

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⁺, A⁻)



▶ 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

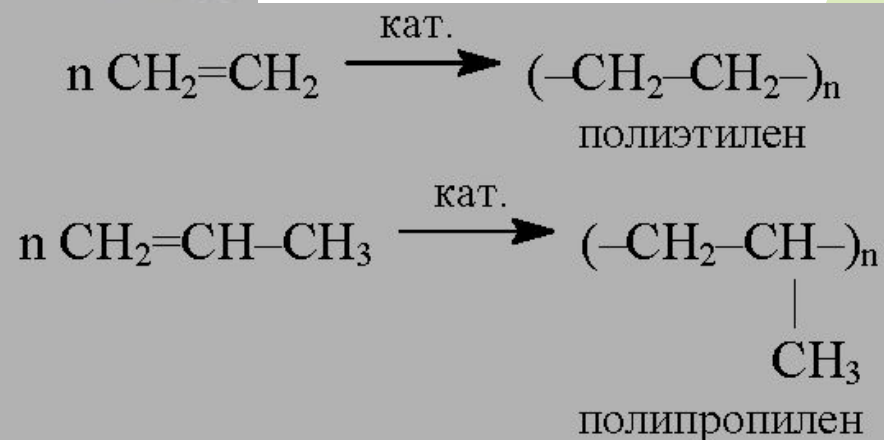
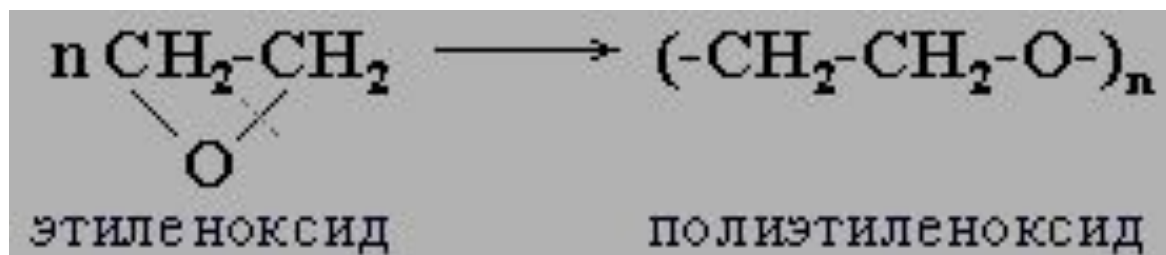
- ▶ не сопровождаются выделением побочных продуктов
- ▶ Протекают без изменения элементарного состава реагирующих мономеров
- ▶ Рост кинетической цепи (равен числу хим. актов присоединения, возбужденных инициатором) сопровождается ростом материальной цепи (СП макромолекулы)

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	-	-	+

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)

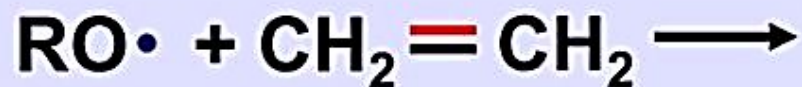
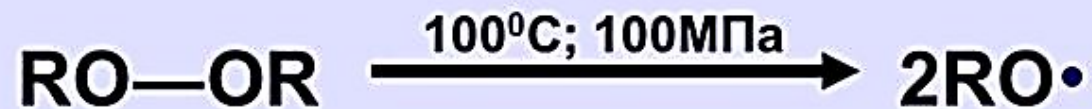
Химическое инициирование

Полимеризация по радикальному механизму

I стадия - *инициирование*

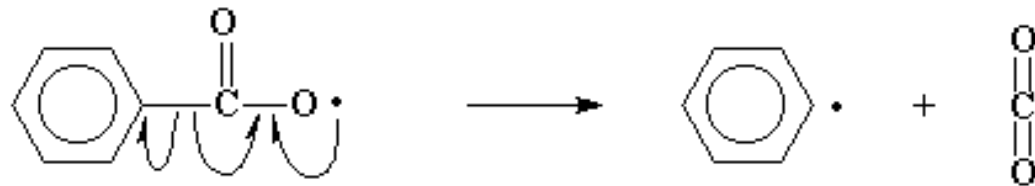
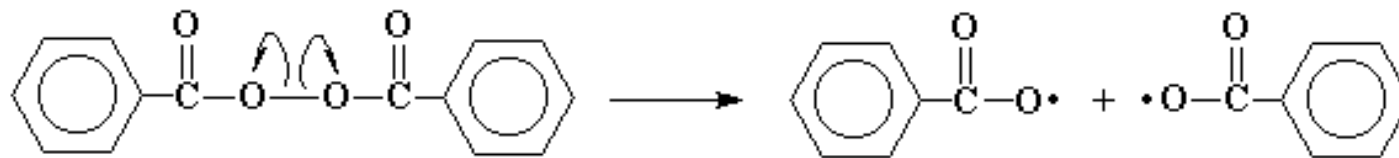
Инициаторы – перекисные соединения, которые являются источником свободных радикалов.

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



Примеры химических инициаторов

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



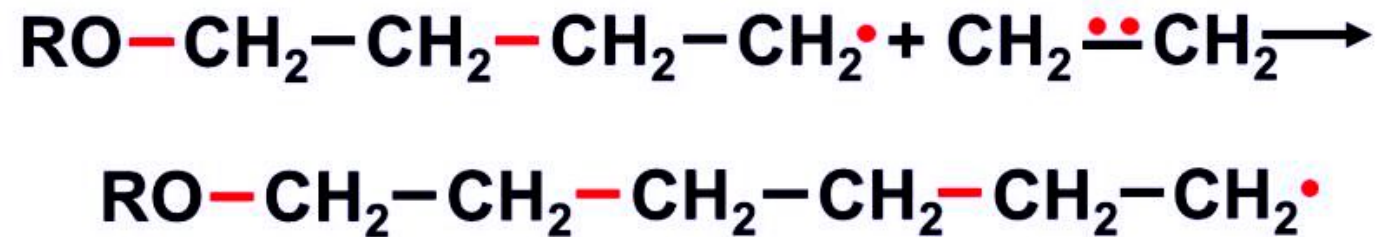
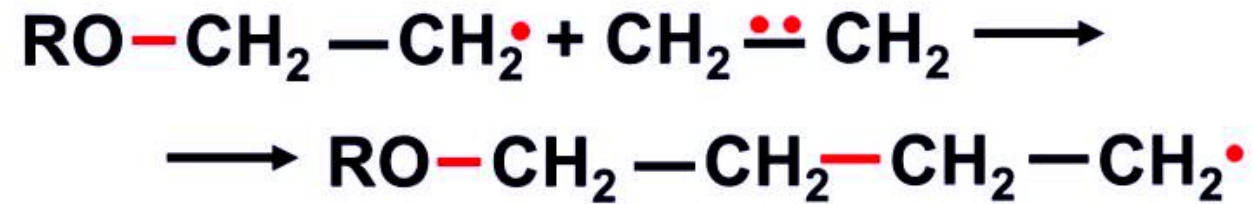
- ▶ Персульфат калия (Т распада = 40-50 °С)

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)*

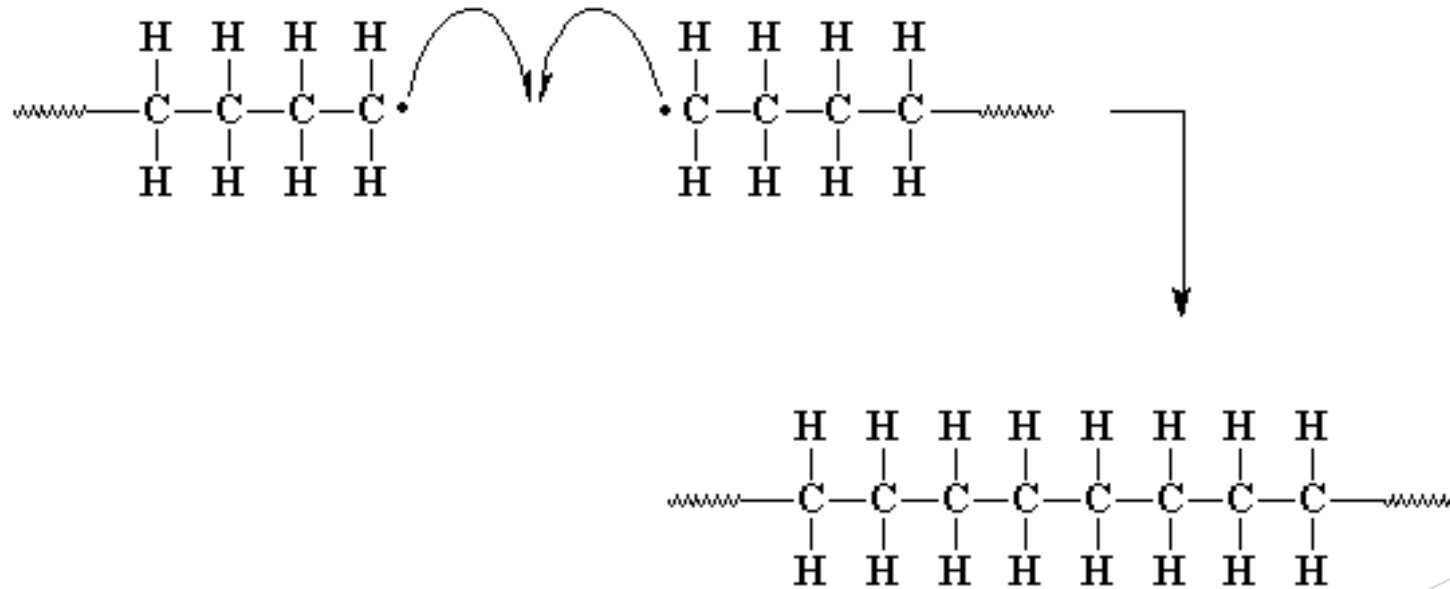
2 стадия - рост цепи*

* Происходит за счёт последовательного присоединения мономеров в растущему макрорадикалу

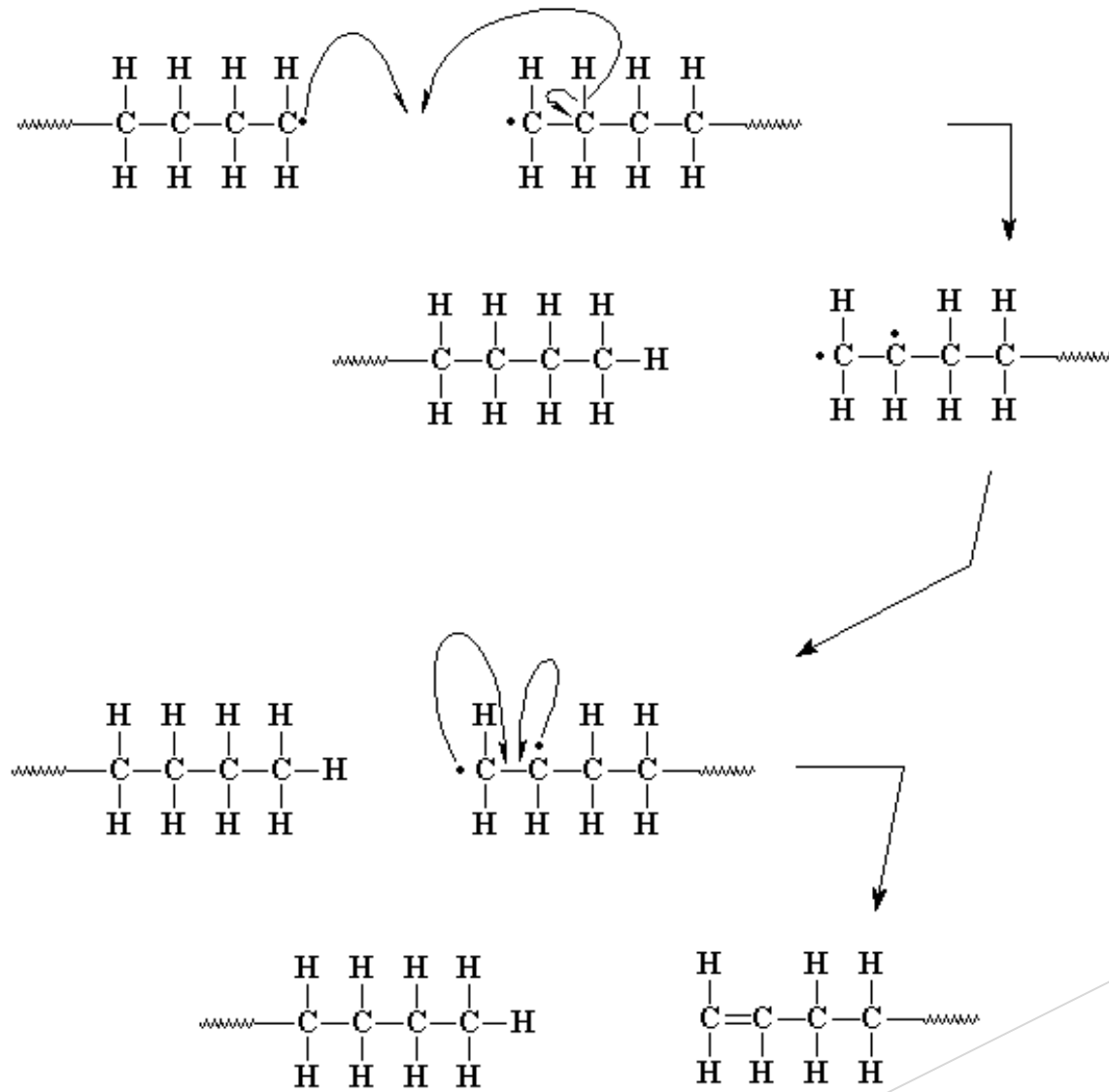


3 стадия - обрыв цепи*

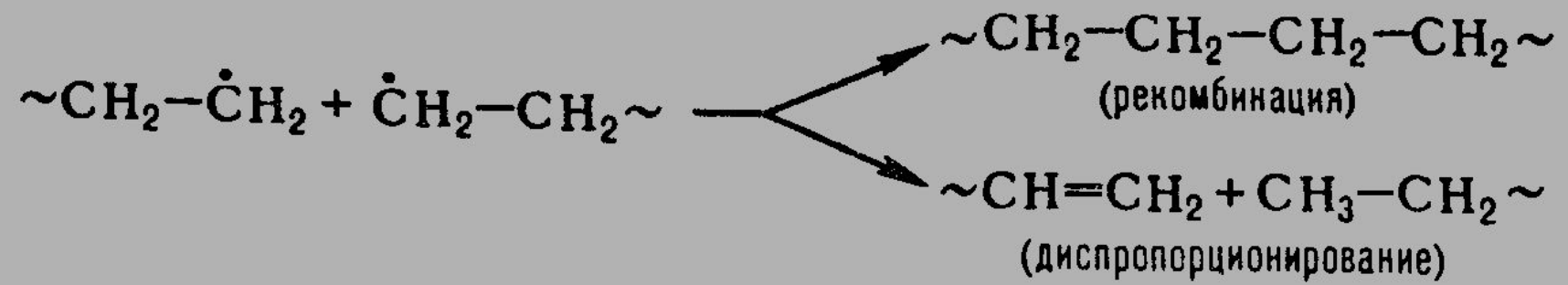
- гибель макрорадикала за счёт -
1) рекомбинации



2) диспропорционирования



Упрощённое схематическое изображение

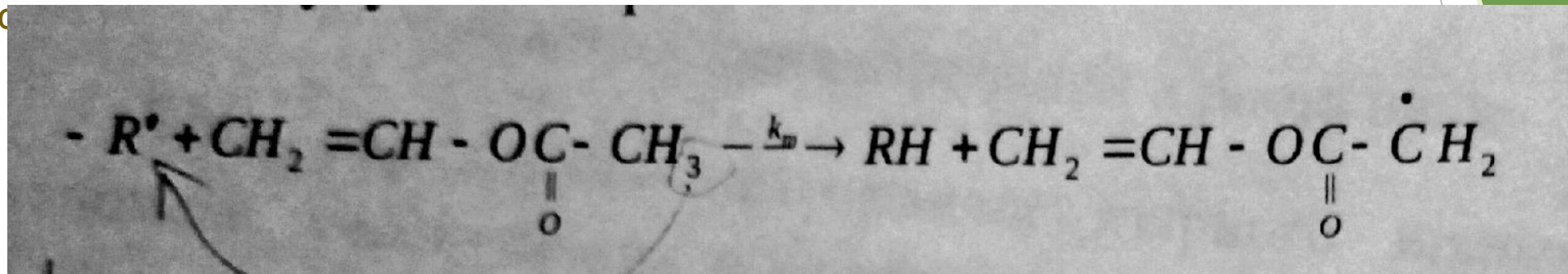


4 стадия - передача цепи*

- ▶ 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

- ▶ Хиноны
- ▶ 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