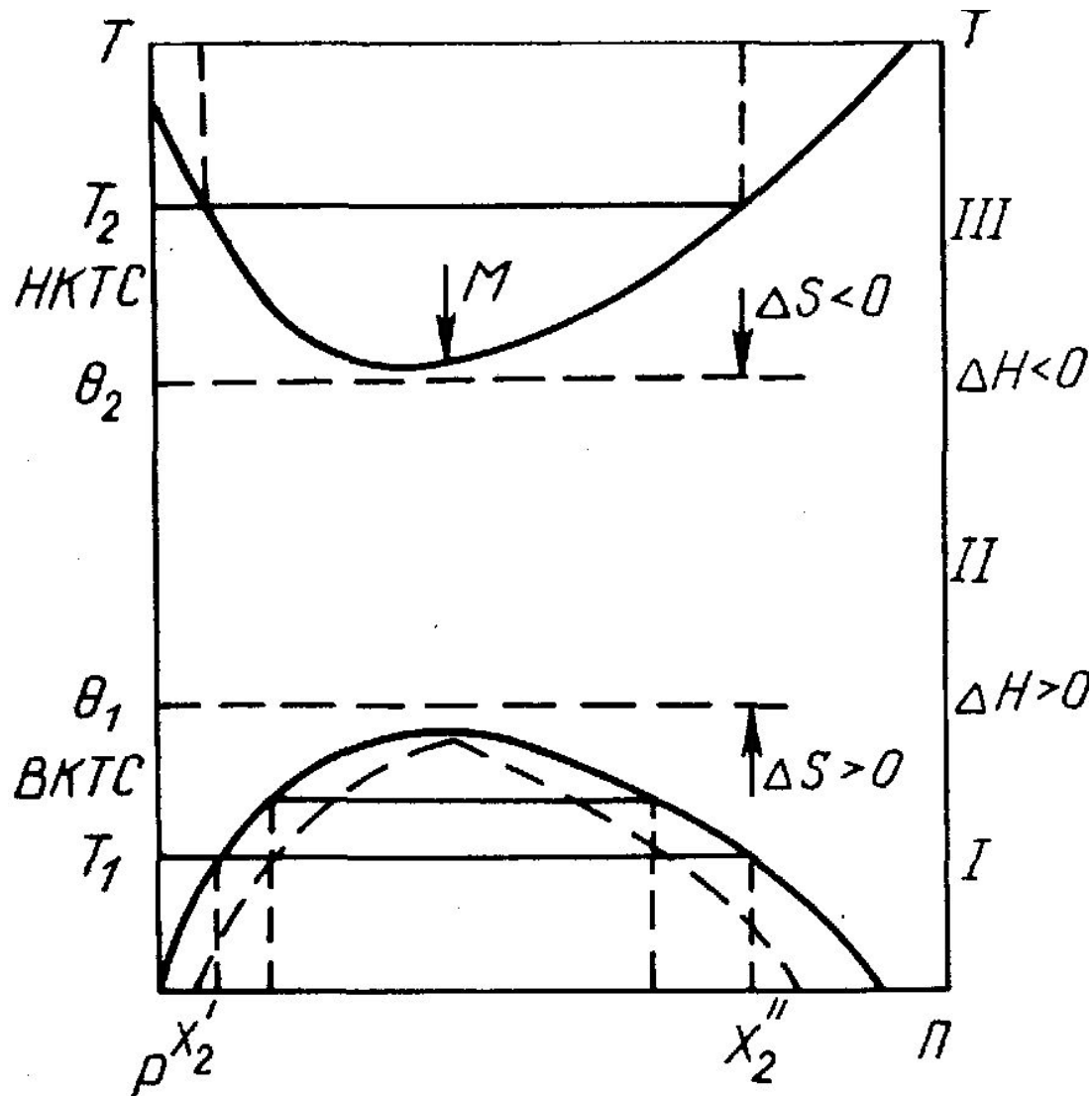


Рис. 16. Фазовые диаграммы состояния растворов полимеров температура — состав:

$\varphi_2$  — содержание полимера, об. долн;  $\theta$ ,  $\theta'$  — тета-температуры

# Диаграмма состояний системы полимер – растворитель с двумя бинодалями



область *неограниченного смешения* III (полной смешиваемости – образование *истинного р-ра*) и области *разделения фаз* (ограниченного смешения, нестабильных составов), разделяемые *бинодалями* – кривыми сосуществования (взаимного смешения).

**VKTC** – верхняя критическая  $T$  смешения (растворения);  
**HKTC** – нижняя.

Внутри бинодали – двухфазный раствор. В критической  $T$  составы 2х фаз равны

**Таблица 15. Верхние и нижние (второго типа) критические температуры смешения для некоторых полимеров и растворителей**

Полимер — растворитель	<i>ВКТС, К</i>	<i>НКТС, К</i>
Полистирол — циклогексан	303	453
Полистирол — этилбензол	278	423
Полиизобутилен — бензол	296	433
Поливинилацетат — метанол	270	479
Поливиниловый спирт — вода	343	504

# Основы химии полимеров

# Общие положения

Синтез полимеров возможен:

1. Из НМС-мономеров :

*Цепными процессами*, протекающими по

*а) радикальному механизму;*

*б) ионному механизму (К, А)*

*Ступенчатым процессом*, протекающим по механизму поликонденсации

2. Из ВМС -

*путём полимераналогичных превращений*

*(синтез ПВС из ПВА)*



# 1. Реакции полимеризации

- ▶ Способность мономеров к полимеризации

*Условия:*

## А) структурные

1. Наличие кратных связей

$>C = C<$ ,  $C = C=$ ,  $-C \equiv C-$ ,  $>C = O$ ,  $-C \equiv N$ ,  $-C=N$

2. Наличие циклов ( цикло-...)

## Б) термодинамический фактор\*

*\*Процесс полимеризации возможен при определённой  $T$  (ниже  $T_n$ ) тк при пол-ии мономеров с кратными связями  $\Delta H < 0$ ,  $\Delta S < 0$*

# Общая схема процесса полимеризации

## ► инициирование -

*процесс образования активного центра (R или K<sup>+</sup>, A<sup>-</sup>)*



## ► рост цепи -

*последовательное присоединение мол-л мономера к образовавшемуся активному центру с передачей его на конец цепи*



## ► обрыв цепи -

*результат гибели активных центров*



## ► передача цепи\* - на мономер, растворитель

\* как побочная реакция или технический приём регулирования СП полимерного в-ва. (введение спец. добавок - регуляторов)

# Цепные процессы

Процессы, в которых превращение мономеров в полимер осуществляется путем последовательного чередования нескольких реакций активных центров с сохранением их активности в течение всего процесса.

В зависимости от активного центра:  
радикальная и ионная полимеризация

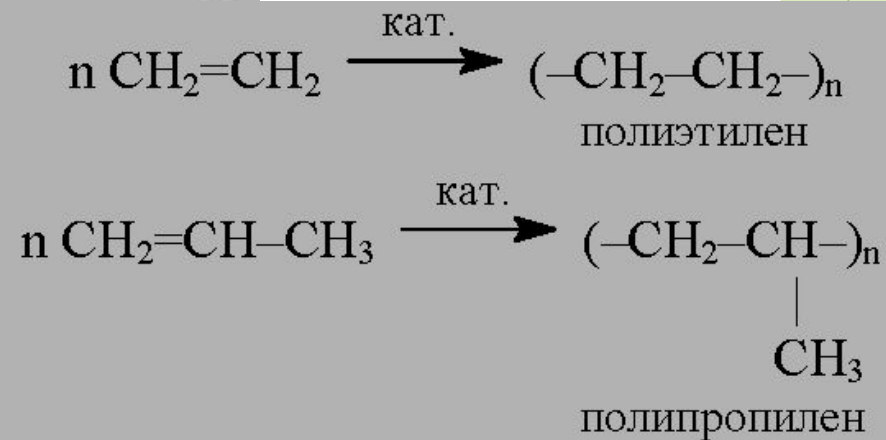
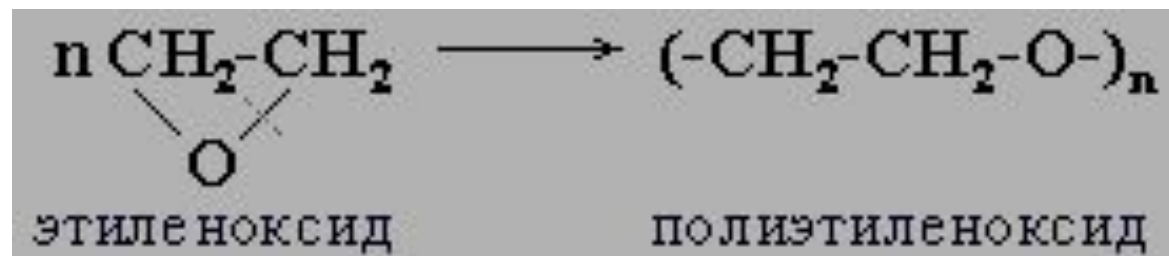
- ▶ ***Длина кинетической цепи*** - число химических актов, возбужденных одной исходной активной частицей (радикалом, ионом)

# Особенности полимеризационных (цепных) процессов

- ▶ не сопровождаются выделением побочных продуктов
- ▶ Протекают без изменения элементарного состава реагирующих мономеров
- ▶ Рост кинетической цепи (равен числу хим. актов присоединения, возбужденных инициатором) сопровождается ростом материальной цепи (СП макромолекулы)

# Радикальная полимеризация -

*цепной* метод синтеза макромолекул из мономеров, протекающий через образование свободных радикалов



# 1 стадия - инициирование\*

\* образование свободных радикалов.

*Происходит под действием:*

- ▶ **тепла** (термическое инициир.)
- ▶ **света** (фотоинициирование)
- ▶ **ионизирующих излучений** (радиационное инициир.)
- ▶ **химических инициаторов** (химическое инициир)

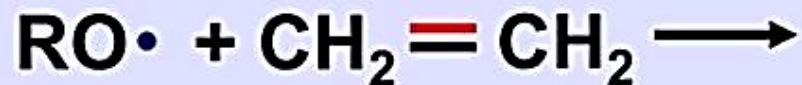
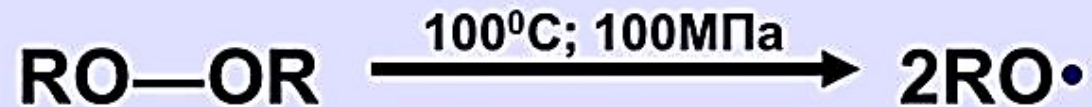
# Химическое инициирование (самый распространённый метод инициирования)

Полимеризация по радикальному механизму

## I стадия - *иницирование*

**Инициаторы** – перекисные соединения, которые являются источником свободных радикалов.

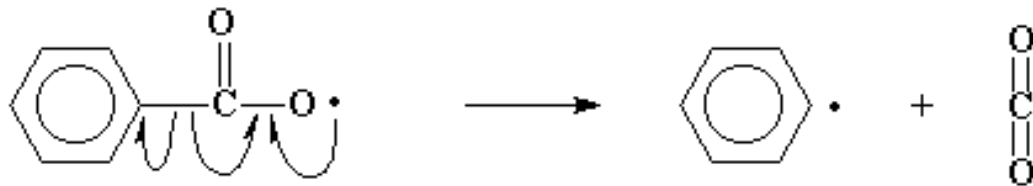
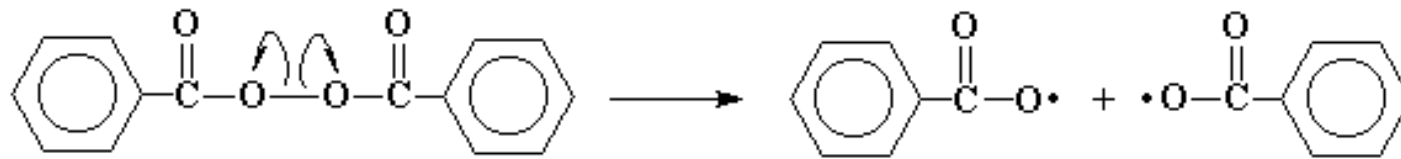
**Перекисными** соединениями называют вещества, молекулы которых содержат группу —O—O—.





# Примеры химических инициаторов

- ▶ Пероксид бензоила (Т распада = 70-80 °С)



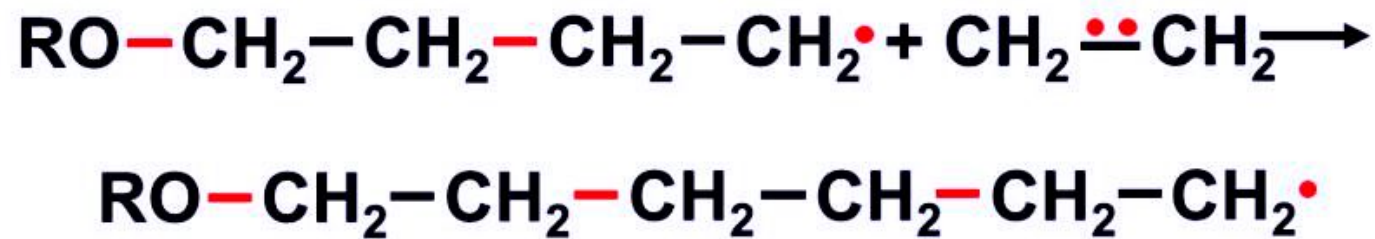
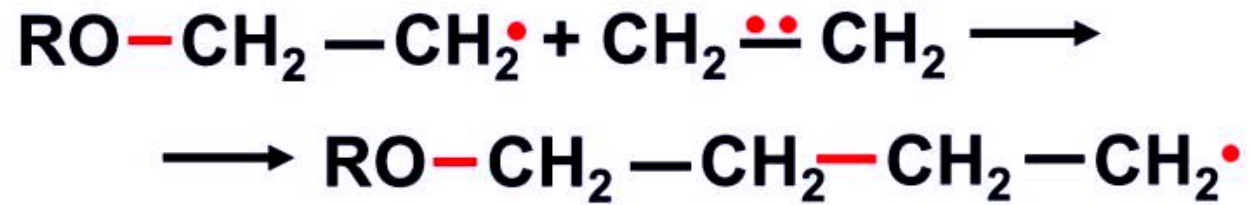
- ▶ Персульфат калия (Т распада = 40-50 °С)

## Выбор инициатора обусловлен:

- ▶ его растворимостью в мономере или растворителе
- ▶ Температурой (влияние на скорость распада инициатора)
- ▶ *Для облегчения распада инициатора (снижения энергии распада) вводят восстановители - соли металлов переменной Ст.Ок., амины)*

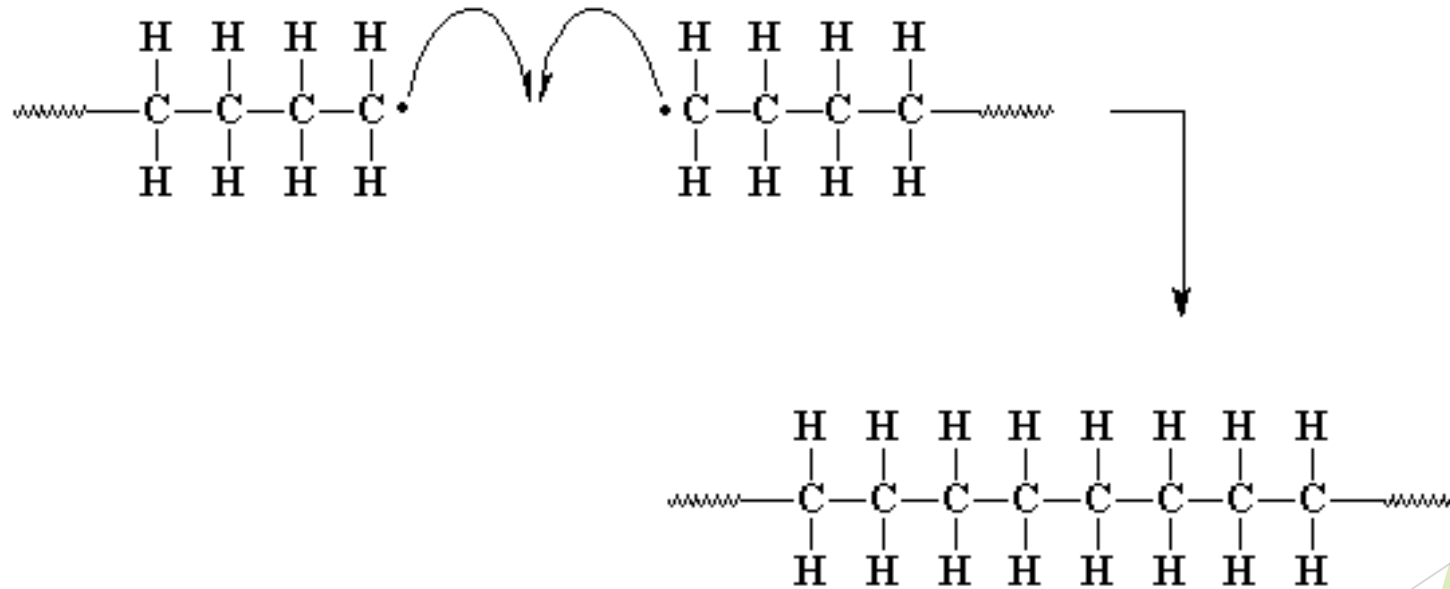
## 2 стадия - рост цепи\*

\* Происходит за счёт последовательного присоединения мономеров в растущему макрорадикалу

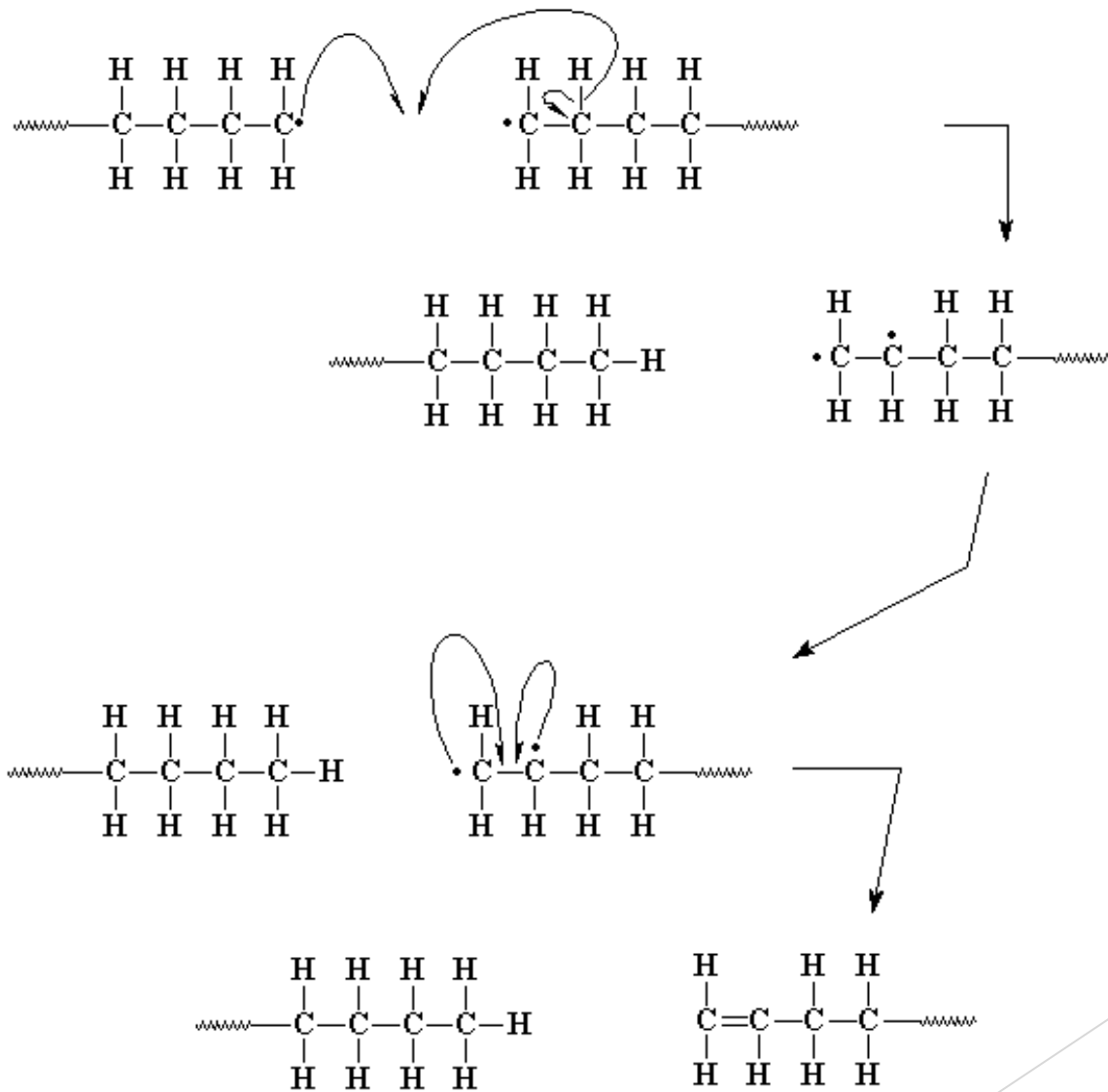


# 3 стадия - обрыв цепи\*

- гибель макрорадикала за счёт -  
1) рекомбинации



## 2) диспропорционирования



## 4 стадия - передача цепи\*

- ▶ Растущий макро-радикал отрывает группу атомов (или атом) от какой-либо молекулы, превращаясь в ненасыщенную нейтральную макромолекулу, а новый радикал продолжает кинетическую цепь

# Способы проведения полимеризации (радикальной, ионной)

- ▶ в блоке (массе)
- ▶ в растворе
- ▶ в суспензии
- ▶ в эмульсии
- ▶ газофазная

# Ионная полимеризация

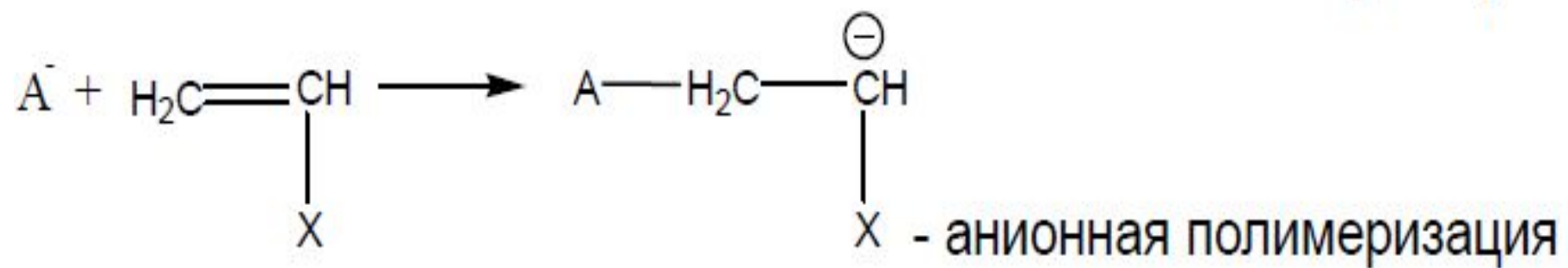
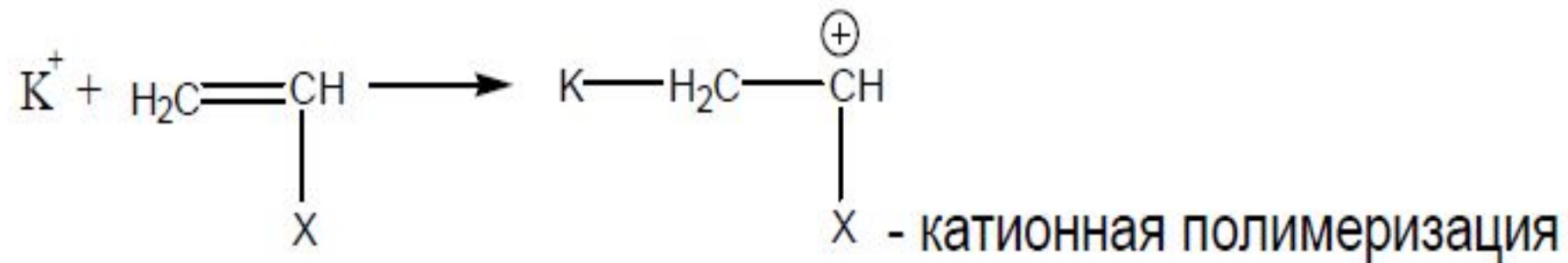
1. Катионная полимеризация

2. Анионная полимеризация

3. Ионно-координационная полимеризация



# Схема ионной полимеризации



# Общие черты у радикальной и ионной полимеризации

- ▶ И те и другие процессы протекают по **цепному механизму**:
  - ▶ имеется стадия инициирования цепи
  - ▶ стадия роста цепи
  - ▶ стадия обрыва цепи

Но - Во многих случаях реакции ионной полимеризации могут протекать и без стадии обрыва цепи («живые макромолекулы»)

# ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ

– процесс образования макромолекул в результате **ступенчатого** химического взаимодействия *функциональных групп* многофункциональных мономеров и *n*-меров (олигомеров, например), накапливающихся в ходе реакции, а также молекул *n*-меров между собой

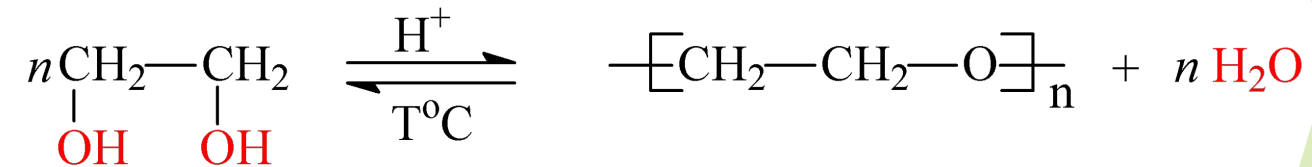
# Механизм поликонденсации

## 1. Рост цепи

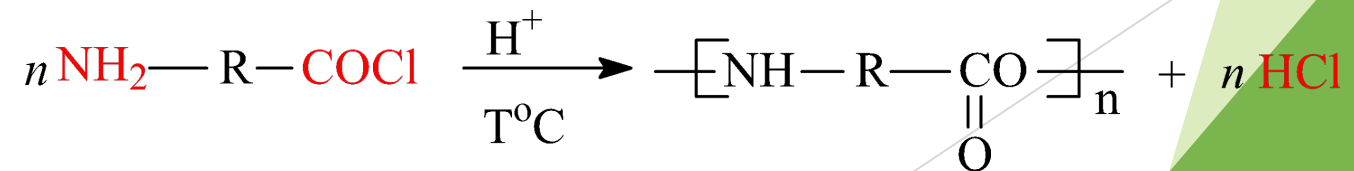
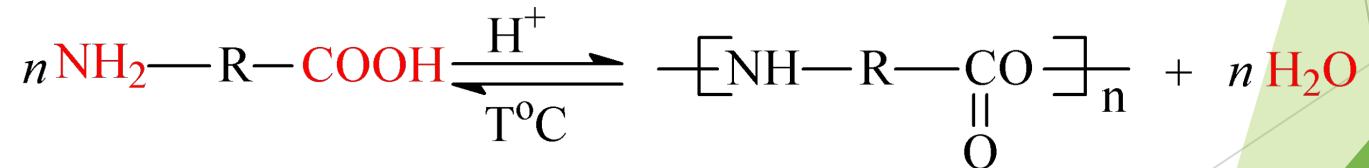
По типу участвующих в реакции мономеров поликонденсацию подразделяют на:

### 1. ГОМОПОЛИКОНДЕНСАЦИЮ (1 мономер)

#### Образование простых полиэфиров

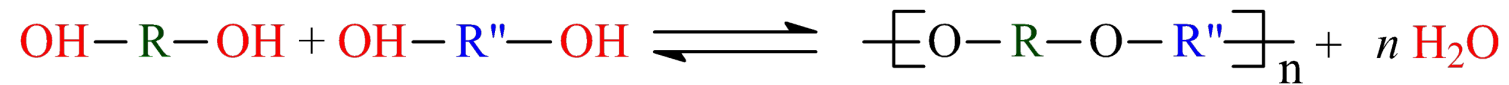


#### ПОЛИАМИДЫ

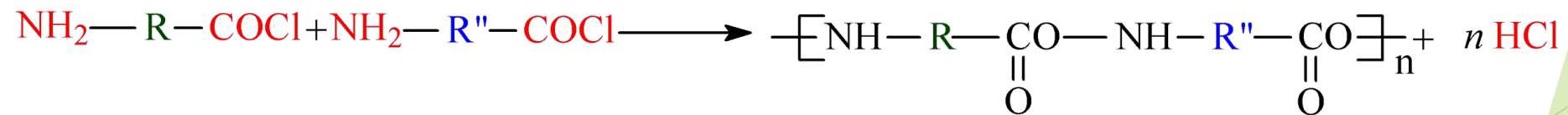
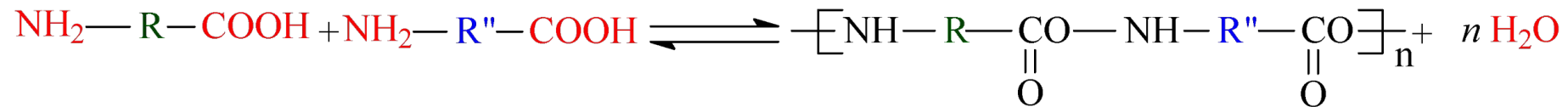


## 2. СОПОЛИКОНДЕНСАЦИЮ (2 и более мономеров)

### простые полиэфиры



### полиамиды

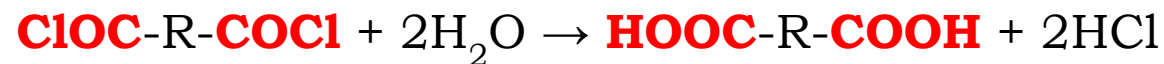
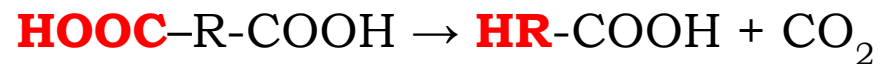


**Побочные химические реакции , в результате которых функциональные группы утрачивают способность участвовать в реакции роста.**

**1. обрыв цепи -**

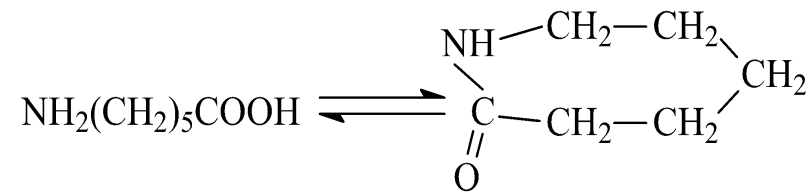
происходит при взаимодействии функциональных групп мономеров с монофункциональным соединением, присутствующим в виде примеси или специально введенной добавки .

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

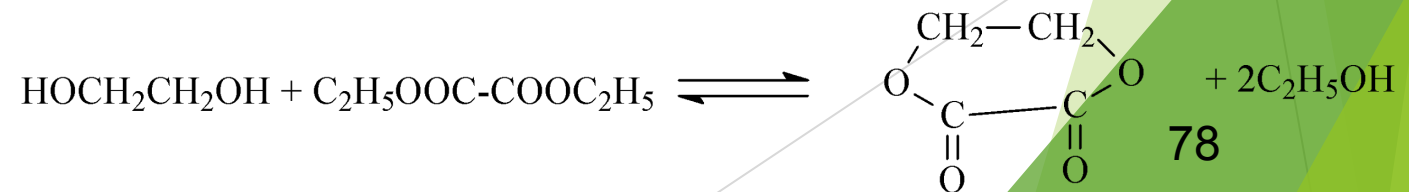


**3. Циклизация**

**а) внутримолекулярная**



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



# 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).

# 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 и от концентрации **низкомолекулярного вещества**.
4. **промежуточные олигомеры** стабильны и способны к дальнейшим реакциям.