

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
Національний університет кораблебудування
імені адмірала Макарова

С. Ю. Кельїна, О. І. Лічко, О. Г. Невинський

СИНТЕЗ ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНИХ СПОЛУК

*Рекомендовано Методичною радою НУК
як методичні вказівки*

Миколаїв 2007

УДК 041

Кельїна С.Ю., Лічко О.І., Невинський О.Г. Синтез високомолекулярних сполук: Методичні вказівки. – Миколаїв: НУК, 2007. – 64 с.

Кафедра хімії

Вказівки містять основні поняття та визначення хімії високомолекулярних сполук, класифікацію полімерів і закономірності процесів синтезу. Детально розглянуті механізми процесів полімеризації та поліконденсації, а також основні особливості хімічних перетворень у полімерах.

Призначені для студентів, що вивчають хімію високомолекулярних сполук у технічних університетах нехімічного профілю.

Рецензент канд. техн. наук, проф. Є. Т. Бурдун

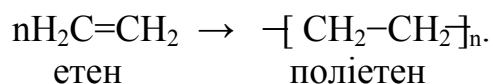
Курс "Хімія полімерів" є базовим при вивченні дисциплін "Полімерознавство", "Фізика полімерів", "Теорія гетерогенного середовища", "Композиційні конструкційні матеріали", "Теоретичні основи формування і методи переробки ПКМ". Одним з основних розділів курсу є "Синтез полімерів", що розглядає основні фізико-хімічні закономірності процесів отримання високомолекулярних сполук.

1. ОСНОВНІ ПОНЯТТЯ ХІМІЇ ПОЛІМЕРІВ

Високомолекулярними сполуками (ВМС) називаються індивідуальні сполуки з великою відносною молекулярною масою (від 1000 до багатьох мільйонів). Молекули ВМС називаються макромолекулами. Як правило, вони мають довголанцюгову структуру та побудовані з однакових груп атомів, які багаторазово повторюються, і називаються елементарними ланками. Більшість синтетичних ВМС мають таку будову і називаються синтетичними полімерами, або просто полімерами.

Кількість елементарних ланок у полімері визначає ступінь полімеризації (p або n), який пов'язаний з відносною молекулярною масою макромолекули наступним співвідношенням: $p = M_r(\text{полімеру}) / M_r(i)$, де $M_r(i)$ – відносна молекулярна маса елементарної ланки.

Сполуки, з яких отримують полімери, називаються мономерами. Назви полімерів є похідними від назв мономерів, що використовуються при їх синтезі, наприклад:



Завдяки великим розмірам, ланцюговій будові та гнучкості полімери мають ряд унікальних властивостей: вискоеластичність, в'язкопружність тощо. Це дає можливість використовувати їх як основу для виготовлення конструкційних пластиків, еластомерів (каучуків), синтетичних волокон, лаків, фарб, клеїв, електроізоляційних матеріалів, композиційних матеріалів із заданими властивостями тощо.

Утворення макромолекул може відбуватися внаслідок розриву подвійних зв'язків (наприклад, радикальна полімеризація олефінів), розкриття циклів у циклічних сполуках (полімеризація циклів), перегруповувань у функціональних групах поліфункціональних сполук (ступінчаста полімеризація), а також за реакцією між функціональними групами поліфункціональних речовин з виділенням побічних продуктів (поліконденсація).

Усі високомолекулярні сполуки в залежності від походження поділяють на *природні* (виділені з природних матеріалів), *штучні* (отримані шляхом хімічної модифікації природних ВМС) та *синтетичні* (утворені за реакціями синтезу з низькомолекулярних сполук).

За складом основного ланцюга макромолекул полімери розподіляються на три класи.

До першого відносяться *карболанцюгові*, основний ланцюг яких складається тільки з атомів Карбону. Ці полімери у свою чергу класифікують за структурою основного ланцюга на поліолефіни, полідієни, галогенопохідні полімери, полімерні аліфатичні спирти та їх похідні, полімерні ароматичні сполуки тощо.

Другий клас складають *гетероланцюгові* полімери, в основному ланцюгу яких крім атомів Карбону можуть бути атоми Оксигену, Нітрогену, Сульфуру, Фосфору, тобто атоми елементів, які зазвичай входять до складу природних органічних сполук. До цієї групи з природних ВМС відносяться целюлоза, білки, нуклеїнові кислоти. Гетероланцюгові полімери класифікують за функціональними групами в елементарних ланках, що входять до складу основного ланцюга макромолекул, на поліестери, поліаміди, поліуретани, полісечовини тощо.

До третього відносяться *елементоорганічні* полімери, основний ланцюг яких побудований не з атомів Карбону, а з атомів Силіцію, Бору, Алюмінію, Титану, Фосфору, Ніколу тощо. Цей клас полімерів є небагаточисельним, але

вміщує сполуки з унікальними властивостями, в першу чергу, такі, як полісилоксиани, поліфосфати тощо.

Запитання для самоконтролю

1. Дати визначення поняттям "полімер", "мономер", "ступінь полімеризації".
2. Навести класифікацію полімерів.
3. Порівняти властивості карболанцюгових та гетероланцюгових полімерів у залежності від будови макромолекули.

2. ПРОЦЕСИ ПОЛІМЕРИЗАЦІЇ ТА КОПОЛІМЕРИЗАЦІЇ

2.1. Мономери як вихідні речовини для синтезу високомолекулярних сполук

Мономери – це низькомолекулярні сполуки, які взаємодіють між собою з утворенням макромолекул ВМС. Мономери поділяються на три групи.

1. Мономери, молекули яких містять один або декілька кратних зв'язків. До них відносяться:

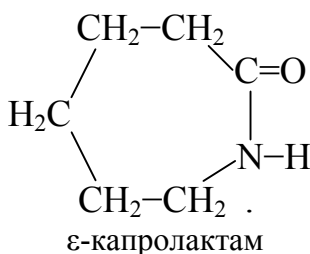
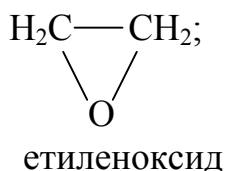
вінілові сполуки із загальною формулою $\text{H}_2\text{C} = \underset{\text{X}}{\text{CH}}$, де X – замісник будь-якого типу;

дієнові вуглеводні $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ (1,3-бутадієн або дивініл);

етін (ацетилен) $\text{HC}\equiv\text{CH}$ та його похідні тощо.

Ця група мономерів є найбільш чисельною з тих, що використовуються для процесів полімеризації.

2. Мономери, молекули яких є нестійкими циклами. До цієї групи належать, наприклад:



3. Мономери, молекули яких мають не менше двох реакційноздатних груп (однакових або різних). Найбільш важливими з них є

α-амінокислоти $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{COOH}$,



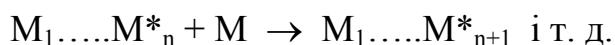
адипінова кислота $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$,

гексаметилдіамін $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}_2$ тощо.

Такі мономери використовуються у процесах поліконденсації.

2.2. Основи полімеризації

Полімеризацією називається процес утворення ВМС шляхом послідовного приєднання молекул мономерів M до активного центру M^* , який знаходиться в кінці зростаючої макромолекули, ланки якої ідентичні молекулам мономеру за складом та взаємним сполученням атомів. Процес не супроводжується виділенням побічних низькомолекулярних продуктів та описується наступною загальною схемою:



Полімеризація підлягає законам ланцюгових реакцій.

Ланцюговими реакціями називаються такі, в яких утворення будь-яких активних частинок (активних центрів) приводить до того, що кожна з них викликає ланцюг послідовних реакцій. Утворення активних центрів відбувається при взаємодії ініціатора (каталізатора) з мономером або шляхом безпосередньої активації мономеру. Активними центрами ланцюгової полімеризації можуть бути вільні радикали (електронейтральні частинки, що мають один чи два неспарені електрони), іони (позитивно чи негативно заряджені), іон-радикали. У залежності від характеру активного центра розрізняють радикальну та іонну (аніонну, катіонну, іонно-координаційну) полімеризації.

Унаслідок ланцюгової полімеризації відбувається передавання активного центра до молекули мономеру, що приєднується. Під час зростання макромолекули активним центром стає остання ланка, яка приєдналася.

Розрізняють поняття "ланцюг матеріальний" – число з'єднаних елементарних ланок у макромолекулі, або ступінь полімеризації, та "ланцюг кінетичний" – число елементарних актів приєднання молекул мономеру, що приходяться на один вільний радикал, утворений при ініціюванні. У процесі ланцюгової полімеризації зростання кінетичного ланцюга і зростання матеріального ланцюга макромолекули відбувається одночасно. Припинення зростання макромолекули

характеризується обриванням матеріального ланцюга. Кінетичний ланцюг при цьому або теж обривається, або відбувається його передавання на іншу молекулу та, як наслідок, зростання нового макрорадикала.

Здатність ненасичених сполук до полімеризації визначається природою та будовою мономерів (розміщення подвійних зв'язків, характеру й кількості замісників тощо) і залежить від термодинамічних умов здійснення процесів.

2.3. Термодинаміка полімеризації

Термодинамічно перебіг полімеризаційного процесу є можливим, якщо зміна енергії Гіббса системи $\Delta G < 0$, тобто $\Delta H - T\Delta S < 0$, де ΔH – зміна ентальпії системи (тепловий ефект реакції полімеризації), а ΔS – зміна ентропії системи.

У вихідному стані система складається, в основному, з низькомолекулярного мономеру, який є газоподібною речовиною або леткою рідиною. У кінцевому стані система характеризується утворенням полімерного тіла, що складається з агрегатів макромолекул, яке знаходиться у твердому стані або є високов'язкою рідиною. Перехід із вихідного стану в кінцевий, що супроводжується суттєвим збільшенням упорядкованості, зумовленим зменшенням числа та інтенсивності теплового руху складових системи, характеризується значним зменшенням ентропії системи: $\Delta S < 0$.

Виконання умови $\Delta G < 0$ стає можливим, якщо $\Delta H < 0$ і за величиною $|\Delta H| > |T\Delta S|$. Тобто процес полімеризації повинен бути екзотермічним.

Тепловий ефект реакції полімеризації (ΔH) для вінілових мономерів ($\text{CH}_2=\text{CHX}$), розрахований із значень енергій зв'язків ($E_{\text{C}=\text{C}} - 2E_{\text{C}-\text{C}}$), дорівнює -94 кДж/моль.

У випадку полімеризації етену ця величина практично співпадає з експериментальною. Для більшості інших вінілових мономерів експериментально знайдені величини ΔH знаходяться у межах від -90 до -36 кДж/моль. Це пояснюється тим, що теплота полімеризації залежить не тільки від різниці енергій новоутворених і розщеплених зв'язків, але й від витрат на руйнування спряження в молекулах мономерів та подолання стеричних ефектів. Останні зумов-

лені просторовими забрудненнями при наявності великих за розміром замісників.

Так, для деяких мономерів, наприклад 1,2-дифенілетену, енергетичні втрати є настільки значними, що теплота полімеризації знижується до рівня $|\Delta H| < |T\Delta S|$, тобто стає недостатньою для компенсації ентропійного ефекту в системі, і самовільний перебіг процесу полімеризації стає неможливим.

З іншого боку, умови, за яких ненасичені вуглеводні проявляють здатність до полімеризації, обмежує величина граничної температури полімеризації ($T_{\text{гран}}$). Це температура, при якій швидкість зростання полімерного ланцюга та швидкість деполімеризації стають рівними. Полімеризаційно–деполімеризаційна рівновага встановлюється у системі при $\Delta G = 0$, тобто коли $\Delta H - T_{\text{гран}} \cdot \Delta S = 0$. Звідки $T_{\text{гран}} = \Delta H / \Delta S$.

Згідно із зазначеним, процес полімеризації термодинамічно можливий при температурі, яка нижче від граничної:

$$T < T_{\text{гран}} = \frac{\Delta H}{\Delta S} . \quad (2.1)$$

При $T > T_{\text{гран}}$ і $\Delta G > 0$ полімеризація термодинамічно малоймовірна й можлива деполімеризація.

Наприклад, термодинамічна можливість проведення радикальної полімеризації етену, стирену, хлоретену зумовлена тим, що для таких мономерів $T_{\text{гран}} > 473$ К. Для полімеризації ізобутану $T_{\text{гран}} = 251$ К, тому здійснення радикальної полімеризації цього мономеру при більш високих температурах неможливе, у той же час за іонним механізмом полімеризація відбувається при $T = 213$ К.

Таким чином, термодинамічний аналіз процесів полімеризації ненасичених вуглеводнів та їх похідних дозволяє спрогнозувати умови самовільного перебігу реакцій.

2.4. Зв'язок між будовою мономеру та його здатністю до полімеризації

Реакційна здатність мономерів залежить від їх електронної будови. У свою чергу, розподіл електронної густини зв'язків у молекулах мономерів визначається їх поляризацією, поляризованістю та спряженістю.

Статична поляризація зв'язків у молекулі зумовлена наявністю в її складі різних замісників, що робить молекулу несиметричною. Поляризованість – це здатність електронної хмари зв'язку до деформації в момент реакції під впливом зовнішнього електромагнітного поля (полів сусідніх молекул). Найбільш легко деформуються π -зв'язки (тобто вони мають великий ступінь поляризованості). Поляризація та поляризованість визначають величину дипольного моменту молекули.

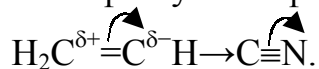
Вплив характеру замісників у молекулах мономерів на їх електронну будову і, відповідно, на здатність їх до полімеризації доцільно розглянути на вінільних сполуках типу $\text{H}_2\text{C}=\text{CHX}$.

Молекули етену та симетричних його гомологів неполярні, але здатні легко поляризуватися під впливом полярних речовин, що робить їх реакційноздатними. Напроти, в молекулі стирену, що відрізняється від етену наявністю арильного замісника, подвійний зв'язок вінільної групи є незначно поляризованим. Однак завдяки спряженню цей зв'язок входить до єдиної замкненої π -електронної спряженої системи молекули, що зумовлює низьку активність цього мономеру.

Електронодонорні замісники (в першу чергу, алкільні, наприклад $-\text{CH}_3$, $-\text{C}_2\text{H}_5$) у несиметричних молекулах вінілових сполук викликають зміщення електронної густини по карбоновому ланцюгу до Карбону метиленової групи (+I-ефект), підвищуючи густину подвійного зв'язку з незначною поляризацією молекули. Так, розподіл електронної густини в молекулі пропену наступний: $\text{H}_3\text{C} \rightarrow \text{HC}^{\delta+}=\text{C}^{\delta-}\text{H}_2$.

Тобто вплив електронодонорних замісників приводить до *підсилення подвійного зв'язку та зниження активності* мономеру.

Електроноакцепторними замісниками є карбонільна ($-\text{COH}$), нітрильна ($-\text{C}\equiv\text{N}$) та карбоксильна ($-\text{COOH}$) групи тощо. Вони знижують електронну густину подвійного зв'язку в молекулах вінільних сполук за рахунок значного $-M$ -ефекту і $-I$ -ефекту, які співпадають за направленістю. Наприклад:



Галогени відносяться до електроноакцепторних замісників із проявом $+M$ -ефекту, які за рахунок великого $-I$ -ефекту в динамічному стані поляризують та

розряджають густину подвійного зв'язку. Наприклад, розподіл електронної густини в молекулі вінілхлориду такий: $\text{H}_2\text{C}^{\delta-}=\text{C}^{\delta+}\text{H}\rightarrow\text{Cl}^{\delta-}$.

Наявність електроноакцепторних замісників приводить до *зниження міцності подвійного зв'язку в молекулах мономеру, що полегшує процеси полімеризації*.

Наявність у молекулі мономеру тільки одного замісника, незалежно від його розміру, не є перешкодою до здійснення полімеризації (наприклад, полімеризуються вінілнафталін, вінілантрацен тощо), але швидкість росту ланцюга зменшується відповідно до збільшення розміру замісника.

У дизаміщених мономерах, наприклад вініліденхлориді, наявність двох атомів Хлору біля одного атома Карбону викликає ще більше зміщення електронної густини до атомів галогенів, на що вказує велика величина дипольного моменту мономеру. Радіус таких замісників, як $-\text{F}$, $-\text{Cl}$, $-\text{Br}$, $-\text{I}$, $-\text{CH}_3$, не перевищує 2,1 Å, тому наявність при одному атомі Карбону двох таких замісників не викликає значних просторових утруднень.

Зі збільшенням розміру замісника зростають просторові утруднення, що перешкоджають зближенню молекул мономерів. Іноді розміри замісників можуть бути настільки великими, а структура новоутворень настільки стабільною, що зростання ланцюгів макромолекул стає неможливим.

Замісники з великим радіусом, наприклад фенольна група (радіус 3,1 Å), разом з іншим замісником при одному карбоновому атомі екранують подвійний зв'язок, у результаті чого радикальна ланцюгова полімеризація стає неможливою. Не полімеризується, наприклад, 1,1-дифенілетен $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}=\text{CH}_2$.

Вплив спряження подвійного зв'язку з електроноакцепторним або електронодонорним заступником на реакційну здатність мономерів характеризують величиною *термохімічного ефекту спряження*. Цю величину визначають як різницю енергій гідрування заміщеного і незаміщеного етену. Наприклад, величини термохімічних ефектів спряження подвійних зв'язків деяких мономерів (у кДж/моль) наступні: етен відповідно 0; пропен – 4,4; метилметакрилат – 10,6; стирен – 15,6; ізопрен – 30,0.

Вищезазначені теоретичні висновки певною мірою підтверджуються експериментальними даними, наведеними у табл. 2.1, де показана залежність константи швидкості реакції зростання макрорадикала та енергії активації цього процесу від будови мономеру.

Таблиця 2.1. Залежність константи швидкості (k) й енергії активації (E_a) зростання макрорадикалів від будови мономеру

Назва мономеру	Дипольний момент, D	k , л/(моль·с)	E_a , кДж/моль
Вінілхлорид	2,44	12300	15,5
Вінілацетат	1,91	3700	26,5
Метилметакрилат	1,81	734	26,7
Стирен	0,37	176	30,7

2.5. Радикальна ланцюгова полімеризація

Одним з найбільш поширених методів синтезу є радикальна ланцюгова полімеризація. Активним центром є вільний радикал з неспареним електроном, що легко реагує з ненасиченими сполуками.

Введемо позначення: M – молекула мономеру; $M\cdot$ – кінцева мономерна ланка макрорадикала з неспареним електроном (радикал); $\cdot R_{in}$ – радикал, утворений при розкладанні ініціатора, n і m – ступені полімеризації.

Процес утворення макромолекули складається з ряду елементарних стадій, схеми яких у загальному вигляді наведені в табл. 2.2.

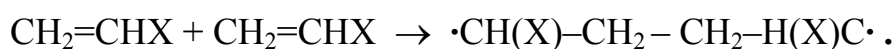
Таблиця 2.2. Елементарні стадії процесу полімеризації

Найменування стадії процесу	Схема стадії процесу
Ініціювання	$R-R \rightarrow 2 \cdot R_{in}$ $\cdot R_{in} + M \rightarrow R_{in}-M\cdot$
Зростання кінетичного ланцюга з одночасним зростанням макрорадикала	$R_{in}-M\cdot + M \rightarrow R_{in}-M-M\cdot$
Припинення зростання макрорадикала з передаванням кінетичного ланцюга	$R_{in}-M_{n-1}-M\cdot + M \rightarrow R_{in}-M_n + M\cdot$
Припинення зростання макрорадикала з обриванням кінетичного ланцюга	$R_{in}-M_{n-1}-M\cdot + \cdot M-M_{m-1}-R_{in} \rightarrow$ $\rightarrow R_{in}-M_n-M_m-R_{in}$

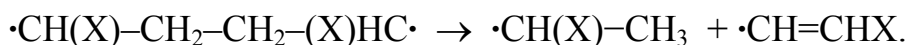
Особливості ініціювання. Первинні вільні радикали можуть утворюватися безпосередньо з молекул мономеру під впливом тепла (термічне ініціювання),

світла (фотохімічне ініціювання), в результаті опромінювання мономеру частинками з великою енергією (радіаційне ініціювання). Але найбільш ефективним є утворення первинних радикалів шляхом розкладання ініціаторів (хімічне ініціювання).

Термічне ініціювання. При нагріванні певних мономерів зіткнення їх молекул може привести до утворення бірадикалів:

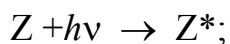


Реакція утворення бірадикалів часто обривається конкуруючим з нею процесом з'єднання бірадикалів у стійкі цикли. Іноді відбувається безпосереднє розкладання бірадикала на два радикали:



Наприклад, стирен може полімеризуватися шляхом термічного ініціювання з достатньою швидкістю. Але більшість ненасичених сполук під впливом лише температури не утворюють вільних радикалів (вінілацетат, акрилонітрил, вінілхлорид тощо).

Фотохімічне ініціювання. Ініціювання світлом більш ефективне, ніж термічне ініціювання. Інтенсивність ініціювання зростає, якщо довжина хвилі світла відповідає спектру поглинання світла для даного мономеру. Якщо мономер не поглинає світла у спектрі, що використовується за даних умов, то для отримання радикалів до нього необхідно додати *фотосенсибілізатор* – сполуку, яка передає енергію збудження молекулам мономеру:

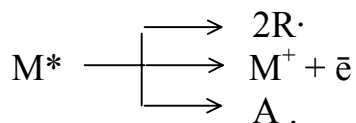


де Z – фотосенсибілізатор; Z^* – фотосенсибілізатор у збудженому стані; M^* – молекула мономеру в збудженому стані.

Як сенсибілізатори зазвичай використовують сполуки з розвиненою системою спряження π -електронів, наприклад бензофенон $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_5$.

При поглинанні енергії світла молекула переходить у збуджений стан. Збуджені молекули в залежності від їх будови та умов проведення процесу мо-

жуть розкладатися на радикали, іони або рекомбінувати з утворенням більш стійких речовин за схемою



Розкладання збудженої молекули на радикали потребує певних невеликих витрат енергії, тому при "помірному" опромінюванні відбувається радикально-ланцюгова полімеризація. За низьких температур (близьких до 0 °С) привалює розкладання на іони і полімеризація відбувається за іонно-ланцюговим механізмом.

Полімеризація з фотохімічним ініціюванням має властивість продовжуватися деякий час після усунення джерела випромінювання з поступовим зниженням швидкості процесу (т. зв. темновий період, або пост-ефект). Це пояснюється малою рухливістю радикалів у в'язкому середовищі (розчин полімеру в мономері), що приводить до зменшення швидкості реакції обривання та зростання періоду існування радикалів.

Радіаційне ініціювання. При опромінюванні мономеру α -, β - та рентгенівськими променями, швидкими електронами й іншими елементарними частинками відбувається інтенсивне утворення активних центрів, які ініціюють полімеризацію. Під дією випромінювань молекули мономеру іонізуються, перетворюючись на карбокатиони або переходять у збуджений стан з подальшим розщепленням на радикали.

Енергія активації цього процесу незначна, тому він відбувається при низьких температурах. Швидкість реакції ініціювання пропорційна квадратному кореню з інтенсивності випромінювання.

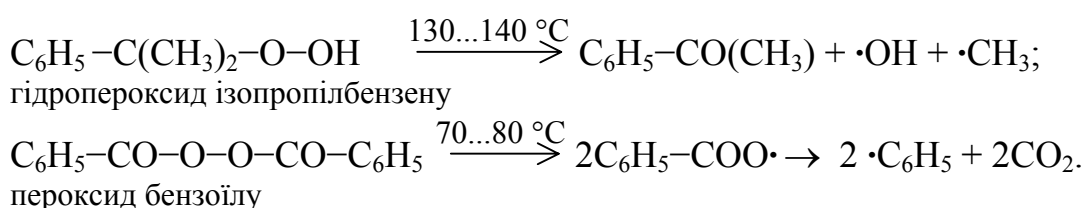
За допомогою радіаційного ініціювання можна проводити полімеризацію алкенів із замісниками, які симетрично розміщені відносно подвійного зв'язку, а також твердофазну полімеризацію.

Хімічне ініціювання. Хімічне ініціювання здійснюється радикалами, що утворюються при гомолітичному розкладанні ініціаторів – сполук зі слабкими ковалентними зв'язками, які спеціально додаються у систему. Розкладання молекул ініціатора на вільні радикали потребує значно менших витрат енергії, ніж

утворення вільного радикала при безпосередньому активуванні молекули мономеру.

Швидкість розкладання ініціатора значно нижче від швидкості взаємодії новоутворених радикалів з молекулами мономеру, тому швидкість сумарного процесу залежить від швидкості розкладання ініціатора.

Як ініціатори використовують пероксидні, гідропероксидні, азо-, та діазосполуки. Для пероксидних та гідропероксидних сполук первинний акт руйнування полягає у розриванні зв'язку $-O-O-$, що відбувається з різними швидкостями в залежності від структури замісників та температури:



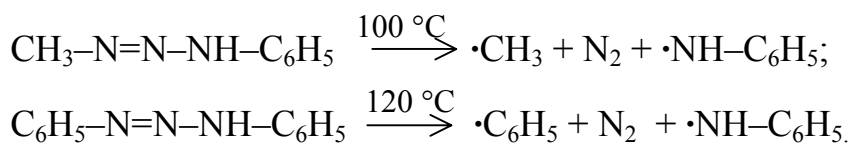
Таким чином, молекула полімеру, що буде отримана в результаті полімеризації, ініційована, наприклад, пероксидом бензоїлу як початкову ланку містить фенільний або бензоатний радикал.

Енергію активації розщеплення пероксидів можна значно зменшити, якщо використовувати каталізатори – промотори, що вступають до окисно-відновних реакцій з ініціатором. До промоторів відносяться солі металів змінної валентності, наприклад реактив Фентона:

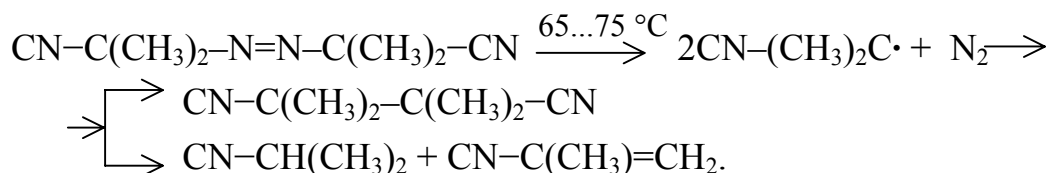


Якщо до цієї системи ввести відновник, наприклад аскорбінову кислоту, то можна знов отримати Fe^{2+} . Таким чином, цикл розкладання ініціатора повторюється до розпаданню всього ініціатора. У неводних середовищах як відновники використовують третинні аміни (наприклад, диметиланілін).

Із азосполук як ініціатори використовують метилфенілтриазін або діазоамінобензен, що розкладаються на радикали за рівняннями



Радикали, що утворюються при розкладанні ініціаторів, можуть знову з'єднуватися. Це відбувається головним чином у той період, коли вони ще не встигли розійтись і знаходяться у "комірці", яка утворена молекулами мономеру та розчинника, що оточують їх:



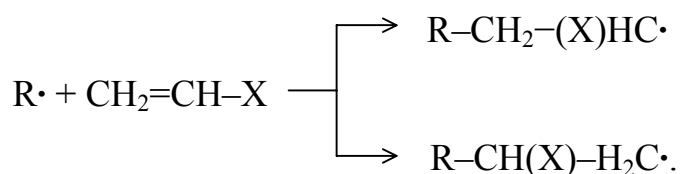
Такий ефект називається "ефектом комірки", або первинною рекомбінацією.

Відношення кількості радикалів, що ініціюють полімеризацію, до загальної кількості радикалів, які утворилися в процесі розкладання ініціатора, називається *ефективністю ініціювання* і позначається f . Ця характеристика залежить від природи мономеру, температури та в'язкості середовища, концентрації ініціатора. У загальному вигляді

$$f = \frac{v_{\text{ін}}}{v_{\text{рад}}} = \frac{k_{\text{ін}}[\text{A}]}{k_{\text{рад}}[\text{A}]} = \frac{k_{\text{ін}}}{k_{\text{рад}}}, \quad (2.2)$$

де $v_{\text{ін}}$ і $v_{\text{рад}}$ – швидкості ініціювання та розкладання ініціатора на радикали; $k_{\text{ін}}$ і $k_{\text{рад}}$ – константи швидкості ініціювання і розкладання ініціатора на радикали; $[\text{A}]$ – концентрація ініціатора.

Стадія зростання ланцюга. Приєднання первинного вільного радикала до молекули мономеру може відбуватися двома шляхами згідно із схемою:



Первинні радикали приєднуються до молекул мономеру з утворенням енергетично більш вигідних структур – стабільних радикалів. Відомо, що замісник біля карбонового атома з неспареним електроном стабілізує новоутворений радикал більше, ніж атом Гідрогену, тому з двох напрямків найчастіше реалізується перший.

Особливості реакції зростання в залежності від природи мономерів та інших факторів. У багатьох випадках процес полімеризації супроводжується

суттєвим підвищенням в'язкості системи. Коли вона збільшується на 4...5 порядки, що відповідає 15...20 % перетворень, швидкість полімеризації багатьох мономерів теж самовільно збільшується. Таке явище отримало назву *гель-ефекту*. Природу гелі-ефекту пояснюють тим, що у високо-в'язких середовищах помітно зменшується рухливість макрорадикалів, тоді як рухливість молекул мономеру змінюється мало. У результаті зменшується частота зіткнення макрорадикалів між собою та швидкість бімолекулярного обривання. Таким чином зростають середній період існування та стаціонарна концентрація радикалів, а також зростають загальна швидкість і ступінь полімеризації. Після склування системи (перехід у склоподібний агрегатний стан) на завершальній стадії (80...95 % перетворень) стрибкоподібно зменшується рухливість мономеру і реакція зупиняється. Такий процес називається *аутогальмуванням*. Для завершення полімеризації необхідно підвищити температуру, для того, щоб мономер став рухливим.

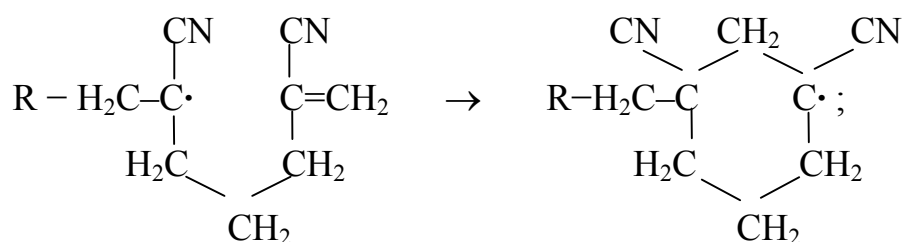
Полімеризація мономерів із декількома ізольованими подвійними зв'язками може супроводжуватись одночасною циклізацією ланок. Це явище спостерігається, коли кількість атомів Карбону між подвійними зв'язками в мономері або димері відповідає кількості атомів у стійкому циклі.

Полімеризація, що супроводжується циклізацією, називається *циклічною*. Циклічна полімеризація характерна, наприклад, для мономерів з подвійними зв'язками, що знаходяться у положенні 1,5.

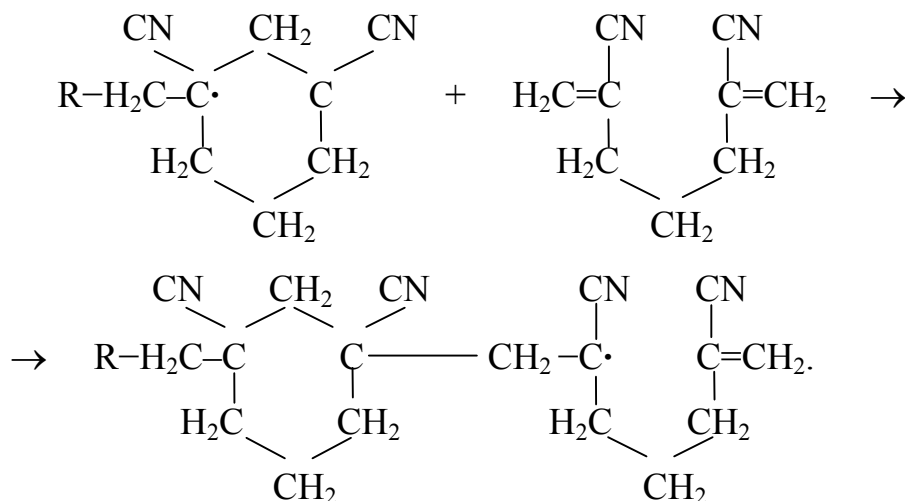
Розглянемо полімеризацію 2,5-динітрил-1,5-гептадієну



Зростання макрорадикала здійснюється чергуванням акту циклізації з участю подвійного зв'язку в кінцевій ланці радикала (внутрішньомолекулярна або інтрамолекулярна полімеризація) та акту приєднання до циклорадикала нової молекули мономеру (міжмолекулярна або інтермолекулярна полімеризація):



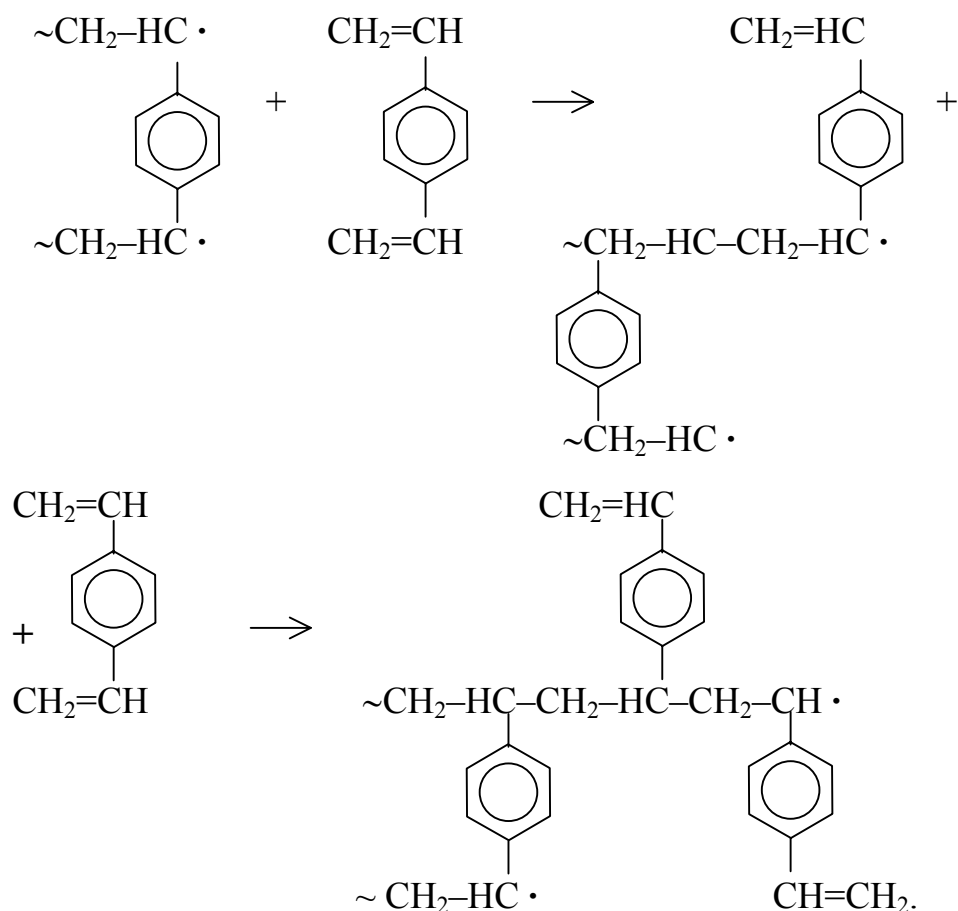
внутрішньомолекулярна полімеризація



міжмолекулярна полімеризація

У випадках, коли подвійні зв'язки в мономерах розміщені так, що при їх розкриванні виникнення стійких циклічних ланок малоймовірно, обидва подвійних зв'язки мономера беруть участь у зростанні макрорадикалів незалежно один від одного. Особливість полімеризації таких мономерів полягає в тому, що макромолекула зростає у вигляді розгалуженого полірадикала, в якому приєднання кожної нової молекули мономера створює нове відгалуження з неспареним електроном у кінцевій групі.

Оскільки зростання полірадикала приводить до утворення густо-сітчастого (тривимірного) полімеру, цей процес отримав назву *тривимірної* полімеризації. Наприклад, полімеризація п-дивінілбензену:



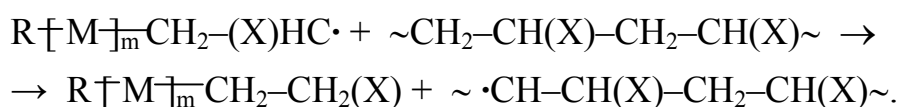
Для такої реакції характерний ярко виражений гель-ефект, що проявляється при досягненні 10...30 % перетворень. Швидке підвищення в'язкості викликає аутогальмування, хоча більша кількість кратних зв'язків ще не брала участі в реакції полімеризації.

Тривимірна полімеризація супроводжується процесом конкуруючої з нею реакції внутрішньомолекулярної циклізації. У цьому випадку в полімерній сітці з'являються зв'язки між ланками, що мають структуру радикала в полірадикалі, та ланками, в яких ще не використані всі подвійні зв'язки. Чим більше гнучкість полірадикала, тим більше ймовірність процесу внутрішньомолекулярної циклізації. Тобто утворюються сітки з т. зв. мікрогелевою ("поп-корновою") структурою. Чим більше відстань між подвійними зв'язками і менше гнучкість макрорадикала, тим імовірніше реакція полімеризації (утворюється полімер більш регулярної сітчастої структури).

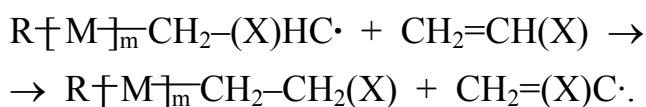
Стадія припинення зростання ланцюга. Передавання кінетичного ланцюга полягає у перенесенні неспареного електрона від зростаючого макрора-

дикала на іншу частинку системи (молекулу мономеру, полімеру, розчинника, спеціальні домішки тощо), яка стає радикалом і розпочинає зростання нового кінетичного ланцюга.

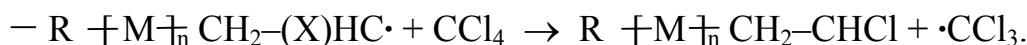
При передаванні ланцюга через макромолекулу остання втрачає рухливий атом (Гідрогену, галогену тощо) при зіткненні зі зростаючим макрорадикалом. У середній ланці макромолекули утворюється відгалуження. На початковій стадії, коли концентрація полімеру невелика, передавання ланцюга на полімер – явище виняткове. Але із зростанням ступеня конверсії такий процес усе більш імовірний і одна макромолекула може декілька разів брати участь у реакції передавання ланцюга, набуваючи нові бокові відгалуження:



Передавання ланцюга на мономер викликає зниження середньої молекулярної маси полімеру. У результаті цієї реакції утворюються радикали, які не мають залишків ініціатора, але в макромолекулах можуть виникати кінцеві ланки з подвійними зв'язками:



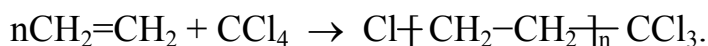
Молекули ініціатора також можуть брати участь у реакціях передавання ланцюга. Якщо полімеризація відбувається у розчині, то молекули розчинника, які містять рухливі атоми або групи атомів, легко вступають у реакції передавання ланцюга. До таких розчинників відносяться різні хлор- та бромпохідні вуглеводні, ароматичні сполуки, феноли тощо:



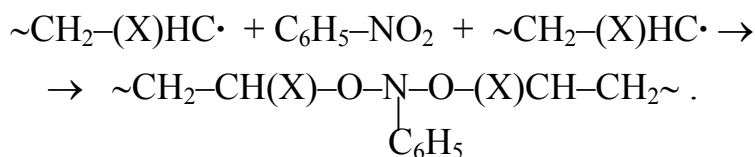
За присутності речовин, які мають рухливі атоми, середня молекулярна маса полімеру зменшується, тому що ступінь полімеризації прямо пропорційний швидкості передавання ланцюга. Змінюючи кількість і тип речовини-агента передавання ланцюга, можна регулювати середню молекулярну масу полімеру. Речовини, які легко вступають у реакцію передавання ланцюга, але помітно не зменшують швидкість полімеризації, називаються *регуляторами молекулярної маси*. Найчастіше з цією метою використовують меркаптани, на-

приклад трет-додецилмеркаптан $C_{12}H_{25}SH$, у присутності якого середня молекулярна маса полімерів зменшується пропорційно концентрації регулятора.

Шляхом підбору розчинника та умов процесу (T , P , концентрація мономеру) можна значно підвищити швидкість передавання ланцюга та отримати низькомолекулярні полімери, в кінцевих ланках яких будуть міститися продукти розкладання молекул розчинника. Утворені кінцеві ланки заміщують (перетворюють) на необхідні. Такий метод синтезу нових сполук називається *теломеризацією* (телос – кінець). Реакцію проводять у присутності сполук (телогенів), які характеризуються високою швидкістю передавання ланцюга. Під дією ініціатора телогени, наприклад CCl_4 , розкладаються з утворенням радикала $\cdot CCl_3$, який може приєднувати молекули ненасиченого мономеру, утворюючи лінійний ланцюг ($n = 2-15$). Далі, при надлишку телогену, відбувається передавання на телоген. Отримують суміш порівняно невеликих макромолекул. Гідролізом кінцевих груп $-CCl_3$ можна перетворити теломіри, наприклад, у карбонові кислоти з лінійними ланцюгами, які використовують для синтезу ароматизуючих речовин. Наприклад, теломеризація етену в загальному вигляді така:



Для запобігання самовільній полімеризації мономерів у процесі їх зберігання використовують *інгібітори полімеризації*, які є речовинами, що легко вступають у реакції передавання ланцюга з вільними радикалами, але на відміну від телогенів радикали інгібіторів дуже стійкі й можуть брати участь лише у реакціях диспропорціювання або рекомбінації (тобто в реакціях обривання ланцюга). Деякі інгібітори повністю припиняють реакцію полімеризації, беручи участь у реакції передавання з початковими радикалами в момент їх утворення. У присутності такого інгібітору має місце довгий індукційний період, під час якого полімеризація не відбувається. Тривалість індукційного періоду пропорційна концентрації інгібітору. Інгібіторами полімеризації служать феноли, ароматичні аміни, ароматичні нітросполуки, а також кисень та сірка:



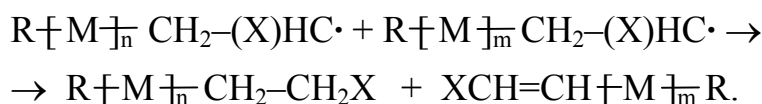
Обривання кінетичного ланцюга – це процес, що приводить до насичення валентності кінцевої ланки макрорадикала й не супроводжується утворенням нових радикалів.

У багатьох випадках обривання відбувається в результаті з'єднання двох макрорадикалів між собою. Унаслідок цієї реакції виникає макромолекула, на обох кінцях якої знаходяться частинки ініціатора:



Такий процес називається *рекомбінацією* макрорадикалів.

При взаємодії двох макрорадикалів може відбуватись і відщеплення атома Гідрогену або галогену від кінцевої ланки одного макрорадикала і перехід їх до іншого з насичуванням вільної валентності. У цьому випадку при обриванні ланцюга утворюються дві макромолекули, причому одна має у кінцевій ланці ненасичений зв'язок. Ці макромолекули містять залишки ініціатора тільки на одному кінці:



Такий процес обривання називається *диспропорціюванням* макрорадикалів. Обривання кінетичного ланцюга може відбуватися в результаті приєднання до макрорадикала продуктів розпадання ініціатора (обривання на ініціаторі) або інгібітору (обривання на інгібіторі).

Кінетика радикальної ланцюгової полімеризації. Швидкість радикальної полімеризації як ланцюгового процесу визначається швидкостями елементарних актів: ініціювання, зростання та припинення зростання (обривання або передавання) ланцюга.

Швидкість ініціювання, тобто швидкість утворення первинних вільних радикалів, згідно з (2.2) виражається рівнянням

$$v_{\text{ін}} = f k_{\text{рад}} [A], \quad (2.3)$$

де f – ефективність ініціювання; $k_{\text{рад}}$ – константа швидкості реакції утворення початкових радикалів, наприклад, при розкладанні ініціатора; $[A]$ – концентрація ініціатора.

Швидкість реакції зростання макрорадикалів (v_p) пропорційна концентрації мономеру та вільних радикалів:

$$v_p = k_p [R\cdot] [M], \quad (2.4)$$

де k_p – константа швидкості реакції зростання макрорадикалів (швидкість полімеризації).

Швидкість обривання ланцюга визначається швидкістю зникнення макрорадикалів, які перетворюються на макромолекули полімеру шляхом рекомбінації або диспропорціювання:

$$v_{об} = (k_{об. p} + k_{об. д}) [R\cdot]^2, \quad (2.5)$$

де $k_{об. p}$ та $k_{об. д}$ – відповідно константи швидкості реакції обривання рекомбінацією та диспропорціюванням; $[R\cdot]$ – концентрація вільних радикалів.

В умовах стаціонарного перебігу процесу швидкості утворення та зникнення радикалів дорівнюють одна одній, тобто $v_{ін} = v_{об}$.

Якщо $v_{ін} > v_{об}$, то концентрація вільних радикалів зростає, а разом з нею і швидкість обривання. Якщо $v_{об} > v_{ін}$, то концентрація вільних радикалів зменшиться, а тоді, відповідно, зменшиться швидкість зникнення радикалів. Отже

$$(k_{об. p} + k_{об. д}) [R\cdot]^2 = f k_{рад} [A]. \quad (2.6)$$

Звідки концентрація макрорадикалів визначається за рівнянням:

$$[R\cdot] = \sqrt{\frac{f k_{рад} [A]}{k_{об}}} \quad (2.7)$$

Оскільки мономер витрачається тільки у реакції зростання макрорадикалів, приймаємо, що швидкість реакції зростання макрорадикала дорівнює загальній швидкості полімеризації ($v_{пол}$):

$$v_{рад} = v_{пол}. \quad (2.8)$$

Тому на підставі рівнянь (2.4), (2.7) та (2.8) отримуємо *основне кінетичне рівняння радикальної полімеризації*:

$$v_{пол} = k_p \sqrt{\frac{f k_{рад} [A]}{k_{об}}} \cdot [M]. \quad (2.9)$$

Із рівняння (2.9) видно, що швидкість полімеризації пропорційна кореню квадратному з концентрації ініціатора (правило квадратного кореня). Константа швидкості передавання ланцюга не входить до рівняння сумарної швидкості, тобто реакція передавання ланцюга не впливає на швидкість процесу. Ці закономірності підтверджені експериментально для більшості мономерів до глибини перетворення мономеру на 20...30 %.

Ступінь полімеризації полімеру $p(n)$, що утворюється, дорівнює відношенню швидкості реакції зростання макрорадикала (v_p) до суми швидкостей реакцій, які припиняють зростання макрорадикалів:

$$p = \frac{v_p}{v_{об} + v_{п.м}} = \frac{k_p[M][R\cdot]}{k_{об}[R\cdot]^2 + k_{п.м}[M][R\cdot]} = \frac{k_p[M]}{k_{об}[R\cdot] + k_{п.м}[M]}, \quad (2.10)$$

де $v_{п.м}$ – швидкість передавання ланцюга на мономер; $v_{об}$ – швидкість обривання ланцюга; $k_{п.м}$ – константа швидкості передавання ланцюга на мономер.

Якщо полімеризація не супроводжується передаванням ланцюга на мономер, то ступінь полімеризації можна визначити за рівнянням

$$p = k_p [M] / k_{об} [R\cdot]. \quad (2.11)$$

2.6. Радикальна кополімеризація

Кополімеризацією називається сумісна полімеризація двох або більше мономерів різної природи. Вона широко використовується на практиці, оскільки це найбільш ефективний спосіб модифікації властивостей полімерів. Наприклад, кополімеризацією бутадієну та акрілонітрилу отримують каучук, який здатний не розчинятися і не набрякати у бензині (маслобензостійкість), а також зберігати при цьому еластичність.

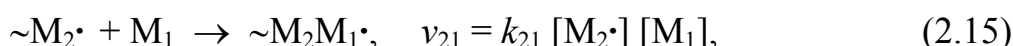
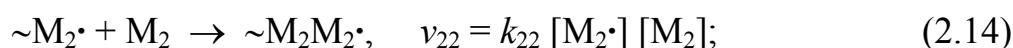
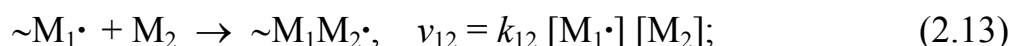
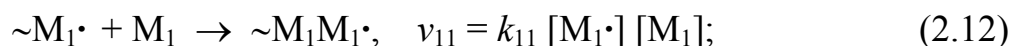
Розглянемо двокомпонентну або бінарну кополімеризацію.

Як правило, склад кополімеру не співпадає зі складом вихідної суміші. Зміна складу кополімеру в процесі полімеризації виражається диференціальним рівнянням, яке можна вивести на підставі наступних припущень:

порядок приєднання нових ланок до макрорадикала не залежить від кількості та будови ланок, що приєдналися раніше, і визначається тільки природою останньої ланки, яка має неспарений електрон;

ініціювання мономерів M_1 та M_2 відбувається окремо, при цьому утворюються активні ланцюги двох типів: $-M_1\cdot$ та $-M_2\cdot$;

можливий перебіг чотирьох типів реакцій зростання ланцюга при взаємодії мономерів M_1 і M_2 із зростаючими активними ланцюгами $\sim M_1\cdot$ й $\sim M_2\cdot$ зі швидкостями v_{11} , v_{12} , v_{22} та v_{21} :



де $[M_1\cdot]$ і $[M_2\cdot]$ – концентрації активних зростаючих ланцюгів (радикалів), що закінчуються ланками M_1 і M_2 .

Виведемо рівняння, що зв'язує вихідні концентрації мономерів із вмістом мономерних ланок у зростаючих радикалах кополімерів.

Мономер M_1 витрачається в реакціях (2.12) та (2.15), M_2 – у реакціях (2.13) і (2.14):

$$v_{11} + v_{21} = -d[M_1]/d\tau = k_{11} [M_1\cdot] [M_1] + k_{21} [M_2\cdot] [M_1]; \quad (2.16)$$

$$v_{12} + v_{22} = -d[M_2]/d\tau = k_{22} [M_2\cdot] [M_2] + k_{12} [M_1\cdot] [M_2], \quad (2.17)$$

де $-d[M_1]/d\tau$ та $-d[M_2]/d\tau$ – швидкості витрачання (зникнення) мономерів M_1 і M_2 .

Поділивши рівняння (2.16) на (2.17), маємо співвідношення вмісту мономерних ланок у кополімері, який утворюється:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{k_{11}[M_1\cdot][M_1] + k_{21}[M_2\cdot][M_1]}{k_{22}[M_2\cdot][M_2] + k_{12}[M_1\cdot][M_2]}. \quad (2.18)$$

У процесі кополімеризації встановлюються стаціонарні концентрації активних ланцюгів кожного типу. Умовою цього виду стаціонарності є $v_{12} = v_{21}$ (швидкості перехресного росту однакові):

$$k_{12} [M_1\cdot] [M_2] = k_{21} [M_2\cdot] [M_1], \quad \text{тоді} \\ [M_1\cdot] = \frac{k_{21}}{k_{12}} \frac{[M_1]}{[M_2]} [M_2\cdot]. \quad (2.19)$$

Підставляємо (2.19) у (2.18), помножуємо чисельник та знаменник на $k_{12} \cdot k_{21}$ і після спрощення маємо

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \frac{r_1[M_1] + [M_2]}{r_2[M_2] + [M_1]}, \quad (2.20)$$

де $r_1 = k_{11}/k_{12}$ та $r_2 = k_{22}/k_{21}$ – константи кополімеризації, які характеризують відносну реакційну активність мономерів і дорівнюють відношенню констант швидкостей приєднання до радикалів зростання "свого" або "чужого" мономерів.

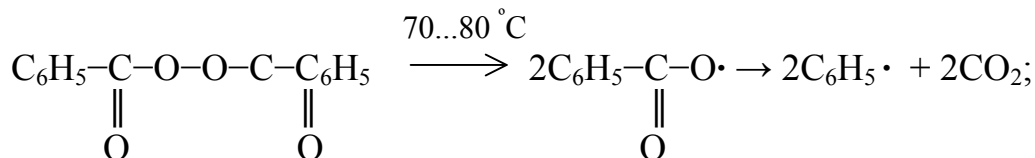
Рівняння (2.20) називається *диференціальним рівнянням складу кополімеру Майо–Льюїса*. Воно характеризує склад кополімеру в залежності від складу вихідної суміші мономерів та їх відносної реакційної активності.

Приклад. Написати схеми елементарних стадій процесу полімеризації метилметакрилату при ініціюванні його пероксидом бензоїлу з обриванням ланцюга рекомбінацією.

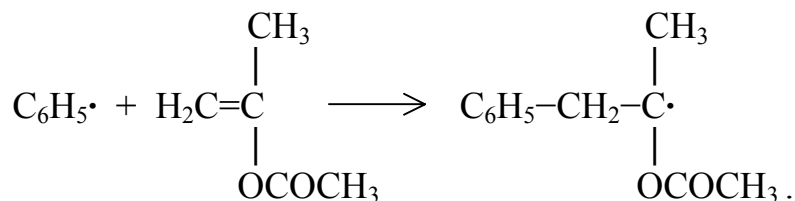
Розв'язання

1. Стадія ініціювання:

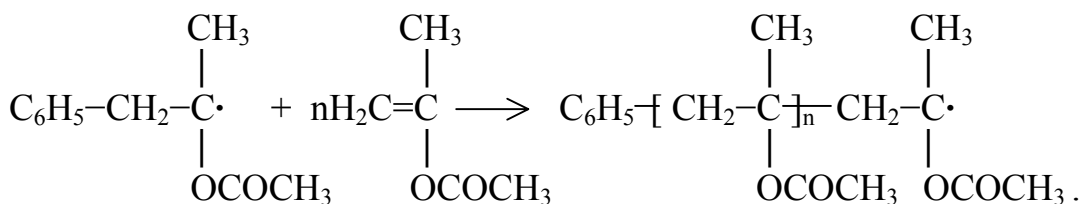
а) розпадання ініціатора на радикали:



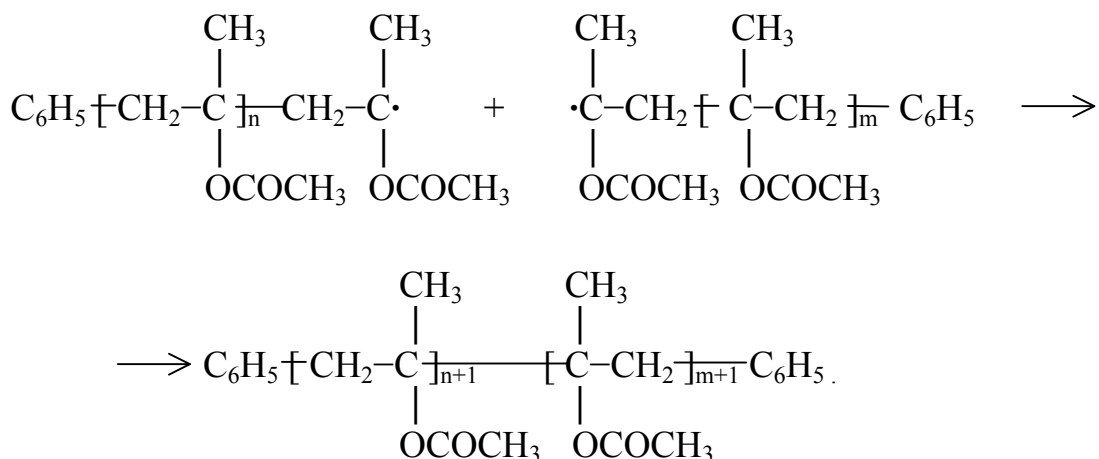
б) зародження ланцюга:



2. Зростання ланцюга:



3. Обривання ланцюга рекомбінацією:



2.7. Особливості іонної полімеризації

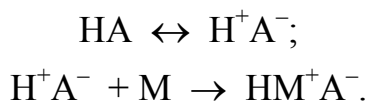
Процеси іонної полімеризації перебігають за механізмом ланцюгових нерозгалужених реакцій аналогічно радикально-ланцюговій полімеризації, але зростаючий ланцюг є катіоном або аніоном.

Як мономери використовують незаміщені олефіни або олефіни з полярними замісниками; ненасичені сполуки з гетероатомами, наприклад: альдегіди, кетони, нітрили, ізоціанати, ціанаміди.

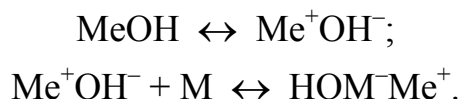
При іонній полімеризації активним центром є карбійон – атом Карбону, що несе позитивний (карбокатион) або негативний (карбаніон) заряд. Карбійон відрізняється від неорганічних іонів делокалізацією заряду по всім атомам, які входять до його складу. Ступінь делокалізації визначається структурою карбійону. У карбокатионів він зростає в присутності електронодонорних замісників. Чим вище ступінь делокалізації заряду, тим нижче електропозитивність карбокатиону і вище його стійкість. Так, стійкість карбокатиону $^+\text{C}(\text{CH}_3)_3$ вища за стійкість метильного карбокатиону $^+\text{CH}_3$, а реакційна здатність, навпаки, вища для незаміщеного карбокатиону.

Активні центри утворюються під впливом каталізаторів іонної полімеризації, які, реагуючи з молекулою мономеру, переводять її в стан іона з подальшим розвитком ланцюгового процесу.

У випадках протоновмісних каталізаторів енергетично вигідніше приєднання протона до мономеру і перетворення його в початковий комплекс із позитивним зарядом на мономері:



Для каталізаторів у вигляді іонізованої основи більш імовірно приєднання за гідроксильною групою з виникненням негативного заряду на мономері:



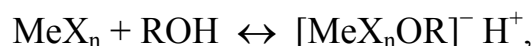
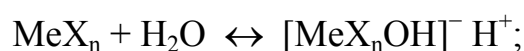
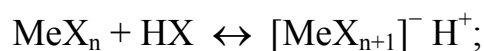
У залежності від полярності середовища каталітичний комплекс може існувати в розчині у зв'язаному стані (у вигляді іонної пари) або в дисоційованому стані (у вигляді окремих іонів). Із підвищенням полярності середовища рівновага зміщується в бік дисоціації.

До іонного типу полімеризації відносяться також реакції зростання ланцюга, які відбуваються шляхом координації мономеру на поверхні каталізатора. Тверда поверхня каталізатора в цьому випадку відіграє роль матриці, яка постійно створює полімерний ланцюг з певним, просторово впорядкованим розташуванням складових ланок.

Іонна полімеризація забезпечує отримання полімерів з більш регулярною структурою, а отже і з кращим комплексом властивостей, але технологічне оформлення процесів іонної полімеризації значно складніше, дорожче. Тому найчастіше використовують радикально-ланцюговий процес.

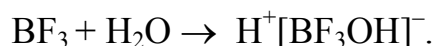
Елементарні реакції катіонної полімеризації. До мономерів катіонної полімеризації відносять сполуки, що містять ненасичені зв'язки (>C=C< , >C=O) або гетероцикли. Серед вінілових мономерів це сполуки з електронодонорними замісниками, що стабілізують карбокатион (прості вінілові ефіри, ізобутілен, стирен та його похідні тощо).

Ініціювання. Типовими каталізаторами катіонної полімеризації виступають електроноакцепторні сполуки: протоновмісні кислоти (CF_3COOH , HClO_4 , H_3PO_4 , HI тощо) або апротонні кислоти (кислоти Льюїса) – AlCl_3 , BF_3 , SnCl_4 , TiCl_4 , які утворюють протоновмісні кислоти в присутності співкаталізаторів (різних протоновмісних речовин: води, спиртів, кислот) і таким чином теж стають донорами протона. Взаємодію каталізатора з співкаталізатором можна відобразити однією з наведених схем:



де X – галоген.

Наприклад, на першій стадії процесу полімеризації 1,1-диметилетену відбувається утворення комплексної сполуки каталізатора із співкаталізатором:

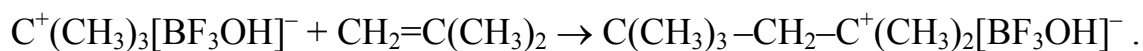


Далі приєднується молекула мономеру, при цьому на кінцевому атомі Карбону регенерується позитивний заряд:



Приєднання катіона до мономеру відбувається за місцем максимальної електронної густини в молекулі. Наприклад, протон приєднується до найбільш гідрогенізованого атома (правило Марковнікова).

Зростання ланцюга. Іон, який утворюється на першій стадії, реагує з наступною молекулою мономеру:

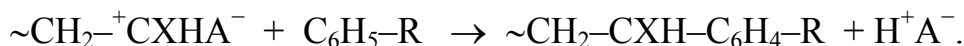


Індукційний ефект (–I-ефект) двох метиленових груп стабілізує утворений карбокатион. Таким чином, на кінці зростаючого ланцюга завжди знаходиться карбокатион із протиіоном. Завдяки поляризації (орієнтації) молекули мономеру забезпечується приєднання ланок за типом "голова до хвоста", тому що інший тип приєднання неможливий.

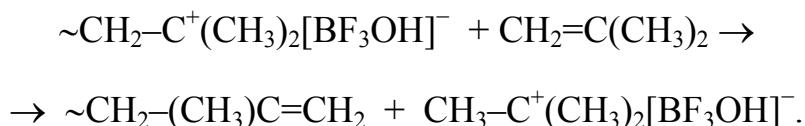
Зростання макрокатионів, як і радикалів, може супроводжуватися внутрішньомолекулярною циклізацією. Кількість циклічних ланок може досягати 60 %. Якщо мономер – циклічна сполука, то отриманий полімер легко розкладається на циклоолігомери та циклополімери.

Припинення зростання макрокатионів. Зростання макрокатиона припиняється переважно внаслідок передавання кінетичного ланцюга. Особливо активну роль у передаванні ланцюга з регенерацією каталітичного комплексу віді-

грають ароматичні розчинники. Каталітичний комплекс ініціює зростання нового макрокатіона:

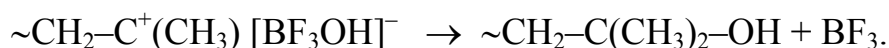


Припинення зростання макрокатіона може відбуватися і в результаті передавання ланцюга на мономер:



Реакція передавання ланцюга на мономер не впливає на швидкість полімеризації, але сприяє регулюванню довжини полімерної молекули.

Якщо в системі відсутні домішки, то можливе передавання ланцюга на протиіон з регенерацією каталітичного комплексу:



Цей процес характерний для полімеризації у низькополярних середовищах.

У високополярних середовищах і в умовах, що запобігають відриванню протона від молекули розчинника або полімеру, зростання макрокатіона припиняється тільки тоді, коли весь мономер вступить у реакцію. Але активний центр на кінцевій ланці залишається, тобто утворюється т. зв. живий полімер. При додаванні нової порції мономеру реакція зростання ланцюга продовжується з тією ж швидкістю.

Кінетичний аналіз катіонної полімеризації. Загальна швидкість катіонної полімеризації визначається швидкостями елементарних стадій, якими є

швидкість процесу ініціювання $v_{\text{ін}} = k_{\text{ін}}[\text{HA}][\text{M}]$, де HA – каталізатор; M – мономер; HM_n^+ – макрокатіон;

швидкість реакції зростання ланцюга $v_p = k_p[\text{HM}_n^+][\text{M}]$;

швидкість реакцій обривання ланцюга $v_{\text{об}} = k_{\text{об}}[\text{HM}_n^+]$;

швидкість передавання ланцюга на мономер $v_{\text{пер}} = k_{\text{пер}}[\text{HM}_n^+][\text{M}]$.

У стаціонарному періоді катіонної полімеризації, як і у вільно-радикальній полімеризації, швидкості стадій виникнення радикалів та їх зникнення дорівнюють одна одній, тобто $v_{\text{ін}} = v_{\text{об}}$. Звідки

$$k_{\text{ін}} [\text{HA}][\text{M}] = k_{\text{об}}[\text{HM}_n^+]; \quad (2.21)$$

$$[\text{HM}_n^+] = k_{\text{ін}}[\text{HA}][\text{M}]/k_{\text{об}}; \quad (2.22)$$

$$v_p = k_p k_{\text{ін}}[\text{HA}][\text{M}]^2/k_{\text{об}}. \quad (2.23)$$

Рівняння (2.23) є кінетичним рівнянням іонної полімеризації. Таким чином, за концентрацією каталізатора швидкість реакції зростання має перший порядок.

Для оцінки ступеня полімеризації (n) за катіонним механізмом необхідно враховувати швидкість реакції передавання ланцюга, тому

$$n = \frac{v_p}{v_{\text{об}} + v_{\text{пер}}} = \frac{k_p[\text{HM}_n^+][\text{M}]}{k_{\text{об}}[\text{HM}_n^+] + k_{\text{пер}}[\text{HM}_n^+][\text{M}]} = \frac{k_p[\text{M}]}{k_{\text{об}} + k_{\text{пер}}[\text{M}]}; \quad (2.24)$$

$$\frac{1}{n} = \frac{k_{\text{пер}}}{k_p} + \frac{k_{\text{об}}}{k_p[\text{M}]}. \quad (2.25)$$

Звідси можна оцінити відносний внесок стадії обривання та передавання. Якщо швидкість реакції передавання ланцюга значно більша за швидкості реакції обривання ($k_{\text{пер}} \gg k_{\text{об}}$), то молекулярна маса практично не залежить від концентрації мономеру. Якщо $k_{\text{пер}} \ll k_{\text{об}}$, то молекулярна маса полімеру пропорційна концентрації мономеру.

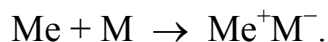
Аніонна полімеризація. Методом аніонно-ланцюгової полімеризації отримують полімери на основі етену та його похідних типу $\text{CH}_2=\text{CHX}$ або $\text{CH}_2=\text{CX}_2$ (де X – електроноакцепторний замісник, що знижує електронну густину подвійного зв'язку), дієнів, карбонільних похідних, циклічних сполук.

Каталізаторами цього процесу можуть бути лужні метали, алкіли та амідні металів I та II груп періодичної системи (MeNH_2), оксиди металів, біметалічні комплекси, які утворюються при взаємодії металоорганічних сполук алюмінію з галогенідами металів, а також іонізуюче випромінювання.

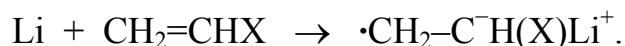
Ініціювання. У залежності від умов ініціювання початковий іон може виникати в результаті:

- перенесення електрона з каталізатора на мономер;
- приєднання мономеру до металоорганічної сполуки;
- приєднання аніона до молекули мономеру.

Перший тип ініціювання зазвичай спостерігається при взаємодії мономеру з лужними металами:

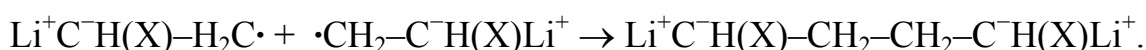


За присутності лужного металу можливий перебіг процесу полімеризації двома шляхами. У першому випадку утворюється іон-радикал:

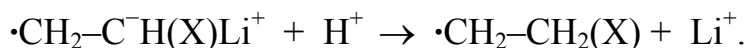


Зростання ланцюга у цьому випадку може відбуватися за іонним або радикально-ланцюговим механізмом. Оскільки енергія активації в іонних процесах нижче, ніж у радикально-ланцюгових, то за низьких температур буде відбуватися іонна, а за підвищених радикально-ланцюгова полімеризація.

При іонній полімеризації відбувається рекомбінація радикалів з утворенням димеру у вигляді бііона, який може зростати в обидва кінці:

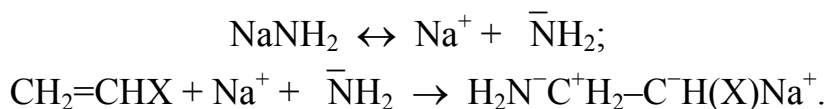


За присутності сполук кислотного характеру та розчинників, що містять рухливий атом Гідрогену, зростання макрорадикала відбувається переважно за радикально-ланцюговим механізмом. Часто у присутності лужних металів одночасно відбувається іонний та радикально-ланцюговий процеси:



Другий тип ініціювання характерний для дієнів. Лужні метали утворюють з дієнами початковий бііон $\text{Na}^+\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CR}-\text{C}^-\text{H}_2\text{Na}^+$, до якого приєднуються молекули мономеру. Приєднання ланок може відбуватись у положеннях 1,4; 1,2 або 3,4.

Третій тип ініціювання спостерігається в присутності, наприклад, амідів металів I або II груп. Ініціювання відбувається таким чином:



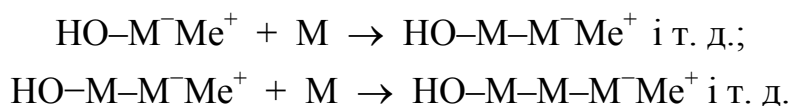
Утворений комплекс може ініціювати полімеризацію за катіонним (приєднання іона Na^+) або аніонним (приєднання $\bar{\text{N}}\text{H}_2$) механізмом. Напрямок реакції визначається природою замісника в мономері. Якщо замісник електронодонор-

ний, то реакція відбувається за катіонним механізмом, якщо електроноакцепторний – за аніонним.

З оксидів металів найбільш поширений каталізатор – хром(III) оксид. Іноді для підвищення каталітичної активності до нього додають оксиди лужно-земельних металів, заліза, кобальту, вольфраму. Оксидні каталізatori наносять на поверхню силікагелю, алюмосилікату. Активний центр – іони хрому. У присутності навіть невеликих домішок кисню або води змінюється валентність хрому і полімеризація гальмується.

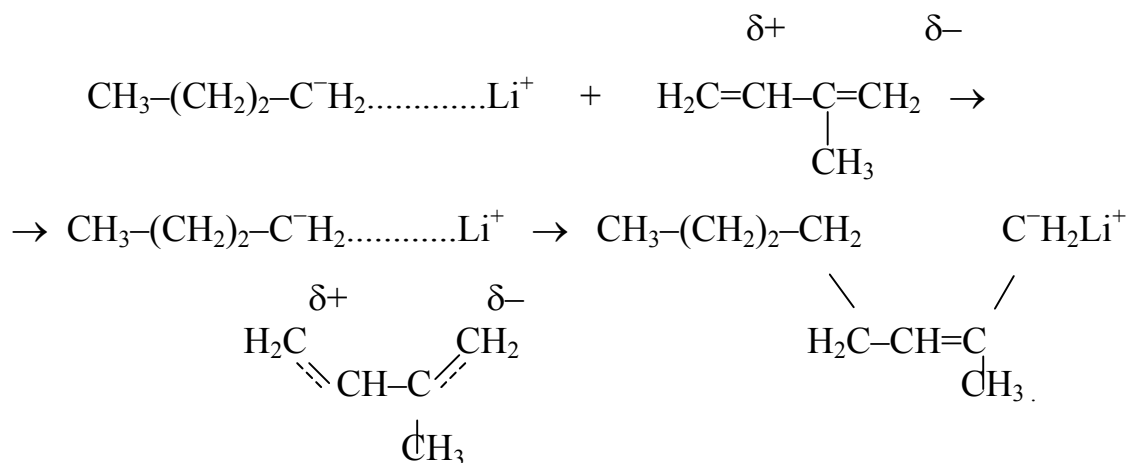
Із біметалічних комплексів найбільш вивчені каталізatori Циглера – Натта. Ними є комплекси, що складаються з титан(III) хлориду та триетилалюмінію ($\text{TiCl}_3 + \text{AlR}_n\text{Cl}_{3-n}$). Аналогічні каталітичні комплекси отримують взаємодією алкілів берилію, магнію, цинку, натрію, літію з галогенідами цирконію, ванадію, хрому, кобальту.

Зростання макроаніона. У процесі зростання макроаніона його зв'язок із протиіоном не руйнується. Кожний акт приєднання молекули мономеру полягає у приєднанні її до макроаніона між протилежно зарядженими іонами та переміщенні заряду в новоутворену ланку:



Таким чином, принципова ознака аніонної полімеризації полягає в тому, що на кожній стадії зростання утворюється стійка сполука макроаніона з катіоном. Кожна молекула мономеру, занурюючись між макроаніоном та катіоном металу, попадає у поле, що створене катіоном, і орієнтується під його впливом. Тому будова макромолекули значною мірою визначається типом протиіона. Чим вище потенціал іонізації катіона металу, тим вище ефект орієнтації молекули мономеру і більше впорядкована структура макроаніона.

За умови правильного підбору катіона металу можна отримати стереорегулярну структуру полімеру. Наприклад, полімеризація ізопрену на бутиллітієвому каталізаторі:



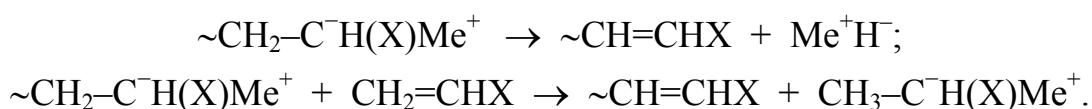
Аніонно-координаційна полімеризація – це процес, який відбувається з утворенням проміжних координаційних комплексів між протиіоном і мономером. Вона здійснюється під впливом різних металоорганічних сполук: алкілпохідних натрію, калію, цезію, рубідію. Але тільки в присутності алкіллітію (найменша полярність зв'язку Li–C), особливо у середовищі гептану (неполярний розчинник), утворюються стереорегулярні сполуки.

Особливо ефективно координують приєднання молекул мономеру до макроаніона нерозчинні у реакційному середовищі каталізатори (алфінові, оксиди металів, каталізатори Циглера – Натта).

На каталітичних комплексах Циглера – Натта легко полімеризуються мономери з електронодонорними замісниками (акрилонітрил, метилметакрилат, пропілен), а також неполярні мономери, наприклад етен.

Полімеризація високополярних мономерів з електроноакцепторними групами відбувається у присутності співкаталізаторів (етери, третинні аміни, дисульфати), які одночасно виконують роль розчинників.

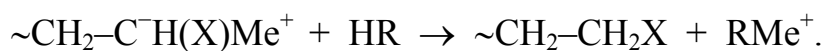
Припинення зростання макроаніона. Якщо комплекс макроаніона з каталізатором не є достатньо стабільним, зростання його припиняється в результаті міграції гідрид-іона до катіона або мономеру:



При цьому в кінцевій ланці макромолекули з'являється подвійний зв'язок, а для новоутвореного каталітичного комплексу виникає можливість для подальшого зростання.

Перенесення ланцюга на мономер зазвичай відбувається в полярних середовищах при підвищенні температури.

Обривання ланцюга в результаті приєднання протона спостерігається у тих випадках, коли у реакційному середовищі присутні речовини з рухливим атомом Гідрогену:



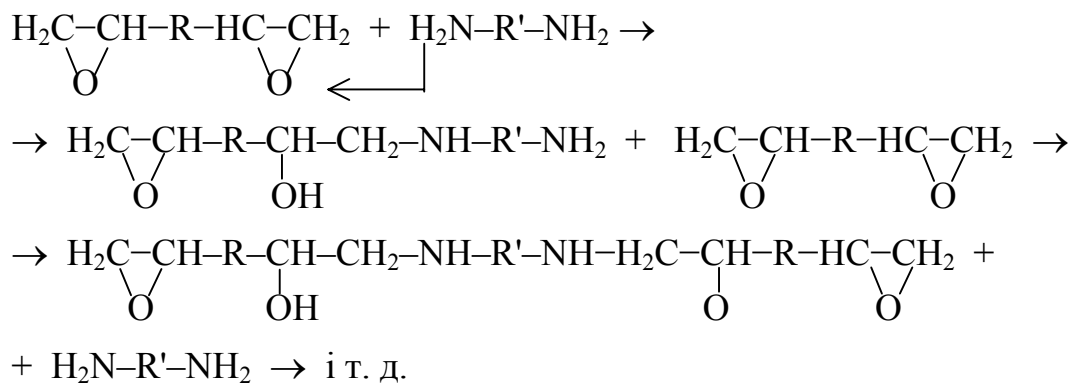
2.8. Ступінчаста полімеризація

Ступінчаста полімеризація – це процес утворення полімерів шляхом послідовного приєднання молекул мономеру одна до одної завдяки перебудові, що викликана міграцією атома Гідрогену або якої-небудь іншої рухливої групи атомів від однієї молекули до іншої. Молекула, яка утворюється на кожному ступені, – достатньо стійка. Молекули мономерів можуть приєднуватися двома способами.

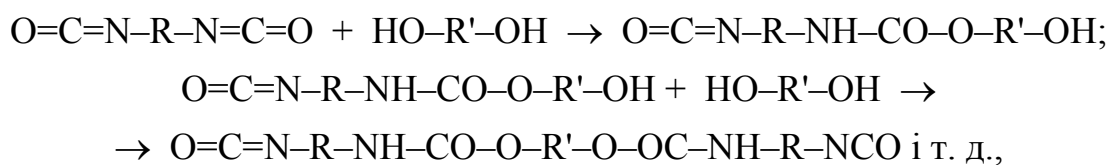
У першому способі послідовно приєднуються молекули різнотипних поліфункціональних речовин. Один мономер має рухливий атом Гідрогену або галогену, який легко відривається. Інший мономер приєднує атом Гідрогену з перегруповуванням у функціональних групах.

Другий спосіб відрізняється тим, що зростання макромолекул відбувається у результаті послідовного приєднання молекул однієї речовини або декількох речовин з однотипними функціональними групами завдяки міграції атома Гідрогену від функціональної групи кінцевої ланки макромолекули до іншої молекули мономеру з відновленням тієї ж функціональної групи у новій кінцевій ланці.

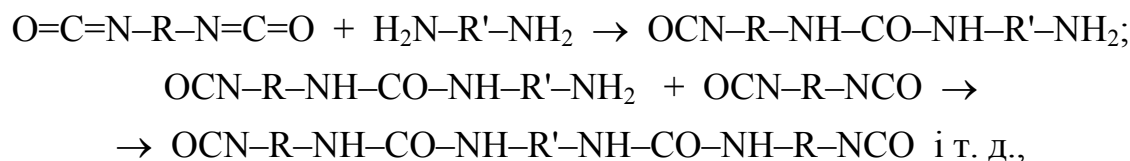
За першим способом відбувається взаємодія, наприклад, діепоксидів з діамінами, бісфенолами та іншими речовинами, функціональні групи яких містять рухливий атом Гідрогену:



Досконало досліджений механізм ступінчастої полімеризації ізоціанатів зі спиртами, внаслідок чого утворюються поліуретани:

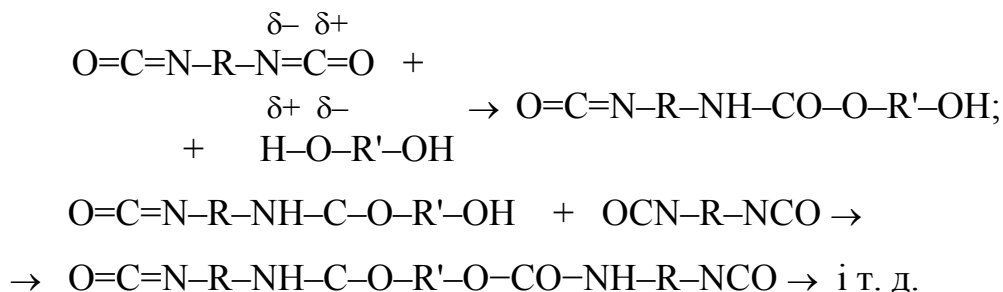


де $-\text{NH}-\text{CO}-\text{O}-$ уретанова група, характерна для поліуретанів, а також ізоціанатів з діамінами з утворенням полісечовин:



де $-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-$ карбамідна група, характерна для полісечовин.

У реакціях ступінчастої полімеризації ізоціанатів зі спиртами приєднання атома Гідрогену до ізоціанату викликає розрив π -зв'язку між атомами Нітрогену та Карбону. На першій стадії реакції відбувається координація гідроксильних та ізоціанатних груп з утворенням проміжного π -комплексу:



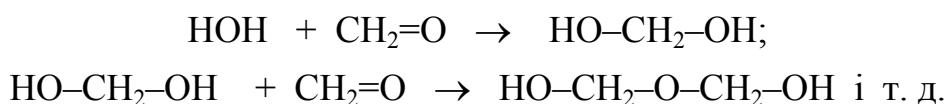
Реакцію прискорюють основи та кислоти, однак кислоти мають меншу каталітичну активність у реакціях ступінчастої полімеризації. Швидкість реакції ізоціанатів з амінами тим більше, чим вище основність амінів.

Будова макромолекули та її молекулярна маса визначається функціональністю реагуючих речовин та їх співвідношенням. Ступінчастою полімеризацією біфункціональних речовин отримують полімери з лінійними макромолекулами. Щоб отримати полімер з максимальною молекулярною масою, мономер беруть у строго еквімолярному співвідношенні функціональних груп. Надлишок функціональних груп одного типу або присутність навіть невеликої кількості речовини з однією функціональною групою зупиняють зростання макромолекули, що призводить до різкого зменшення середньої молекулярної маси макромолекул.

Ступінчастою полімеризацією біфункціональних із три– (та більше) функціональними сполуками отримують полімери розгалуженої будови або сітчасті. Наприклад, при взаємодії діізоціанату з пентаеритритом.

Найбільш поширені випадки ступінчастої полімеризації за другим типом, що відбувається внаслідок послідовного приєднання молекул з однотипними функціональними групами, – це процеси утворення полімерів з мономерів, які містять карбонільні групи (альдегідів, лактонів).

Зростання макромолекул цих сполук підлягає закономірностям ступінчастих реакцій у тих випадках, коли до початкової ланки приєднується молекула активатора та утворюється функціональна група з рухливим атомом Гідрогену. До активаторів належать: вода, аміни, спирти, кислоти. Наприклад, утворення поліоксіметилену відбувається за такою схемою:



Сумарна швидкість ступінчастої полімеризації, що відбувається за допомогою активатора, визначається швидкістю найповільнішої стадії цієї реакції – швидкістю реакції активатора з мономером.

Із наведених рівнянь можна побачити, що у складі полімерів, отриманих за допомогою ступінчастої полімеризації, присутні гетероатоми, завдяки чому підвищується міжмолекулярна взаємодія. Таким чином, когезійна міцність полісечовин та поліуретанів у 3...5 разів вища ніж у карболанцюгових полімерів, що сприяє підвищенню жорсткості та термостійкості цих матеріалів.

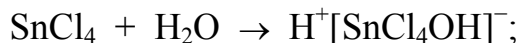
Приклад. Написати схеми елементарних стадій процесів катіонної та аніонної полімеризації стирену.

Розв'язання

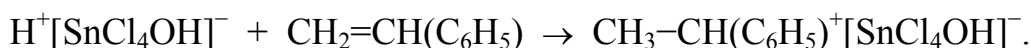
I. Катіонна полімеризація стирену із застосуванням каталізатора SnCl_4 .

1. Ініціювання:

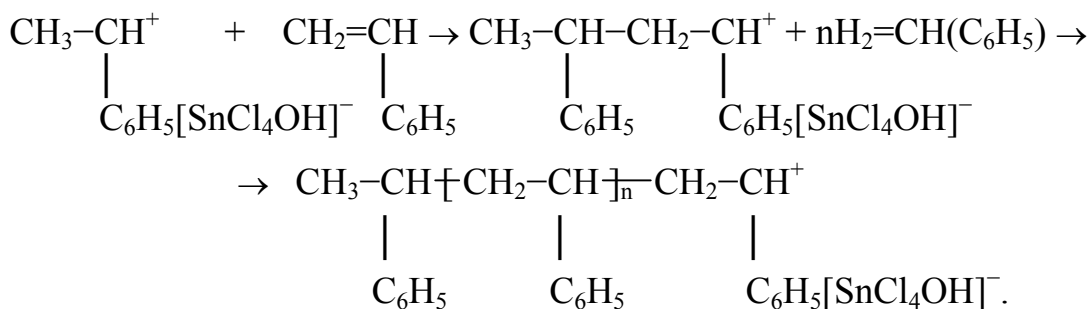
а) реакція між каталізатором і співкаталізатором:



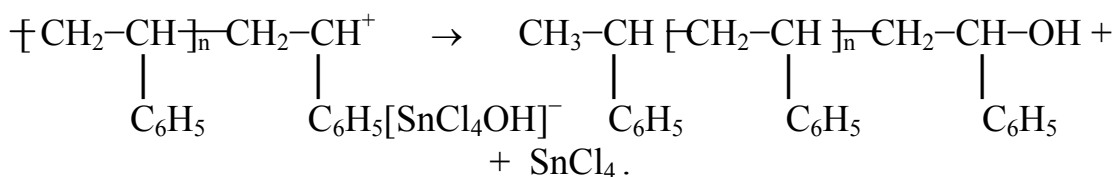
б) взаємодія новоутвореного комплексу з мономером:



2. Зростання ланцюга:

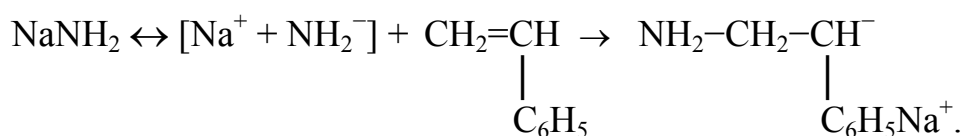


3. Припинення зростання макрокатіона з передаванням ланцюга на протиіон:

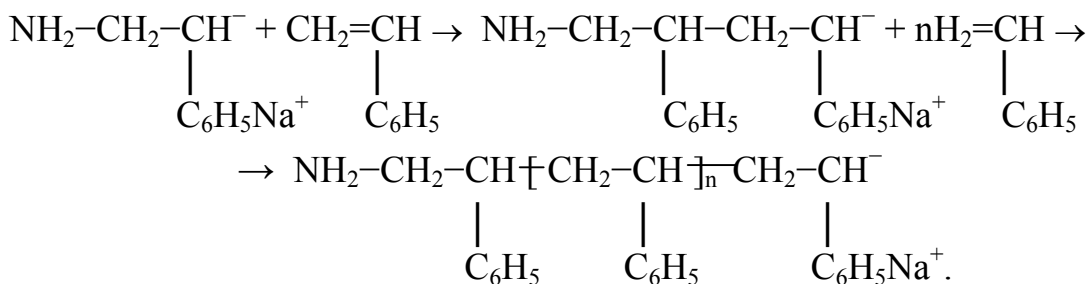


II. Аніонна полімеризація стирену із застосуванням каталізатора NaNH_2

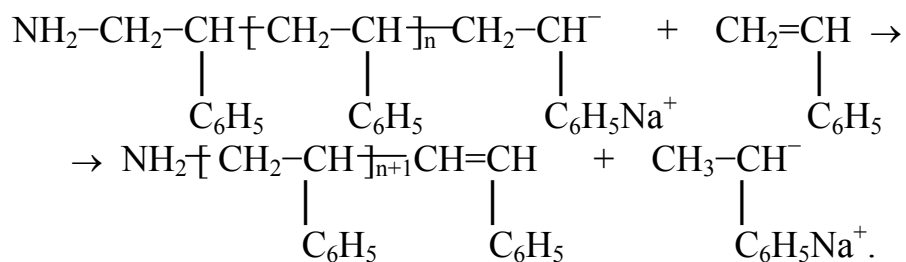
1. Ініціювання:



2. Зростання ланцюга:



3. Припинення зростання макрокатіона :



2.9. Способи проведення полімеризації

Залежно від вимог, які ставляться до якості полімеру та умов його подальшої переробки, полімеризацію здійснюють за різними технологічними схемами.

При *блочній полімеризації* (полімеризація в масі мономеру) реакційну масу у вигляді розчину ініціатора в мономері витримують при певній температурі до повного завершення процесу. Найчастіше полімеризацію проводять у формах готових виробів. Добутий полімер вільний від домішок, тому за цим способом добувають прозорі полімерні матеріали. Однак, цим способом полімеризації у техніці мало користуються, оскільки він має ряд істотних недоліків. При певних глибинах перетворення реакційна маса має велику в'язкість і малу теплопровідність, тому відведення теплоти реакції надзвичайно утруднене. Внаслідок цього в реакційній масі виникають місцеві перегріву, що призводить до зниження середнього ступеня полімеризації при широких розподілах за молекулярною масою. Одержаний полімер не є однорідним за фізико-хімічними властивостями та іноді має багато тріщин.

Найважливішими технічними способами синтезу полімерів є *емульсійна* і *суспензійна* полімеризації. Спільним для обох способів є мікрогетерогенність системи, що полімеризується, а дисперсним середовищем тут є вода.

При *емульсійній* полімеризації мономер, практично нерозчинний у воді, емульгується у середовищі за допомогою поверхнево-активних іонногенних або неіонногенних речовин (ПАР). Якщо до такої системи додати водорозчинний ініціатор, то полімеризація відбувається всередині міцел ПАР. Вільний радикал, що утворюється у водному середовищі, потрапляє всередину міцели та ініціює полімеризацію. У результаті цього концентрація мономеру в міцелі зменшується, виникає потік молекул мономеру в міцелу. У процесі полімеризації утворюється синтетичний латекс – система, що являє собою дисперсію

полімеру у воді. Стабільність цієї системи забезпечується наявністю на поверхні частинок полімеру ПАР.

Швидкість процесу емульсійної полімеризації залежить від кількості полімерних частинок у латексі. У водній фазі ймовірність обривання ланцюга мала, тому всі утворені вільні радикали дифундують у міцели. Якщо ж другий радикал потрапляє в одну міцелу, то миттєво виникає обривання ланцюга. Такий механізм дозволяє значно підвищити концентрацію зростаючих радикалів у порівнянні з іншими процесами при різних швидкостях ініціювання, як наслідок неможливості взаємного обривання радикалів із різних латексних частинок. У цілому латексна полімеризація дозволяє одержувати полімери з високими молекулярними масами при швидкостях реакції, які суттєво перевищують швидкості блочної полімеризації, а також забезпечують високу швидкість тепловідводу в системі. Особливо ефективним є цей спосіб для одержання синтетичних каучуків бутадієну і кополімерних каучуків за низьких температур (40–60 °C), де приєднання мономерів здійснюється практично виключно в положенні 1,4. Недоліки способу емульсійної полімеризації пов'язані з необхідністю виділення полімеру з латексу та очистки його від залишків емульгаторів.

Полімеризацію в суспензії (*суспензійну*) проводять у водній дисперсії мономеру, де він знаходиться у вигляді крапель розміром $10^{-3} \dots 10^{-1}$ см. Краплі стабілізують за допомогою водорозчинних полімерів (полівініловий спирт, крохмаль і т. д.), а також гідрофільних речовин (тальк, глина, оксиди металів тощо). Зазвичай використовують олеорозчинні радикальні ініціатори, які розчиняються в мономері, тому за механізмом полімеризацію в кожній краплині можна розглядати як мікроблочну полімеризацію. По закінченні процесу полімерні частинки випадають із розчину. Основний недолік суспензійної полімеризації – необхідність відмивання частинок полімеру від залишків стабілізаторів суспензії.

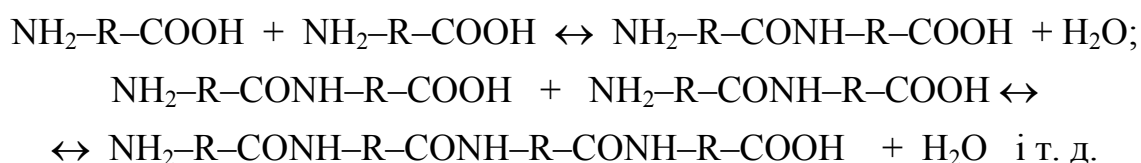
Якщо взяти до уваги цілий комплекс переваг проведення гетерогенної полімеризації в емульсіях та суспензіях, то вони є найважливішими промисловим способом отримання багатьох полімерних матеріалів.

Запитання для самоконтролю

1. Дати характеристику мономерам, які можна використовувати для синтезу ВМС.
2. Охарактеризувати термодинамічні умови реакції полімеризації. Як визначити граничну температуру полімеризації?
3. В яких випадках поляризація подвійного зв'язку вінілових мономерів сприяє підвищенню активності мономеру в реакції полімеризації? Порівняти активності етену, ізобутілену, пропену, акрілонітрилу в реакції полімеризації.
4. Пояснити радикально-ланцюгову полімеризацію та зобразити у схематичному вигляді її елементарні реакції.
5. Порівняти термічний та фотохімічний методи ініціювання. Які недоліки та переваги вони мають і для яких мономерів зазвичай використовуються?
6. Які речовини можуть виконувати роль ініціаторів? Навести приклади реакцій ініціювання з використанням пероксидів та азосполук для вінілхлориду. Чому ефективність ініціювання не дорівнює 1?
7. Чому в реакціях полімеризації спостерігаються явища гель-ефекту та аутогальмування?
8. Від яких умов залежить склад кополімеру? Навести схему реакції отримання бутадієн-стирольного каучуку, враховуючи, що співвідношення мономерів 1: 2; тип приєднання 1,4; активності мономерів однакові.
9. Перелічити реакції за допомогою яких відбувається припинення зростання ланцюга. Що таке теломеризація і з якою метою вона використовується? Навести відповідні реакції.
10. Від яких умов залежать швидкість радикально-ланцюгової полімеризації та довжина ланцюга (ступінь полімеризації)?
11. Зробити порівняльний аналіз радикально-ланцюгової та іонної полімеризації.
12. Навести елементарні реакції катіонної полімеризації на прикладі ізобутілену (як каталізатор – BF_3).
13. Які каталізатори використовують для аніонно-координаційної полімеризації? Навести приклади реакцій ініціювання.
14. Порівняти різні способи отримання полімерів за реакцією ступінчастої полімеризації на прикладі реакцій синтезу поліуретану та поліформальдегіду.

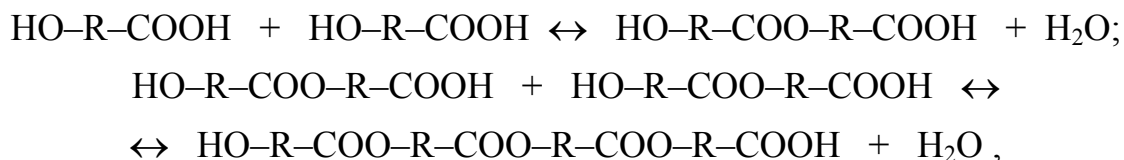
3. ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА ПРОЦЕСІВ ПОЛІКОНДЕНСАЦІЇ

Поліконденсацією називається процес утворення ВМС шляхом послідовного з'єднання поліфункціональних мономерів з виділенням низькомолекулярних продуктів. На кожній стадії приєднання виникає стійкий полімергомолот. Склад елементарної ланки полімеру, що утворився внаслідок реакції поліконденсації, не відповідає складу мономеру. Наприклад, поліконденсація амінокислот, яка відбувається внаслідок взаємодії карбоксильних та аміногруп амінокислоти:



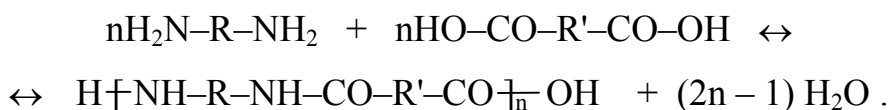
Структура елементарної ланки --NH--R--CO-- . Утворена сполука називається поліамідом. Склад полімеру на кожній стадії має вигляд: $\text{H--}\left[\text{NH--R--CO}\right]_n\text{--OH}$.

Поліконденсацією гідроксикислот одержують високомолекулярні поліестери:



де --OR--CO-- – повторювальна ланка.

Це приклади *гомополіконденсації*, тобто коли у реакції беруть участь молекули одного мономеру, які містять два типи функціональних груп. *Гетерополіконденсацією* називаються реакції, в яких беруть участь молекули різних мономерів, що містять різні функціональні групи, які можуть взаємодіяти за даних умов. Наприклад, взаємодія діамінів з дікарбоновими кислотами (одержання поліамідів):



Для синтезу полімерів поліконденсацією використовуються сполуки, молекули яких містять не менше двох реакційних функціональних груп: $-\text{OH}$, $-\text{OR}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{Cl}$, $-\text{COOH}$, $-\text{COOR}$, $-\text{COCl}$ тощо.

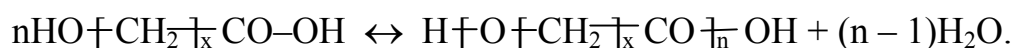
Мономери, які використовуються при поліконденсації, можна розподілити на три групи:

мономери, що містять різні функціональні групи, здатні до взаємодії; наприклад, гідроксикислоти ($\text{HO}-\text{R}-\text{COOH}$), амінокарбонові кислоти ($\text{H}_2\text{N}-\text{R}-\text{COOH}$) та ін.;

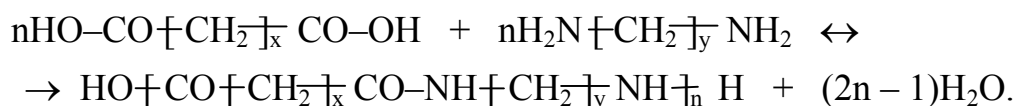
мономери, що містять функціональні групи, нездатні взаємодіяти в умовах реакції: діаміни ($\text{H}_2\text{N}-\text{R}-\text{NH}_2$), дікарбонові кислоти ($\text{HOOC}-\text{R}-\text{COOH}$) та їх похідні, діізоціанати та ін.;

мономери, що містять однакові функціональні групи, здатні взаємодіяти в умовах реакції наприклад гліколі ($\text{HO}-\text{R}-\text{OH}$).

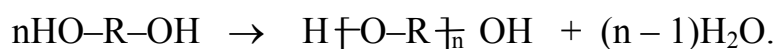
Для поліконденсації у першому випадку можна використовувати один мономер, як наприклад, при синтезі складних поліестерів з гідроксикислот:



Для поліконденсації за другим типом необхідні два мономери, наприклад дікарбонова кислота та діамін для утворення лінійного поліаміду:



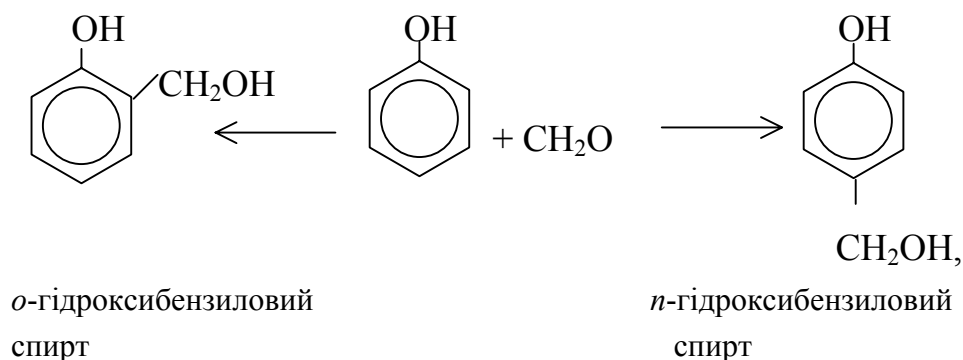
У третьому випадку синтез проводять, використовуючи один мономер з однаковими групами, наприклад синтез поліестерів з гліколей:



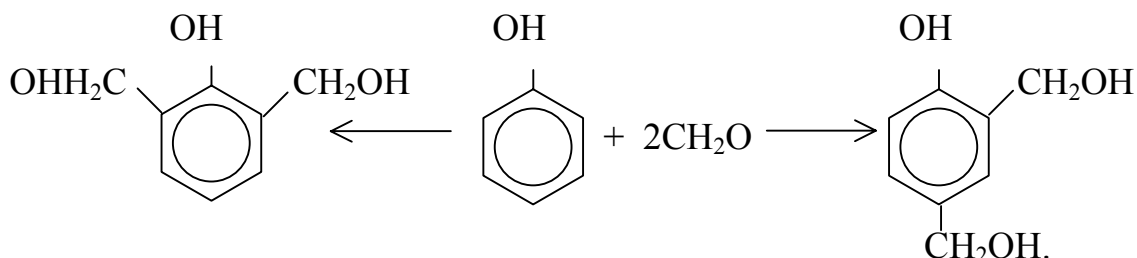
3.1. Закономірності перебігу реакцій поліконденсації

Більшість низькомолекулярних сполук, що використовуються у реакціях поліконденсації, містять активні функціональні групи. Але в деяких випадках функціональні групи утворюються в процесі поліконденсації. Наприклад, при отриманні фенолформальдегідних смол (ФФС) функціональні групи $-\text{CH}_2\text{OH}$ виникають у процесі синтезу (прихована функціональність).

Так, при співвідношенні фенол:формальдегід (1:1) утворюються переважно монометилольні похідні:



а при надлишку формальдегіду утворюються ди- або триметилольні похідні:



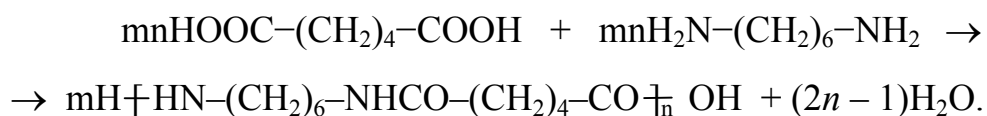
Моногідроксибензилові спирти мають одну метилольну групу, здатні взаємодіяти між собою та з фенолом. Унаслідок цієї взаємодії утворюються термопластичні смоли лінійної будови.

У другому випадку внаслідок конденсації багатоатомних метилолфенолів отримують термореактивні нерозчинні смоли.

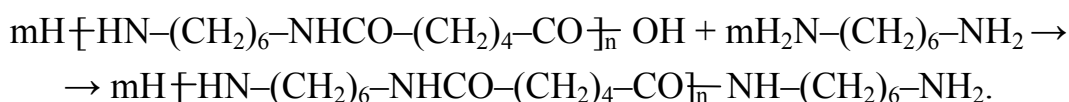
Для прискорення цих реакцій використовують солі феруму, цинку, свинцю, алюмінію, а також гідроксиди металів, кислоти, аміносполуки та інші. Наближення системи до рівноваги часто призводять до припинення зростання макромолекули, тому що конденсаційні процеси часто оборотні. Однак можливі випадки обривання процесу зростання макромолекули внаслідок хімічної зміни функціональних груп, наприклад: карбоксильна група може руйнуватися з виділенням CO₂, хлорангідридні активні групи можуть омилятися тощо.

Припинення зростання макромолекули може відбуватися внаслідок утворення на її кінцях однотипних невзаємодіючих функціональних груп. Так, при

добуванні найлону 6–6 (поліаміду) утворюється m молей полімеру зі ступенем полімеризації n , якщо в реакцію вступило mn молей адипінової кислоти та mn молей гексаметилендіаміну:



Додаємо до системи m молей одного з мономерів, наприклад, гексаметилендіаміну, тоді утворюється сполука



Подальші акти конденсації неможливі, тому що на кінцях макромолекули утворилися невзаємодіючі функціональні групи $-\text{NH}_2$. Розрахуємо можливий ступінь полімеризації.

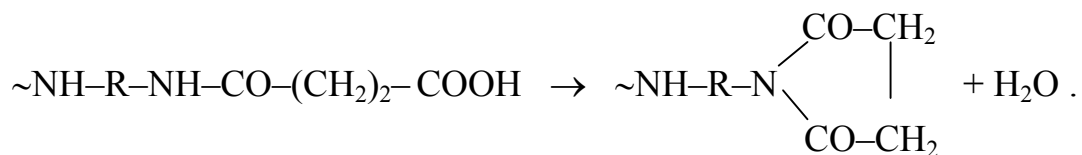
У системі було mn молей адипінової кислоти та $mn + m$ молей гексаметилендіаміну. Якщо співвідношення мономерів позначити r , то

$$r = \frac{mn + m}{mn} = \frac{n + 1}{n} = 1 + \frac{1}{n}; \quad n_{\max} = \frac{1}{r - 1}. \quad (3.1)$$

Припинити зростання макромолекул можна також додаванням монофункціональних сполук у реакційну суміш.

Ще однією важливою умовою перебігу поліконденсації є відсутність конкуруючого процесу циклізації. Якщо між функціональними групами мономерів міститься три або чотири ланки, то скоріше буде відбуватися реакція циклізації та виникне стійкий цикл з п'яти- або шести ланок. Із зростанням кількості ланок між функціональними групами стійкість циклів зменшується і зростає можливість перебігу реакції поліконденсації. При зниженні концентрацій реагуючих речовин у системі вихід циклічних продуктів зростає. Енергія активації процесу циклізації вище, ніж енергія активації поліконденсації, тому з підвищенням температури вихід циклічних продуктів зростає.

Припинення зростання макромолекули може бути викликано циклізацією її кінцевої ланки. Таке явище можна спостерігати, наприклад, при синтезі поліамідів з дікарбонових кислот та діамінів – т. зв. циклоїмідному ефекті:



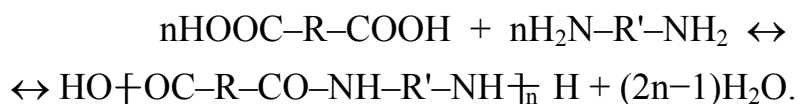
Кількість функціональних груп, що беруть участь у реакції поліконденсації, може знижуватись і внаслідок взаємодії з киснем повітря, дегідратації, побічних реакцій з домішками, що присутні у реакційному середовищі.

Поліконденсаційна рівновага

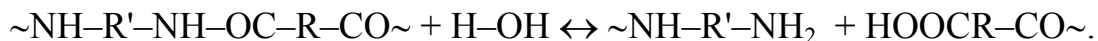
Основні кінетичні закономірності поліконденсації як ступінчастої реакції взаємодії функціональних груп мономерів визначаються наявністю термодинамічної рівноваги між початковими та кінцевими продуктами реакції. У зв'язку з тим розрізняють поліконденсацію рівноважну (зворотну) і нерівноважну (незворотну).

Принциповою ознакою оборотних процесів є можливість взаємодії полімеру з низькомолекулярним продуктом, що призводить до руйнування полімерних ланцюгів.

До зворотних реакцій відноситься синтез поліамідів із багатоосновних кислот та діамінів:



Зворотність реакції, як і в багатьох інших випадках, зумовлена гідролізом макромолекул:



Якщо полімер не взаємодіє з низькомолекулярним продуктом, то процес носить незворотний характер, як у випадку утворення ФФС сітчастої будови.

3.2. Кінетика поліконденсації

Швидкість поліконденсації можна виразити через швидкість вичерпання функціональних груп мономеру:

$$-\frac{d[\text{M}]}{d\phi}. \quad (3.2)$$

При аналізі кінетики поліконденсації використовується принцип Флорі: активність реагуючих груп однакова і не залежить від довжини ланцюга полімеру. Глибина поліконденсації характеризується ступенем завершення реакції:

$$X = \frac{[M_0] - [M]}{[M_0]}, \quad (3.3)$$

де $[M_0]$ і $[M]$ – відповідно вихідна та поточна концентрації функціональних груп певного типу.

Вважаємо, що концентрації функціональних груп однакові. Тоді для суміші з еквімолярних кількостей реагентів маємо рівняння

$$-\frac{d[M]}{d\phi} = k_p [M]^3. \quad (3.4)$$

Інтегрування цього рівняння призводить до рівняння залежності ступеня завершення реакції від часу

$$2k_p\tau = \frac{1}{[M]^2} - \frac{1}{[M_0]^2}. \quad (3.5)$$

Ураховуючи вираз для ступеня завершеності реакції, маємо вираз

$$\frac{1}{(1-X)^2} = 2k_p\tau[M_0]^2 + 1. \quad (3.6)$$

Якщо у реакції використовують який-небудь каталізатор, то треба врахувати і його концентрацію.

Наведене рівняння справедливе лише на початковій стадії зворотної поліконденсації. Чим далі, тим більше швидкість реакції залежить не від кінетичних факторів, а від термодинамічних, тобто визначається наближеністю системи до стану рівноваги.

Ступінь полімеризації зворотної поліконденсації визначається рівнянням

$$p = \sqrt{\frac{K_{\text{рівн}}}{[S]}}, \quad (3.7)$$

де $[S]$ – рівноважна концентрація низькомолекулярного продукту; $K_{\text{рівн}}$ – константа рівноваги.

Таким чином, у ході рівноважної поліконденсації для отримання достатньо високомолекулярного полімеру необхідно зв'язувати низькомолекулярний продукт. У цьому разі умови перебігу процесу можуть наближатися до умов

незворотної поліконденсації, ступінь полімеризації якої визначається ступенем завершення реакції та співвідношенням вихідних мономерів. Якщо вихідні мономеру у еквімолярних кількостях, то

$$p = \frac{1}{1-X}. \quad (3.8)$$

Ця залежність носить назву *рівняння Карозерса*. Із цього рівняння випливає, що якщо прореагують 50 % функціональних груп, то ступінь полімеризації дорівнює лише 2, при $X = 0,90$ вона дорівнює 10, і тільки, якщо $X = 0,99$ та більше, можна отримати дійсно високомолекулярний продукт.

Якщо мономеру для поліконденсації взяті у нееквімолярних співвідношеннях, то, як видно з рівняння Карозерса, ступінь полімеризації буде низьким. При синтезі лінійних полімерів, ступінь конверсії функціональних груп не може досягати одиниці, оскільки навіть при утворенні тільки однієї макромолекули на її кінцях залишаються дві функціональні групи.

3.3. Поліконденсація поліфункціональних сполук

При конденсації поліфункціональних сполук кількість функціональних груп у молекулі, що утворюється, зростає після кожного елементарного акту.

Процес конденсації таких мономерів має ряд особливостей. На першій стадії відбувається звичайний процес конденсації з утворенням розчинного полімеру. Після досягнення певного ступеня завершення процесу реакційна суміш розподіляється на дві частини: нерозчинний гель та розчинний золь, тобто розпочинається процес зшивання. Цей момент називається точкою гелеутворення, а відповідне значення X – критичним ступенем завершення реакції ($X_{кр}$). Відповідно до рівняння Карозерса

$$X_{кр} = \frac{2}{f_{сер}}, \quad (3.9)$$

де $f_{сер}$ – середня функціональність системи, тобто число функціональних груп, що припадає на одну молекулу.

Після досягнення точки гелеутворення кількість золю починає різко зменшуватися, тому що він переходить у гель. В'язка маса спочатку перетворю-

ється в еластичний матеріал, а потім у твердий неплавкий продукт. При цьому поряд з міжмолекулярними процесами може відбуватися взаємодія між функціональними групами однієї сітчастої макромолекули ("поп-корнова" структура).

Але значна кількість віддалених функціональних груп не може взаємодіяти, тому що пов'язана із сіткою. Тому відсоток функціональних груп, що реагували, при тривимірній поліконденсації значно нижчий, ніж при лінійній.

Ступінь завершення процесу, що відповідає точці гелеутворення, залежить від середньої функціональності системи, яка визначається таким чином: при взаємодії n_1 молей мономеру з кількістю функціональних груп f_1 та n_2 молей з кількістю функціональних груп f_2 середня функціональність суміші

$$f_{\text{сер}} = \frac{n_1 f_1 + n_2 f_2}{n_1 + n_2}, \quad (3.10)$$

якщо мономери реагують в еквімолярних кількостях, то $n_1 f_1 = n_2 f_2$ та

$$f_{\text{сер}} = \frac{2 f_1 f_2}{f_1 + f_2}. \quad (3.11)$$

Наприклад, при поліконденсації гліцерину та терефталевої кислоти функціональності їх відповідно дорівнюють $f_1 = 3$ та $f_2 = 2$. При еквімолярній кількості функціональних груп у реакції беруть участь 2 моля гліцерину та 3 моля терефталевої кислоти. Це означає, що на 5 молей реагентів припадають 12 функціональних груп, тобто середня функціональність $f_{\text{сер}} = 2,4$. Точка гелеутворення відповідає ступеню завершення процесу $X_{\text{кр}} = 2: 2,4 = 0,833$.

Поліконденсацію проводять у твердій фазі, розчині, розплаві, на межі розподілу фаз, у матрицях.

При проведенні поліконденсаційних процесів необхідно зберігати еквімолярне співвідношення реагентів, запобігати перебігу побічних реакцій функціональних груп, термодеструкції полімеру, а у випадках рівноважних процесів – повніше відділяти зі сфери реакції низькомолекулярні продукти.

Запитання для самоконтролю

1. Які характерні особливості мають мономер, що використовуються в реакціях поліконденсації? Навести схеми реакцій для кожного типу мономерів.
2. В яких випадках припиняється реакція поліконденсації?
3. Навести приклади зворотної та незворотної поліконденсації.
4. Від яких факторів залежить ступінь полімеризації у процесах поліконденсації?
5. Розрахувати, якому значенню ступеня завершення реакції відповідає точка гелеутворення для реакції отримання гліфталевої смоли з гліцерину та терефталевої кислоти (навести схему).

4. ОТРИМАННЯ ПОЛІМЕРІВ МЕТОДАМИ ХІМІЧНИХ ПЕРЕТВОРЕНЬ

Методи хімічних перетворень полімерів дозволяють отримати нові ВМС із готових полімерів. Для проведення хімічних перетворень використовують такі методи:

заміна одних заміщуючих груп іншими. При цьому намагаються зберегти будову та розміри головних ланцюгів. Такі процеси називаються полімераналогічними перетвореннями;

внутрішньомолекулярна та міжмолекулярна циклізація лінійних полімерів з перетворенням їх у циклічні або паркетного типу;

блок-кополімеризація, що полягає у з'єднанні лінійних макромолекул декількох олігомерів або полімерів різних типів в одну лінійну макромолекулу;

прищеплювальна кополімеризація, в результаті якої макромолекули одного полімеру приєднуються у вигляді бокових відгалужень до макромолекул другого полімеру;

поперечне з'єднання макромолекул лінійного полімеру з утворенням полімеру сітчастої будови (у виробництві пластмас цей процес називається зшиванням, у виробництві гум – вулканізацією);

з'єднання поліфункціональних олігомерів у сітчастий полімер (твердження).

У реакціях хімічних перетворень можуть брати участь лінійні полімери у вискоеластичному стані, розплаві, розчинах із різною в'язкістю або набряклі в розчинниках рідкосітчасті полімери.

Напрямок та швидкість хімічних реакцій полімерів визначаються типом функціональних груп, будовою ланки, до якої входять функціональні групи, фізичним станом полімеру, типом стереоізомерії, конформаційним набором макромолекул в умовах проведення реакцій.

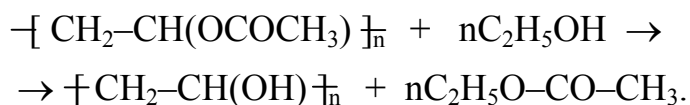
У кристалічні полімери та сітки високої густини низькомолекулярні реагенти практично не проникають. Дуже низька швидкість дифузії низькомолекулярних речовин в аморфних полімерах, що знаходяться у склоподібному стані, але значно вище у полімерах у вискоеластичному стані. Однак, тільки у сильно розбавлених розчинах усі функціональні групи полімеру однаково досяжні.

4.1. Полімераналогічні перетворення

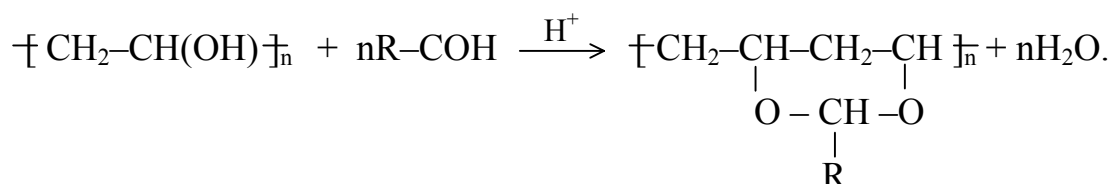
Полімераналогічні перетворення проводять переважно у розчинах або набряклому рідкосітчастому полімері, іноді у розплаві. Для уникнення окисних реакцій рекомендують проводити процес в інертному середовищі.

Розглянемо найбільш важливі у практичному відношенні полімераналогічні перетворення полівінілового спирту, поліетилену, целюлози.

У промисловості полівініловий спирт отримують алкоголізом полівінілацетату (ПВА), тому що вініловий спирт відразу ізомеризується в ацетальдегід. Алкоголіз ПВА відбувається у присутності каталізаторів кислотного типу за такою схемою:



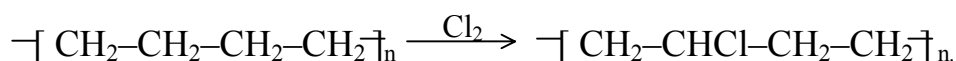
Поліацеталювання та полікеталювання, що здійснюються обробкою полівінілового спирту ацетальдегідом та кетонами, приводять до утворення поліацеталей та полікеталей, які використовуються як захисні плівки. При реакції ацеталювання відбувається взаємодія двох сусідніх бокових функціональних груп з реагентами з утворенням циклу



При поліетерифікації полівінілового спирту або поліпереетерифікації полівінілацетату добувають полімери складних естерів (у загальному вигляді $\text{--[CH}_2\text{--CHOCOR]}_n$), які використовують як лаки.

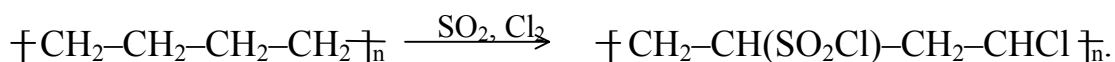
У результаті термообробки ниток полівінілового спирту витягуванням з розчинів отримують полівінілспиртові волокна "вінол".

Введення функціональних груп у поліетилен можна здійснювати за допомогою, наприклад, хлорування:



Якщо ввести 25...40 % хлору, поліетилен набуває властивості, подібно до каучуків. Аналогічно здійснюють хлорування полівінілхлориду, вводячи додаткові функціональні групи хлору, що призводить до одержання більш пластичного поліхлорвінілу.

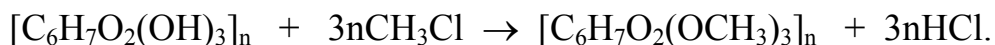
Якщо одночасно діяти газоподібним хлором та SO_2 , відбувається сульфохлорування поліетилену:



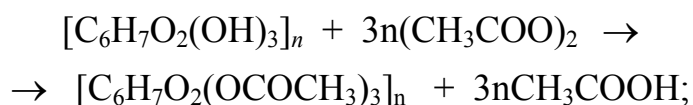
Макромолекула, що утворюється, містить одну групу SO_2Cl (тіонілхлорид) на кожні 90 атомів Карбону та один атом Cl на кожні 78 атомів Карбону. Сульфохлорований поліетилен має низьку газопроникність, високу адгезію та здатність до зшивання.

Особливо важливі полімераналогічні перетворення відбуваються при модифікації природних сполук. Так, наприклад, із целюлози (брутто формула $[\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_3]_n$) методами полімераналогічних перетворень отримують ряд цінних матеріалів.

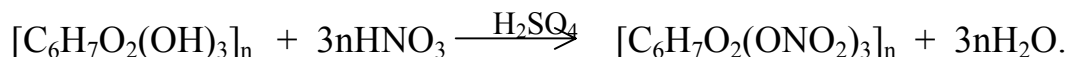
Обробляючи целюлозу алкілгалогенідами, алкілсульфатами та іншими алкілуєчими агентами, отримують етери целюлози. Наприклад, метилцелюлоза утворюється з целюлози та метилхлориду:



Естери отримують, обробляючи целюлозу мінеральними та карбоновими кислотами, а також їх ангідридами та хлорангідридами. Наприклад, ацетилцелюлозу отримують із целюлози та ацетатного ангідриду:



нітроцелюлозу – з целюлози та нітратної кислоти:



У залежності від умов проведення реакції отримують нітроцелюлозу з різним вмістом нітрогруп. Якщо вміст Нітрогену дорівнює 11,5...12 %, отримують колоксилін, що використовують у виробництві лаків, целулоїду. Якщо вміст нітрогену складає 14 % – отримують порох.

4.2. Циклізація лінійних полімерів

Циклічні полімери мають більшу стійкість при підвищених температурах, вищі температури склоутворення та плавлення, низьку плинність на холоді під навантаженням, підвищену стійкість до окислювачів, ніж лінійні. Але циклічні полімери більш крихкі та менш еластичні.

Циклічні полімери втрачають розчинність та переходять у в'язкоплинний стан при температурах плавлення. Тому проводять двохстадійний синтез, отримуючи на першій стадії лінійний полімер та формуючи з нього вироби, а потім – на другій стадії – методом хімічного перетворення лінійний полімер переводять у циклічний.

Внутрішньомолекулярна циклізація відбувається за механізмом полімеризації або поліконденсації. У першому випадку сусідні ланки лінійного полімеру повинні мати подвійні або потрійні зв'язки. У другому – сусідні ланки або одна й та ж сама ланка містять функціональні групи, що можуть реагувати між собою.

Циклізацію лінійних полімерів з ненасиченими зв'язками зазвичай проводять у присутності каталізаторів катіонної полімеризації або каталізаторів Циглера – Натта.

4.3. Блок-кополімеризація

синтез із олігомерів, в яких кінцеві функціональні групи відрізняються від функціональних груп у проміжних ланках і можуть взаємодіяти з кінцевими групами іншого олігомеру;

перетворення за допомогою механічної деструкції суміші полімерів у макрорадикали з їх наступною рекомбінацією.

$$\text{HO}[\text{M}_1]_n\text{OH} + \text{H}_2\text{C}-\underset{\text{O}}{\underset{\diagup \quad \diagdown}{\text{CH}}}-\text{R}-\underset{\text{O}}{\underset{\diagup \quad \diagdown}{\text{CH}}}-\text{CH}_2 + \text{HO}[\text{M}_2]_m\text{OH} \rightarrow$$

$$\text{HO}[\text{M}_1]_n\text{O}-\text{CH}_2-\underset{\text{OH}}{\underset{|}{\text{CH}}}-\text{R}-\underset{\text{OH}}{\underset{|}{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{O}[\text{M}_2]_m\text{OH}.$$
$$\text{HOOC} \left[\text{M}_1 \right]_n \text{COOH} + \text{H}_2\text{N}-\text{R}-\text{NH}_2 + \text{HOOC} \left[\text{M}_2 \right]_m \text{COOH} \rightarrow$$

$$\rightarrow \text{HOOC} \left[\text{M}_1 \right]_n \text{CONH}-\text{R}-\text{NHCO} \left[\text{M}_2 \right]_m \text{COOH} + 2\text{H}_2\text{O}.$$

Полімери з різнотипними функціональними кінцевими групами з'єднуються в блок-кополімер безпосередньо поліконденсацією гомополімерів:



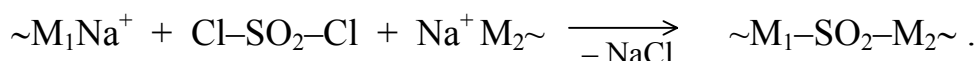
Але цей процес супроводжується швидким зростанням в'язкості. Використовуючи біфункціональні низькомолекулярні сполуки, можна з'єднати більшу кількість блоків в одну макромолекулу, ніж безпосередньою взаємодією.

У полімеризаційних процесах кінцева функціональна група вводиться у полімер за допомогою ініціатора або телогену. Використовують ініціатор, що розпадається на радикали з необхідною функціональною групою. Наприклад, пероксид водню вносить у кінцеву ланку гідроксильну групу, а пероксид циклогексану – карбоксильну. При цьому необхідно припинити реакцію передавання ланцюга та створити умови, при яких зростання макрорадикалів припиняється внаслідок їх рекомбінації або диспропорціювання.

Однакові кінцеві групи можна ввести в макромолекулу і при аніонній полімеризації, використовуючи як каталізатор лужні метали. При цьому на обох кінцях макромолекул кінцевою ланкою стає карбаніон:



Гомополімери з'єднують у блок-кополімер біфункціональними низькомолекулярними реагентами, які можуть реагувати з іоном Na^+ (хлорангідрид карбонової кислоти, складні естери карбонової кислоти, тіонілхлорид та інші):



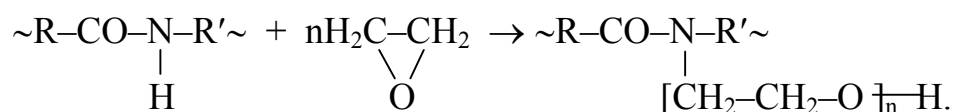
Проводячи аніонну полімеризацію у середовищі, що запобігає руйнуванню пари макроаніона з протиіоном отримують "живий" полімер. Якщо такий полімер розчинити в якому-небудь мономері, його кінцеві ланки почнуть ініціювати полімеризацію цього мономера, створюючи новий полімерний блок. Вичерпавши цей мономер, можна ввести у систему третій мономер, отримавши в одній макромолекулі три блоки.

Унаслідок механічної дії на суміш полімерів можна отримати макрорадикали, які рекомбінують, з'єднуючись у блок-кополімер. Такий спосіб технічно

дуже простий і разом із блок-кополімеризацією на "живих" макроаніонах широко використовується у промисловості.

4.4. Кополімеризація методом прищеплювання

Якщо функціональні групи ланок можуть вступати у реакції поліконденсації, то при додаванні до полімерів біфункціональних мономерів методами поліконденсації або ступінчастої полімеризації отримують прищеплені кополімери. Так, наприклад, відбувається прищеплення полігідроксиетиленових ланцюгів до поліаміду:



Однак, основним методом синтезу є вільнорадикальна кополімеризація. Для ініціювання кополімеризації прищеплюванням полімер піддають дії іонізуючого випромінювання. Легкорухливі заміщуючі групи або атоми в полімері відриваються з утворенням вільних радикалів з неспареним електроном у проміжних ланках.

Бокові відгалуження в прищеплених кополімерах розміщуються у вільних об'ємах аморфної фази, не руйнуючи кристалічної структури.

Унаслідок прищеплення молекулярна маса сополімеру різко зростає, тому формування його у виробі неможливе з розплаву чи розчину. Найчастіше реакцію кополімеризації прищеплюванням проводять на готових виробках.

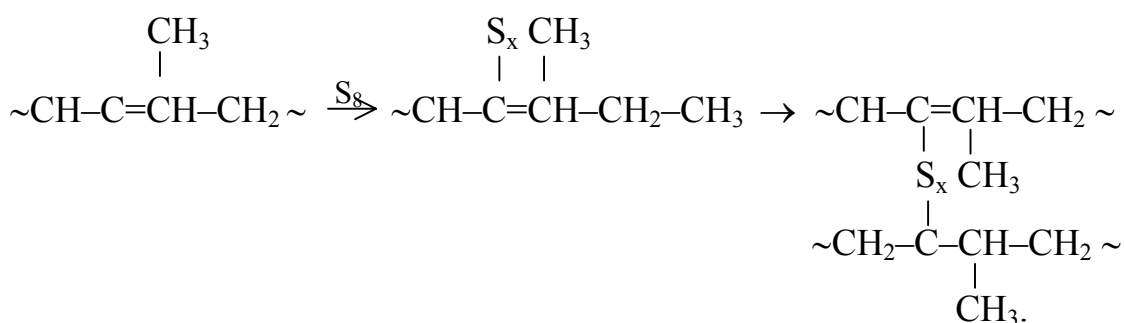
4.5. Поперечне з'єднання макромолекул (зшивання)

Реакції з'єднання лінійних та розгалужених макромолекул (зшивання) відбуваються при дії на полімери зшиваючих агентів або під впливом тепла, світла, радіаційного випромінювання. Утворюються сітчасті полімери з різною густиною сітки.

Найбільш поширеними реакціями цього типу є реакції вулканізації каучуків. Це технологічний процес, при якому каучук перетворюється на гуму внаслідок сполучення лінійних макромолекул поперечними зв'язками в просторову сітку. При цьому каучук втрачає розчинність, термопластичність та набуває високу еластичність і міцність. Для вулканізації часто використовують

сірку, пероксиди, діізоціанати, оксиди металів тощо. Її проводять при нагріванні до 410...460 К.

Велике значення для ізопренових бутадієнових та інших каучуків з подвійними зв'язками в макромолекулах має вулканізація сіркою. Сірка в звичайних умовах складається з циклів S_8 . При взаємодії сірки з каучуком атоми Сульфуру приєднується до атомів Карбону, сусідніми з подвійним зв'язком (α -карбоновий атом) або за подвійним зв'язком (за іонним або за радикальним механізмом).



При вмісті зв'язаної сірки до 3...5 % утворюються м'які міцні гуми, більше 25...30 % – крихкий ебоніт.

Для вулканізації диметилсилоксанових каучуків використовують пероксиди, тому що вони не вулканізуються іншими методами. Такі вулканізати можна експлуатувати при дуже низьких та високих температурах, вони характеризуються хімічною та радіаційною стійкістю.

Вулканізація діізоціанатами використовується для уретанових каучуків, що мають високу термо- та зносостійкість.

Радіаційно-хімічне зшивання відбувається при дії на полімери іонізуючих випромінювань. При цьому макромолекули збуджуються, далі утворюються вільні радикали, які потім рекомбінують.

4.6. Тверднення

Тверднення – це незворотне перетворення рідких реакційних олігомерів (або їх сумішей з необхідними компонентами) у тверді нерозчинні, неплавкі тривимірні полімери. Тверднення є основною стадією технологічних процесів отримання різноманітних реактопластів, герметиків, компаундів, клеїв, лакофарбових покриттів, композиційних матеріалів.

Тверднення відбувається в результаті хімічної взаємодії функціональних груп олігомерів між собою або зі спеціальними реагентами – затверджувачами.

Механізм тверднення залежить від будови олігомерів та затверджувачів, умов процесу. Він може бути полімеризаційним, поліконденсаційним та змішаним.

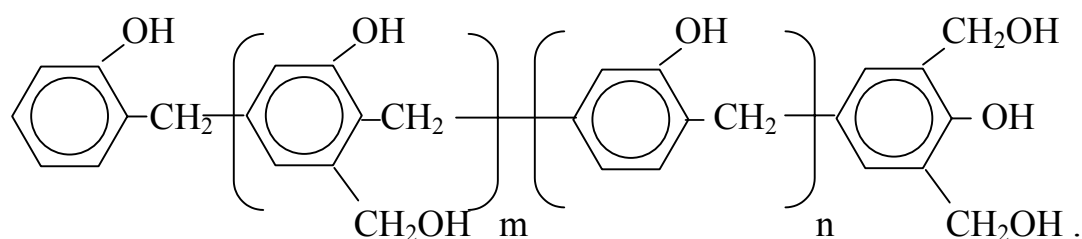
Реакція тверднення суттєво залежить від температури. Для повного затверднення необхідно, щоб температура була вище від температури склування гранично затвердненого полімеру. При високій екзотермічності реакцій виникають місцеві перегріву матеріалу, що призводить до його структурної неоднорідності, виникнення у виробх внутрішніх напруг.

Велике значення має об'ємна усадка виробів та внутрішній тиск у матеріалі, які виникають унаслідок виділення низькомолекулярних продуктів. Це викликає зміну розмірів та форм виробів. Стягнення зростає зі зменшенням молекулярної маси олігомерів та збільшенням у них кількості функціональних груп. Крім того, виняткове значення має кількість низькомолекулярних продуктів, що виділяються при твердненні (від 3...6 % до 25 %).

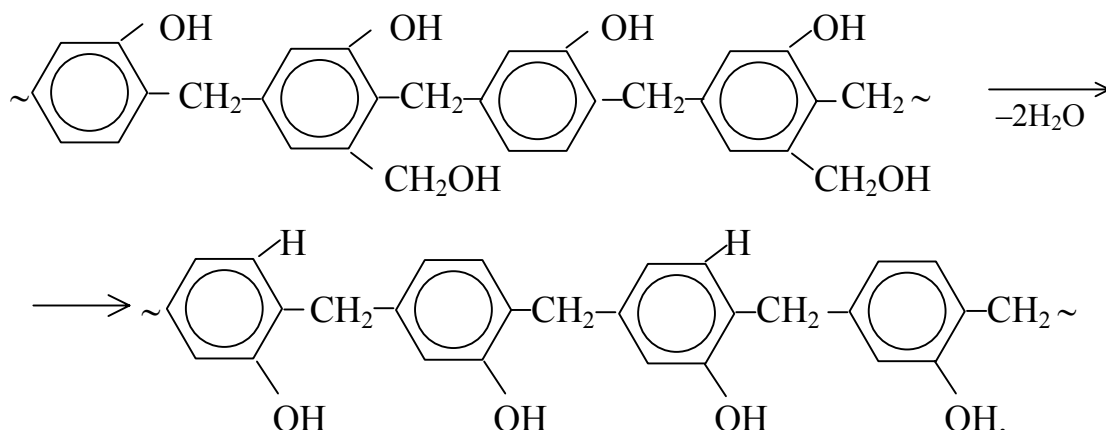
Як затверджувачі використовують поліфункціональні сполуки, вибір яких визначається природою та будовою функціональних груп олігомерів. Наприклад, затверджувачами олігомерів з епоксидними групами можуть бути первинні та вторинні діаміни, ангідриди кислот тощо. Новолачні ФФС затверджуються гексаметилендіаміном (уротропіном), параформом або епоксидними олігомерами. Затверджувачами можуть бути і деякі розчинники, наприклад: фурфурол для ФФС, стирол для олігоетероакрилатів.

Розглянемо деякі типові процеси тверднення.

При виробництві ФФС вихідною сировиною є "резоли" – олігомери, що містять розгалужені та лінійні макромолекули з відносною молекулярною масою 400...1000:

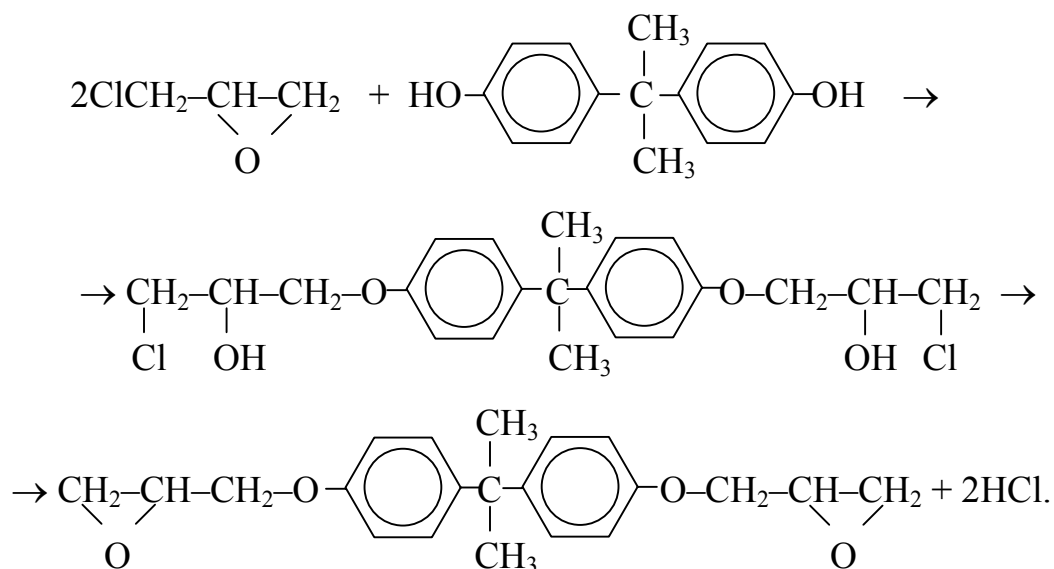


При нагріванні резолі тверднуть унаслідок реакції поліконденсації, перетворюючись у тривимірні полімери – резити:



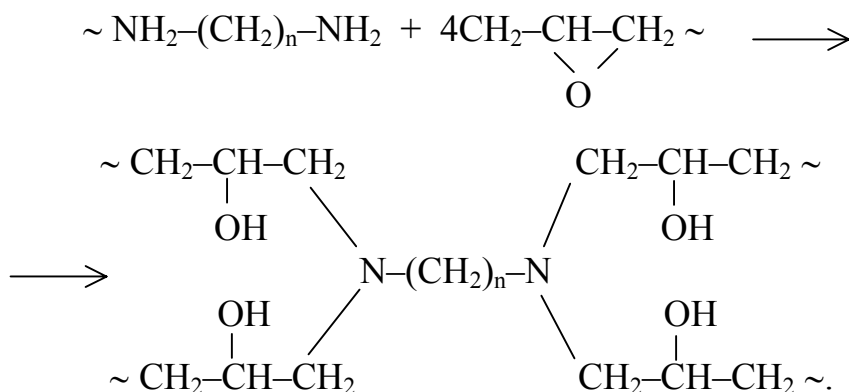
Тверднення ФФС включає 3 стадії: на першій стадії олігомер (резол) розплавлюється та має властивість розчинятися у лугах; на другій – утворюється напівпродукт – резитол, який при нагріванні стає м'яким, але не розплавлюється; на третій стадії утворюється затверділий полімер – резит, який не розм'якшується при нагріванні, не розчиняється та не набрякає у розчинниках.

Епоксидні смоли утворюються в результаті реакції епіхлоргідрину з гідроксилвмісними сполуками, наприклад з 2,2-дифеніл-пропаном у лужному середовищі. На першій стадії реакції утворюється діепоксид:



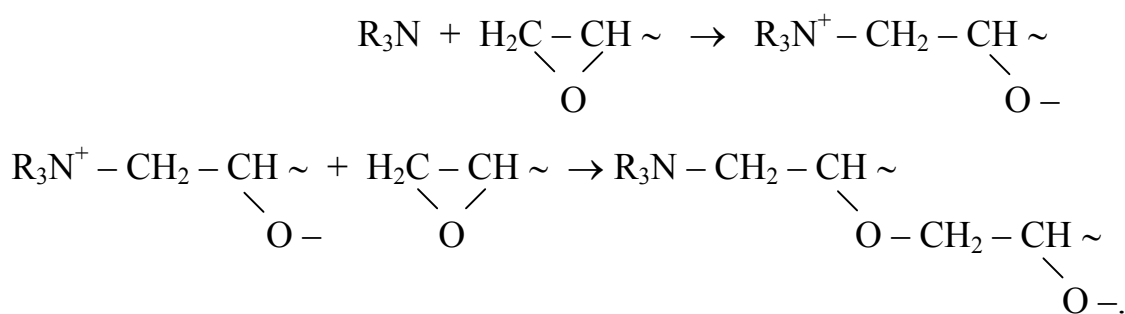
На заключній стадії процесу утворюється розчинна низькомолекулярна смола з молекулярною масою 450...4000.

Реакція тверднення з участю найбільш поширеного затверджувача – поліетиленполіаміну може бути наведена у вигляді схеми



Завдяки гідроксильним групам матеріал має добру адгезію до інших матеріалів, тому використовується як клеї або композити.

При твердненні епоксидних смол за механізмом полімеризації використовують триетаноламін та його похідні. Полімеризація відбувається за іонним механізмом:



Процеси тверднення відіграють важливу роль при формуванні лакофарбових покриттів. Тверднення покриттів на основі рослинних олій, алкідних, поліестерних та інших смол відбувається за полімеризаційним механізмом. Процес ініціюють органічні гідропероксида, що утворюються при взаємодії олій з киснем повітря.

За поліконденсаційним механізмом відбувається тверднення поліуретанових, ФФС.

Запитання для самоконтролю

1. Охарактеризувати основні методи хімічних перетворень полімерів.
2. Якими способами у промисловості отримують полівініловий спирт, полівінілхлорид, етери та естери целюлози?
3. З якою метою проводять циклізацію полімерів і яких властивостей вони при цьому набувають?
4. Навести приклади реакцій блок-кополімеризації за різними механізмами.
5. Які зшиваючі агенти використовуються для реакцій зшивання каучуків?
6. Як проводиться реакція тверднення епоксидних смол? Які реагенти для цього використовують? Що таке усадка?

РЕКОМЕНДОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. *Анисимов Ю.Н.* Высокомолекулярные соединения и биополимеры: Учеб. пособие. – Одесса: Изд-во ОНУУ, 2004. – 180 с.
2. *Анохін В.В.* Химия и физикохимия полимеров. – К.: Вища школа, 1987. – 159 с.
3. *Кулезнев В.Н., Шершнев В.А.* Химия и физика полимеров. – М.: Высш. шк., 1988. – 360 с.
4. *Лосев И.П., Тростянская Е.Б.* Химия синтетических полимеров. – М.: Химия, 1971. – 615 с.
5. *Лосев И.П., Федотова О.Я.* Практикум по химии высокомолекулярных соединений. – М.: Химия, 1962. – 229 с.
6. *Николаева А.Ф.* Технология пластических масс. – Л.: Химия, 1977. – 315 с.
7. *Семчиков Ю.Д.* Высокомолекулярные соединения: Учеб. для ВУЗов. – М.: Изд. центр "Академия", 2003. – 368 с.
8. *Тагер А.А.* Физикохимия полимеров. – М.: Химия, 1978. – 620 с.
9. *Тугов И.И., Костыркина Г.И.* Химия и физика полимеров. – М.: Химия, 1989. – 432 с.
10. *Шур Л.М.* Высокомолекулярные соединения. – М.: Высш. шк., 1981. – 656 с.

ЗМІСТ

1. Основні поняття хімії полімерів.....	3
2. Процеси полімеризації та кополімеризації.....	5
2.1 Мономери як вихідні речовини для синтезу високомолекулярних сполук.....	5
2.2 Основи полімеризації.....	6
2.3 Термодинаміка полімеризації.....	7
2.4 Зв'язок між будовою мономеру та його здатністю до полімеризації....	8
2.5 Радикальна ланцюгова полімеризація.....	11
2.6 Радикальна кополімеризація.....	23
2.7 Особливості іонної полімеризації.....	26
2.8 Ступінчаста полімеризація.....	34
2.9 Способи проведення полімеризації.....	38
3. Загальна характеристика процесів поліконденсації.....	41
3.1 Закономірності перебігу реакцій поліконденсації.....	42
3.2 Кінетика поліконденсації.....	45
3.3 Поліконденсація поліфункціональних сполук.....	47
4. Отримання полімерів методами хімічних перетворень.....	49
4.1 Полімераналогічні перетворення.....	50
4.2 Циклізація лінійних полімерів.....	52
4.3 Блок-кополімеризація.....	53
4.4 Кополімеризація методом прищеплювання.....	55
4.5 Поперечне з'єднання макромолекул (зшивання).....	55
4.6 Тверднення.....	56
РЕКОМЕНДОВАНА ЛІТЕРАТУРА.....	60

Навчальне видання

**КЕЛЬІНА Світлана Юріївна
ЛІЧКО Олена Іванівна
НЕВИНСЬКИЙ Олександр Георгійович**

**СИНТЕЗ ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНИХ СПОЛУК
МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ**

(українською мовою)

Редактор *Т.Б. Забабуріна*
Комп'ютерна правка *О.М. Черевата*
Комп'ютерна верстка *В.Г. Мазанко*
Коректор *М.О. Паненко*

Свідоцтво про внесення суб'єкта видавничої справи до Державного реєстру видавців, виготівників і розповсюджувачів видавничої продукції
ДК № 2506 від 25.05.2006 р.

Підписано до друку 28.11.07. Папір офсетний. Формат 60×84/16.
Друк офсетний. Гарнітура "Таймс". Ум. друк. арк. 3,5. Обл.-вид. арк. 3,8.
Тираж 100 прим. Вид. № 34. Зам. № 370. Ціна договірна

Видавець і виготівник Національний університет кораблебудування,
54002, м. Миколаїв, вул. Скороходова, 5

[illegible]

This image shows a single sheet of white paper with horizontal ruling lines. The lines are evenly spaced and run across the width of the page. There are no margins, text, or other markings on the paper.