

# Основы химии полимеров

- ▶ Способность мономеров к полимеризации
- ▶ Методы получения полимеров:
  - ▶ *Полимеризация*
  - ▶ **Радикальная**
  - ▶ **Ионная (катионная, анионная)**
  - ▶ *Поликонденсация*
- ▶ Химические свойства и превращения 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)

# Способность к полимеризации ненасыщенных мономеров

Мономер	Тип инициирования		
	радикальн.	Катион.	Анион.
Этилен		+	+
1-алкилолефин		-	-
1,1-диалкилолефин		-	+
Диены-1,3	+	+	+
Стиролы	+		+
Акрилаты, метакрилаты	+	-	+
Акрилонитрил	+	-	+
Акриламид	+	-	+
Простые винил.эфиры	-	+	-
Альдегиды, кетоны	-	+	+
Изоцианаты	-	-	+
Нитрилы	-	-	+
Ацетилен.соединения	-	-	+



# 1 стадия - инициирование\*

\* образование свободных радикалов.

*Происходит под действием:*

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

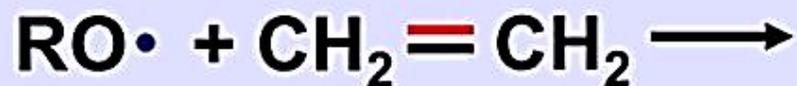
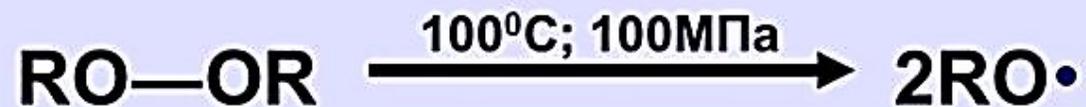
# Химическое инициирование

Полимеризация по радикальному механизму

I стадия - *инициирование*

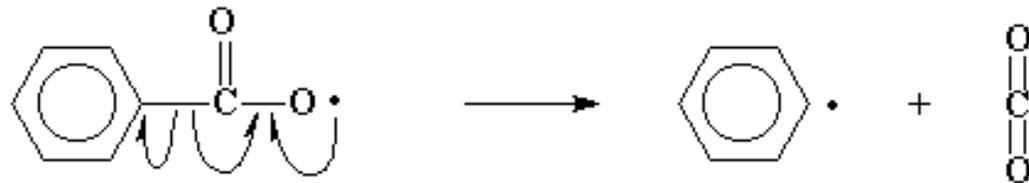
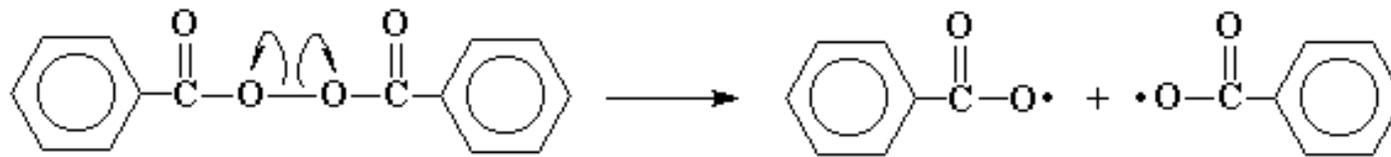
**Инициаторы** – перекисные соединения, которые являются источником свободных радикалов.

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



# Примеры химических инициаторов

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



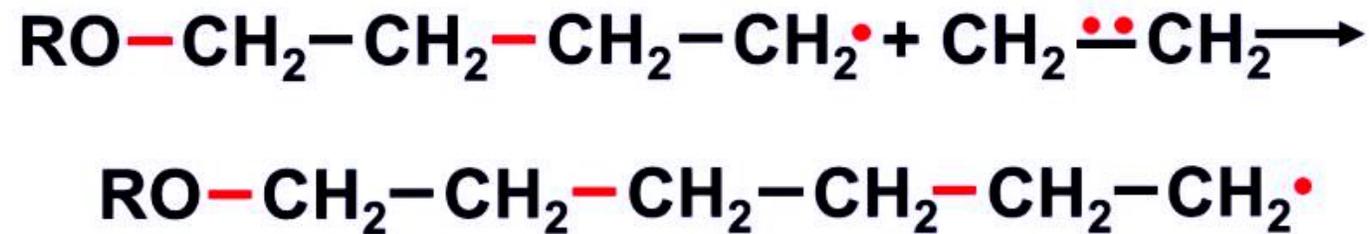
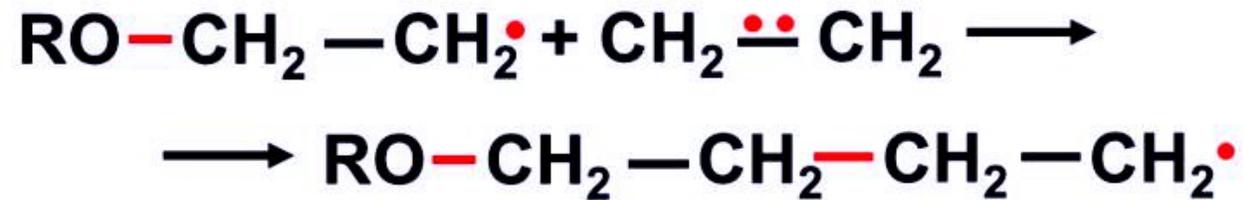
- ▶ Персульфат калия (Т распада = 40-50 °С)

## 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)*

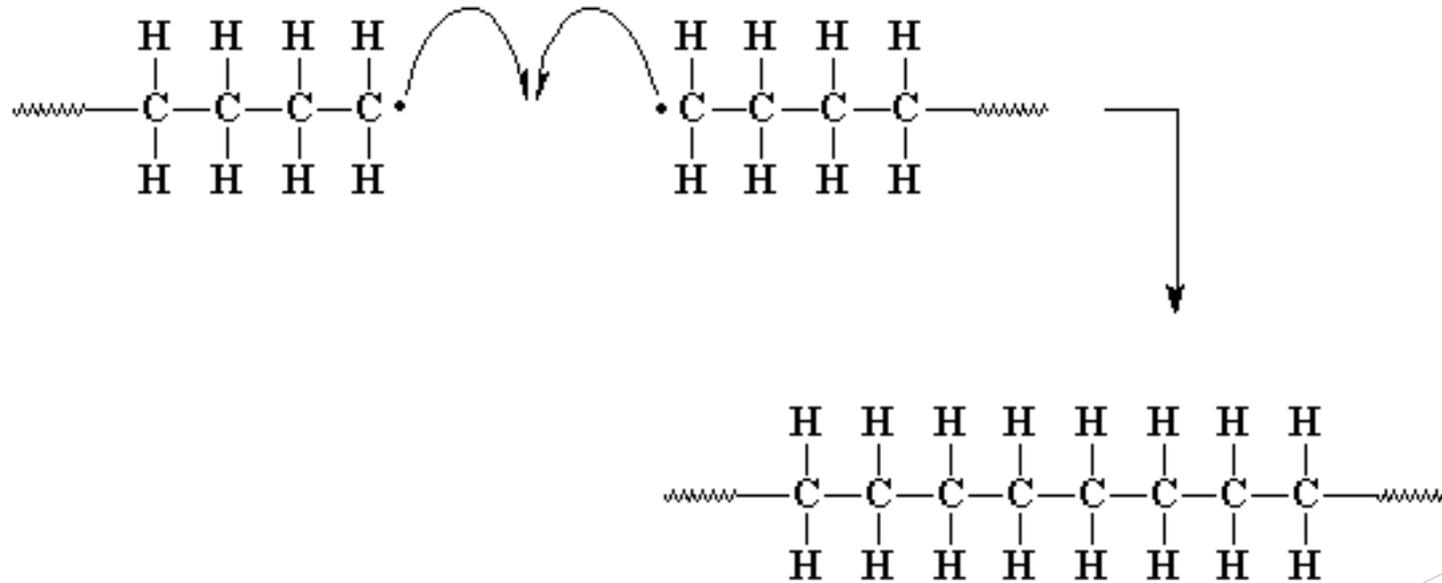
## 2 стадия - рост цепи\*

\* Происходит за счёт последовательного присоединения мономеров в растущему макрорадикалу

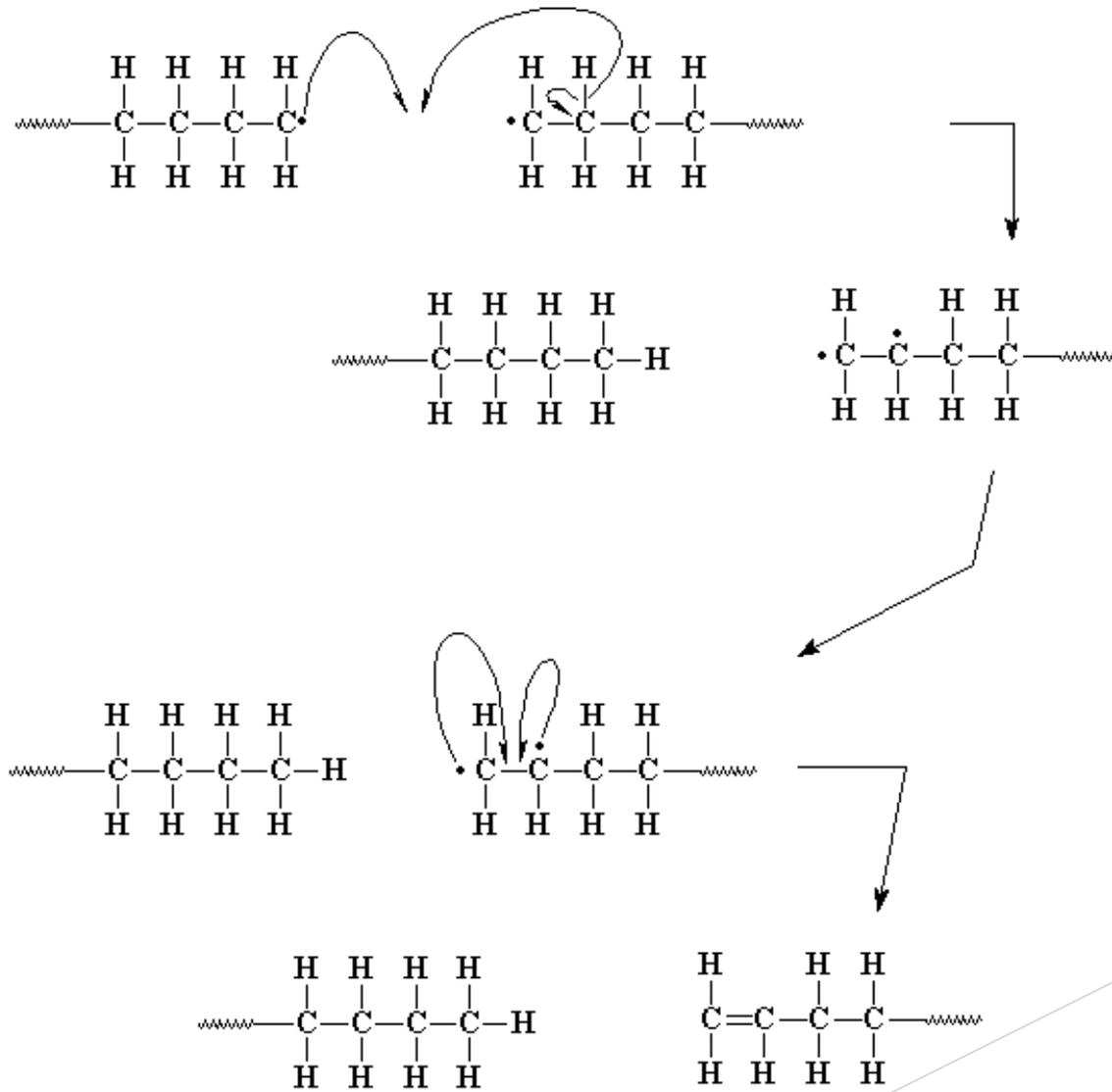


# 3 стадия - обрыв цепи\*

- гибель макрорадикала за счёт -  
1) рекомбинации



## 2) диспропорционирования



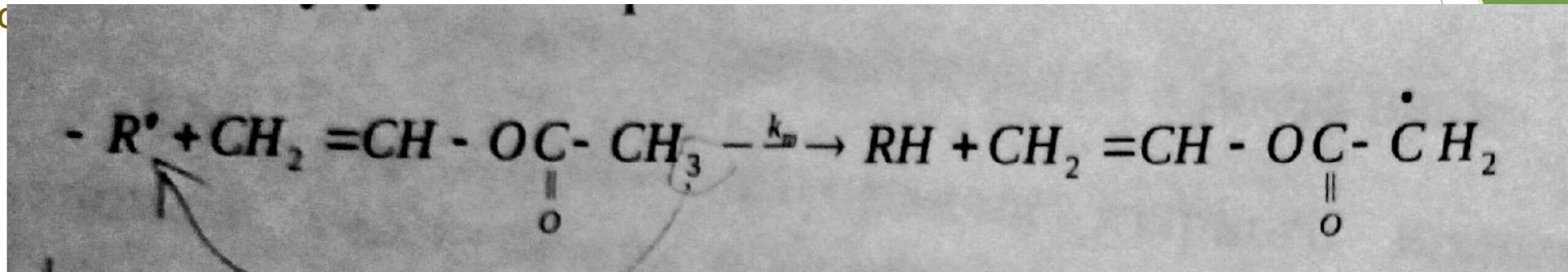


## 4 стадия - передача цепи\*

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

## Передача цепи через:

▶ MC



- ▶ Молекулу растворителя
- ▶ Специально вводимые вещества (регуляторы)

# Влияние различных факторов на процесс радикальной полимеризации

- ▶ Температура
- ▶ Концентрация инициатора
- ▶ Концентрация мономера
- ▶ Давление

# Ингибиторы и регуляторы полимеризации

- ▶ Киноны
- ▶ Ароматические амины
- ▶ Нитросоединения
- ▶ Фенолы
- ▶ Органические соли Cu, Fe, Zn, Pb

## Способы проведения полимеризации (радикальной, ионной)

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