



**Московский государственный университет имени  
М.В.Ломоносова**  
**Научно-образовательный центр по нанотехнологиям**  
**Химический факультет**  
*Кафедра высокомолекулярных соединений*

**А.М. Музафаров, А.А. Кузнецов, М.Ю.  
Заремский, А.Н. Зеленецкий**

**ВВЕДЕНИЕ В ХИМИЮ  
ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ  
СОЕДИНЕНИЙ**

*Учебное пособие для студентов по специальности  
«Композиционные наноматериалы»*

**МОСКВА 2010**

Методическая разработка к курсу лекций “Введение в химию высокомолекулярных соединений” предназначены для внутреннего пользования на химическом факультете Московского государственного университета им. М.В.Ломоносова, в процессе подготовки к сдаче зачета по материалам курса. Разработка содержат методические указания для освоения магистрами вводного курса и состоят из трех частей: 1. Введение; 2. Синтез полимеров; 3. Химические свойства и химические превращения полимеров.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

	Стр
I. Введение .....	4
1. Основные понятия и определения.....	5
2. Важнейшие свойства полимерных веществ.....	8
II. Синтез полимеров.....	9
1. Классификация основных методов получения полимеров.....	9
2. Полимеризация. Термодинамика полимеризации.....	11
3. Радикальная полимеризация.....	15
4. Ионная полимеризация.....	22
5. Поликонденсация.....	29
III. Химические свойства и химические превращения полимеров.....	36
1. Особенности реакционной способности функциональных групп макромолекул.....	37
2. Химические реакции, приводящие к изменению степени полимеризации макромолекул.....	38
3. Полимерные сетки.....	42
IV. Заключение.	
Список дополнительной литературы	

## 1. ВВЕДЕНИЕ.

Настоящее учебное пособие состоит из двух частей: основы синтетических подходов к получению полимерных соединений и химических свойств полимеров. Химия высокомолекулярных соединений разрабатывает методы синтеза новых, все более сложных полимерных соединений, изучает механизмы и скорости образования макромолекул. Без знания основ химии высокомолекулярных соединений невозможно регулировать и управлять технологическими процессами во всех отраслях промышленности, производящей и потребляющей полимеры. Синтез полимеров является одной из стадий дальнейших технологических процессов, которые проходят полимер для превращения в нужное изделие. Понимание закономерностей этих процессов и умение ими управлять, направленно изменяя характеристики получаемых высокомолекулярных полимерных материалов, позволяет перейти к определенным изделиям, создание которых является конечной целью производства.

Цель курса «Введение в химию высокомолекулярных соединений» заключается в подготовке слушателей к обучению по программе магистратуры, формированию мотивации заинтересованного и вдумчивого отношения к процессу обучения, прививке навыков самостоятельной работы магистрантов.

Полимерная наука за время своего существования вобрала в себя целый разделы из смежных областей химии: таких как органическая, неорганическая, физическая и коллоидная химия. Невозможно представить себе химию высокомолекулярных соединений без целого арсенала физических методов исследования, таких как: светорассеяние, малоугловое и широкоугловое рентгеновское рассеяние, различные варианты хроматографии, спектроскопии, гидродинамика, механика ... список можно продолжать и продолжать. Такое многообразие методов и подходов используемых при изучении полимерных систем свидетельствует, по крайней мере, о двух важнейших моментах: во-первых, о сложности и многообразии объектов исследования; во-вторых, о востребованности знаний о полимерах в самых различных областях человеческой деятельности.

В рамках данного курса коллектив лекторов рассчитывает подготовить магистрантов к восприятию последующих курсов по химии полимеров, включая специализированные курсы, предусмотренные учебной программой магистратуры.

## **I.1. Основные понятия и определения.**

**Полимер** – высокомолекулярное соединение с большой молекулярной массой (от нескольких тысяч до нескольких миллионов), в котором атомы, соединенные химическими связями, образуют линейные или разветвленные цепи, а также пространственные трехмерные структуры. Большое число полимеров получают синтетическим путем на основе соединений элементов реакциями полимеризации, поликонденсации, и других химических превращений. К полимерам относятся многочисленные природные соединения: белки, нуклеиновые кислоты, целлюлоза, крахмал, каучук и другие органические вещества.

В зависимости от строения основной цепи полимеры делятся на линейные, разветвленные, и пространственные структуры. Линейные и разветвленные цепи можно превратить в трехмерные действием химических агентов, света, и радиации, а также путем вулканизации.

**Олигомер**— молекула в виде цепочки из небольшого числа одинаковых составных звеньев. Этим олигомеры отличаются от полимеров, в которых число звеньев теоретически не ограничено. Верхний предел молекулярной массы олигомера зависит от его химических свойств. Свойства олигомеров сильно зависят от изменения количества повторяющихся звеньев в молекуле и природы концевых групп; с момента, когда химические свойства перестают изменяться с увеличением длины цепочки, вещество называется полимером.

**Мономер** - вещество, состоящее из молекул, каждая из которых может образовать одно или несколько составных звеньев.

**Составное звено** - атом или группа атомов, входящих в состав цепи молекулы олигомера или полимера.

**Степень полимеризации** - число мономерных звеньев в макромолекуле.

**Молекулярная масса** является важной характеристикой высокомолекулярных соединений - полимеров, определяющей их физические (и технологические) свойства. Число мономерных звеньев, входящих в состав различных молекул одного и того же полимерного вещества различно, вследствие чего молекулярная масса макромолекул полимера также неодинакова. Поэтому при характеристике полимеров обычно говорят о среднем значении молекулярной массы. В зависимости от способа усреднения - принципа, лежащего в основе метода определения молекулярной массы, различают три основных типа средних молекулярных масс.

**Среднечисловая молекулярная масса**  $\overline{M}_n$  - усреднение по числу макромолекул в полимере:

$$\overline{M}_n = \sum_{i=1}^N v_i M_i,$$

где  $v_i$ -числовая доля макромолекул с мол. массой  $M_i$ ,  $N$ - число фракций.

Определяют  $\overline{M}_n$  методами эбулиографии, паровой и мембранной осмометрии, криоскопии, методами определения концевых групп.

**Среднемассовая молекулярная масса** ( $\overline{M}_w$ )-усреднение по массе макромолекул в полимере:

$$\overline{M}_w = \sum_{i=1}^N w_i M_i = \frac{\sum_{i=1}^N v_i M_i^2}{\sum_{i=1}^N v_i M_i},$$

где  $w_i$  -массовая доля макромолекул с мол. массой  $M_i$ . Определяют  $\overline{M}_w$  методами светорассеяния, седиментации и диффузии.

**Молекулярно-массовое распределение (ММР)** полимера (или его полидисперсность) - является важной характеристикой полимера, и определяется соотношением количеств  $n_i$  макромолекул различной молекулярной массы  $M_i$  в данном полимере. Существование ММР характерно главным образом для синтетических полимеров и определяется статистическим характером реакций их образования. ММР оказывает существенное влияние на физические характеристики полимеров, и прежде всего на механические свойства.

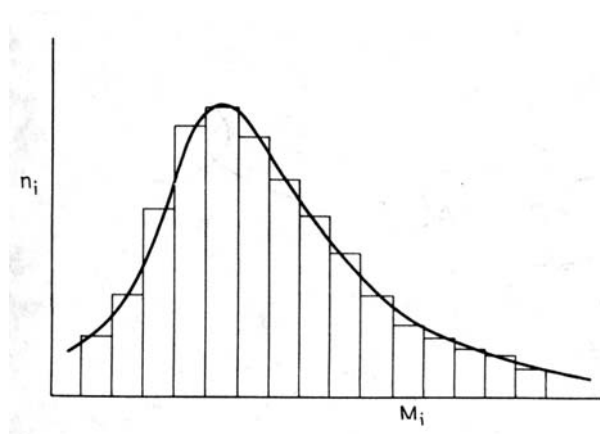


Рис. 1. Молекулярно-массовое распределение полимера.

ММР характеризуют числовой или массовой долей макромолекул, чьи молекулярные массы ( $M$ ) лежат в интервале от  $M$  до  $M + dM$ . Определяют *числовую* и *массовую* непрерывные дифференциальные функции ММР:

$$r_n(M) = (1/N_0) \cdot (dN_M/dM)$$

и

$$r_w(M) = (1/m_0) \cdot (dm_M/dM)$$

где  $dN_M$  - число макромолекул в интервале  $dM$

$dm_M$  - масса макромолекул в интервале  $dM$ ;

$N_0$ -общее число макромолекул в образце массой  $m_0$

Для количественного сравнения ММР различных полимеров пользуются соотношениями средних значений их мол. масс. Отношение  $\bar{M}_w/\bar{M}_n$  отражает статистическую ширину ММР. Нужно отметить, что все эти рассуждения имеют смысл для определения ММ и ММР растворимых полимеров, макромолекулы которых имеют линейную или слаборазветвленную структуру. Для сильно разветвленных и сетчатых полимеров понятие молекулярной массы и ММР теряет смысл.

Принципов положенных в основу классификации полимеров довольно много: по методу получения; по происхождению (синтетические, природные, искусственные); по химическому строению(таблица 1). Таблица 1. Классификация полимеров по химическому строению.

Ступени деления	Классификационный признак	Примеры деления по классификационному признаку
I (класс)	По однородности элементного состава основной цепи макромолекул	Гомоцепные и гетероцепные полимеры
II (подкласс)	По виду химических элементов в основной цепи	Полимеры, содержащие в цепи: одинарные, двойные и тройные связи, ациклические, ароматические, гетероциклические группировки и т.п.
III (группа)	По характеру химических связей в основной цепи макромолекул	Гомоцепные: карбоцепные, полисиланы, полигерманы, полисера и т.п. Гетероцепные: окикарбоцепные, азоткарбоцепные, кремнийкарбоцепные, азоткремнийцепные, серакремнийцепные, оксиалюминийцепные и т.п.
IV (подгруппа)	По типу заместителей у элементов основной цепи макромолекул	Полианы(карбоцепные полимеры, содержащие только одинарные связи в основной цепи): полиолефины (атомы Н или алкильные группы в качестве боковых заместителей); галогенсодержащие полианы Полифосфазены: полигалогенфосфазены, полиорганоксифосфазены
V (вид)	По структурной формуле составного повторяющегося звена	Галогенсодержащие полианы: поливинилхлорид, поливинилиденхлорид, тетрафторэтилен. Полиолефины: полиэтилен, полипропилен, полиизобутилен. Полидиорганосилоксаны: полидиметилсилоксан, полиметилтрифторфенилсилоксан, полифенил-β-цианэтилсилоксан. Полиамиды: полигексаметиладипамид, поли- <i>n</i> -фенилентрифталамид и т.п. Полидиорганосиланы: полидиметилсилан, полиметилциклогексилсилан и т.п.

Наиболее общая классификация по строению основной цепи (линейные, разветвленные, сетчатые), в последнее время сформировалась еще одна группа в которую вошли так называемые полимерные нанообъекты (дендримеры, сверхразветвленные полимеры, плотные молекулярные щетки, многолучевые звезды, наногели), но в рамках данного курса будут рассмотрены только первые три группы.

## 2. Важнейшие свойства полимерных веществ.

Уникальные потребительские свойства полимеров, определившие стремительный рост и широчайшее распространение полимерных материалов, до 150 млн.т., с начала 20 века, обусловлены двумя фундаментальными физическими свойствами – высокоэластичностью и вязкоупругостью высокомолекулярных соединений. Высокоэластичность проявляется в больших обратимых деформациях – до 800% под действием малых нагрузок. Это свойство реализуется в таких полимерных материалах как каучук и резина. вязкоупругость подразумевает проявление полимерных свойств, присущих твердому телу и жидкости, т.е. сочетание обратимой и необратимой (течение) деформаций. Вязкоупругость приводит к пластичности и пониженной хрупкости полимерных материалов, называемых пластиками, поскольку необратимое перемещение макромолекул под нагрузкой вызывает релаксацию напряжения и предотвращает материал от разрушения. Чтобы правильно прогнозировать изменение свойств полимеров и изделий из них, а следовательно, и правильно направить их свойства при создании этих материалов и изделий, нужно знать закономерности изменения механических свойств от строения макромолекул. От природы цепи макромолекулы зависят такие важнейшие характеристики, как жесткость (гибкость) цепи, кристалличность, межмолекулярное взаимодействие. Эти свойства макромолекул определяют такие основополагающие для механических свойств полимера параметры, как деформация и прочность при разрыве.



Рис. 2. Зависимость напряжения от деформации для полимеров с различной природой цепи.



На приведенном рисунке видно, как принципиально по разному ведут себя при деформации аморфный бутилкаучук и высококристаллический полипиразолон.

При выборе типа полимера для определенных задач руководствуются комплексом свойств, определяемых его природой:

- фазовым состоянием полимера (*кристаллическое, жидкокристаллическое, аморфное*);
- термическими свойствами (*термопластичные полимеры* –обладающие способностью размягчаться и плавиться при нагревании и растворяться в подходящих растворителях; *термореактивными* называют смолы, в которых под действием тепла реакционноспособные группы взаимодействуют между собой, при этом полимер необратимо отвердевает). *Температура стеклования (размягчения)* характеризует переход линейных и разветвленных полимеров из твердого стеклообразного состояния в высокоэластическое, а затем в вязкотекучее. *Температурой текучести* называется температурная точка перехода из вязкотекучего – в высокоэластическое состояние; *температура стеклования (размягчения)* характеризует переход линейных и разветвленных полимеров из твердого стеклообразного состояния в высокоэластическое, а затем в вязкотекучее; *температурой хрупкости*-полимер проявляет эластические свойства только при медленных деформациях и является хрупким при быстром приложении деформирующей нагрузки .
- релаксационными характеристиками; химической стойкостью; радиационной стойкостью; огнестойкостью; диэлектрическими свойствами; антифрикционными свойствами; мембранными свойствами; биodeградируемостью, перерабатываемостью.

## **II. СИНТЕЗ ПОЛИМЕРОВ.**

### **1. Классификация основных методов получения полимеров.**

Синтетические методы получения полимеров классифицируются по механизму реакций роста макромолекулярной цепи (*цепные и ступенчатые процессы*) и по природе активного центра (*радикальные и ионные процессы*).

#### **Классификация основных методов получения полимеров:**

- **Радикальная полимеризация** (цепной статистический процесс)
- **Ионная полимеризация** (стереорегулярный каталитический процесс)
- **Поликонденсация** (химические реакции многофункциональных мономеров с выделением низкомолекулярных продуктов)

- **Полиприсоединение** (химические реакции многофункциональных мономеров без выделения низкомолекулярных продуктов)

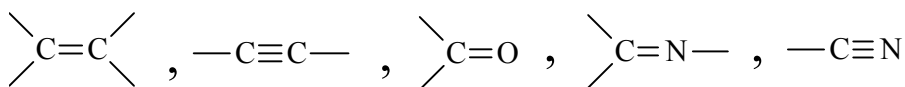
Общий признак: цепи содержат повторяющиеся звенья, идентичные по составу мономерам, образуются без потери фрагмента молекулы мономера

Обрыв цепи: рекомбинация и диспропорционирование растущих радикалов, реакция с ингибитором или примесью.

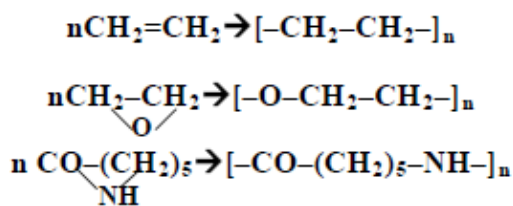
Особый случай 1: радикальная полирекомбинация: разрыв цикла с образованием бирадикалов, с последующей их полирекомбинацией : Цикл. димер  $*M^{*}+*M^{*}$   
\*MMMM\*

Особый случай 2: контролируемая радикальная полимеризация (обратимое ингибирование, ATRP, деградиционная передача цепи)

Мономеры, полимеризующиеся по цепному механизму:



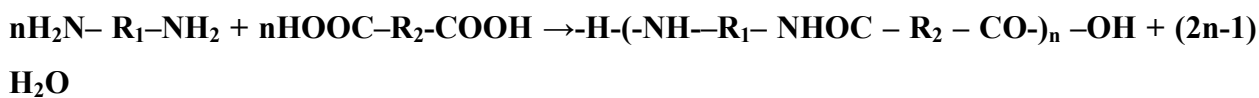
Типичным примером реакции цепной полимеризации являются все процессы получения полимеров из этилена и его производных:



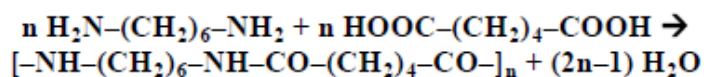
Мономеры, полимеризующиеся по ступенчатому механизму:

полифункциональные соединения с комплементарными группами

1)  $A_x+B_y$  (амины, карбоновые кислоты, гликоли, бис-фенолы и т.д)



2) Мономеры  $A_xB_y$ , например:



Виды процессов по природе активного центра:

- ❖ **радикальные** (активный центр – радикал или макрорадикал);
- ❖ **ионные** (активный центр – анион, катион или соответственно, макроанион, макрокатион);
- ❖ **ионно-координационные** (активные центры – анион или катион, для взаимодействия с которыми молекула мономера вследствие координационного взаимодействия соответствующим образом ориентируется в пространстве);
- ❖ **реакции с участием активных центров**, содержащих электроненасыщенные атомы (карбены  $\text{R}_2\text{C}$ , силилены  $\text{R}_2\text{Si}$ , где R-H галоген, органический радикал);
- ❖ **реакции нуклеофильного или электрофильного замещения.**

**Ионные процессы:** высокая скорость, низкая температура процесса, высокая чувствительность к заместителю; высокая чувствительность к примесям.

**Радикальная полимеризация:** более низкая скорость, 50-600С, низкая чувствительность к заместителю.

Скорость процесса резко уменьшается с конверсией, ММ резко возрастает к концу процесса.

## 2. Полимеризация. Термодинамика полимеризации.

Многие органические соединения с кратными связями  $\text{C}=\text{C}$ ,  $\text{C}=\text{O}$ ,  $\text{C}=\text{N}$ , , а также циклические мономеры способны в определенных условиях за счет раскрытия кратных связей или напряженных циклов образовывать длинные линейные цепи  $-\text{M}-\text{M}-$   $(\text{M})\text{CC}\equiv\text{CN}\equiv\text{-M-}$ . Хотя в полимеризации применяются радикальные, катионные и анионные инициаторы, их нельзя использовать подряд, без разбора, так как различные мономеры полимеризуются только в присутствии инициаторов определенного типа. Как видно из ниже приведенной таблицы, мономеры обладают значительной селективностью по отношению к типу активных центров, которые вызывают их полимеризацию. Большинство мономеров полимеризуется под действием радикальных инициаторов, хотя скорость реакции сильно зависит от природы мономера и инициатора. Вместе с тем

мономеры очень чувствительны к инициаторам ионного типа: одни не полимеризуются под действием анионных инициаторов, другие – катионных.

Таблица 2. Способность к полимеризации мономеров различной природы.

Мономер	Тип инициирования			
	радикаль- ный	катион- ный	анион- ный	ионно-коорди- ционный
Этилен	+	+	+	+
α-Олефины	-	-	-	+
1,1-Диалкилолефины	-	+	-	+
Диены-1,3	+	+	+	+
Стирол, его замещенные	+	+	+	+
Галогенированные олефины	+	-	-	+
Сложные виниловые эфиры	+	-	-	-
Акрилаты, метакрилаты	+	-	+	-
Акрилонитрил, акриламид	+	-	+	-
Простые виниловые эфиры	-	+	-	+
Альдегиды, кетоны	-	+	+	-
Изоцианаты	-	-	+	-
Нитрилы	-	-	+	-
Ацетиленовые соединения	-	-	+	-

**Что дает термодинамический анализ :**

- 1) Отвечает на вопрос о возможности получения полимера;
- 2) Подбор оптимальных условий для проведения реакции образования полимера (растворитель, температура, концентрация мономера, удаление побочного продукта, введение комплексообразователя для сдвига равновесия и т.д.);
- 3) Оценка термодинамической стабильности полимера;
- 4) Возможность влиять на морфологию полимера.

Способность мономера к полимеризации зависит от термодинамического и кинетического факторов. Если полимеризация термодинамически неразрешима, то ее невозможно осуществить ни в каких условиях. Полимеризация мономера возможна при условии  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ , где -  $\Delta G$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta S$  изменение свободной энергии Гиббса, энтальпии и энтропии системы при превращении мономера в полимер.

При полимеризации мономеров с кратными связями обычно  $\Delta H$  и  $\Delta S < 0$ . Это означает, что процесс полимеризации термодинамически возможен (разрешен) при температурах ниже некоторой предельной температуры, так как  $\Delta G < 0$  имеет место при  $\Delta H < T\Delta S$ , или  $T < T_{\text{п}} = \Delta H / \Delta S$  где -  $T_{\text{п}}$  верхняя предельная температура полимеризации.

При  $T > T_{\text{п}}$  и  $\Delta G > 0$  полимеризация термодинамически запрещена и возможна лишь деполимеризация макромолекул. *Деполимеризация* – это реакция, обратная полимеризации. Она протекает по цепному механизму и заключается в последовательном отщеплении молекул мономера от макромолекулы, имеющей на конце активный центр.

Таким образом, при  $T = T_{\text{п}}$  и  $\Delta G = 0$  в системе устанавливается полимеризационно-деполимеризационное равновесие.

Таблица 3. Равновесие полимеризация-деполимеризация для некоторых виниловых соединений:

Мономер	$[M]_{\text{р}}$ при 25 <sup>0</sup> С, моль/л	$T_{\text{пр}}$ для чистого мономера, <sup>0</sup> С
Винилацетат	$1 \cdot 10^{-9}$	-
Метилакрилат	$1 \cdot 10^{-9}$	-
Стирол	$1 \cdot 10^{-6}$	310
Метилметакрилат	$1 \cdot 10^{-3}$	220
$\alpha$ -Метилстирол	2.2	61

Сделанные выводы справедливы, если при полимеризации концентрация мономера и полимера не изменяется. Это, например, имеет место при гетерофазной полимеризации в массе. Более распространенной является полимеризация в растворителе, при которой концентрация мономера изменяется в ходе полимеризации. В таких системах  $T_{\text{п}}$  связана с равновесными концентрациями мономера.

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ} = -RT \ln K_{\text{равн}}$$

Величины  $\Delta H^{\circ}$ ,  $\Delta S^{\circ}$ ,  $\Delta G^{\circ}$  называются стандартной энтальпией, стандартной энтропией, стандартной энергией Гиббса. Теплота полимеризации может быть рассчитана через энергии связей:

$$-\Delta H = 2E_{\text{од}} - E_{\text{дв}},$$

где  $E_{од}$ ,  $E_{дв}$  – энергия одинарной и двойной связи.

Для производных этилена  $2E_{од} > E_{дв}$ , поэтому полимеризация этих мономеров – процесс экзотермический.

В таблице 4 приведены значения теплоты полимеризации и предельные температуры полимеризации некоторых мономеров.

Таблица 4. Характеристики некоторых мономеров.

Мономер	$-\Delta H$ , кДж/моль	$T_p$ , К	Мономер	$-\Delta H$ , кДж/моль	$T_p$ , К
Этилен	94,3	624	Формальдегид	21,0	393
Стирол	75,8	670	Ацетон	~0	100
Метилакрилат	78,0	–	Ацетонитрил	-15,5	–
Метилметакрилат	55,3	470			

Таблица 5. Теплоты полимеризации Q гетероатомных соединений.

Мономер	$E_{двойн}$ , ккал/моль	$E_{один}$	Q, ккал/моль	$-\Delta H$ , ккал/моль
Формальдегид	$H_2C=O$ 164	C-O 84,5	5	13.2
Ацетальдегид	$RCH=O$ 171	C-O 84,5	-2	11.0
Ацетон	$R_2C=O$ 174	C-O 84,5	-5	>0
Тиоальдегид	$H_2C=S$ 114	C-S 62.0	10	-
Нитрил	$RCN$ 21311	C-N 69.7 C=N 147	3.7	-
Мономер	$E_{двойн}$ , ккал/моль	$E_{один}$	Q, ккал/моль	$-\Delta H$ , ккал/моль
Формальдегид	$H_2C=O$ 164	C-O 84,5	5	13.2
Ацетальдегид	$RCH=O$ 171	C-O 84,5	-2	11.0
Ацетон	$R_2C=O$ 174	C-O 84,5	-5	>0
Тиоальдегид	$H_2C=S$ 114	C-S 62.0	10	-
Нитрил	$RCN$ 21311	C-N 69.7 C=N 147	3.7	-

Таблица 6. Теплоты полимеризации Q виниловых соединений.

Мономер CH <sub>2</sub> -CHR	Q, ккал/мо ль	Мономер CHR <sub>1</sub> -CHR <sub>2</sub>	Q, ккал/мо ль	Мономер CH <sub>2</sub> -CHR <sub>1</sub> R <sub>2</sub>	Q, ккал/мо ль
Этилен	22.5	Цис-2-Бутен	19.1	Изобутилен	13.0
Пропилен	20.5	Транс-2-Бу- тен	18.1	α-Метил-стирол	8.1
Бутен-1	20.5	Цис-2-Пен-тен	19.2	Этилме-такрилат	13.8
Гексен-1	19.8	Транс-2- Пентен	18.1	Метилмет- акрилат	13.2
Гептен-1	20.6	-	-	Метакрил-амид	13.4
Стирол	18.1	-	-	-	-
Метилмет- акрилат	18.8	-	-	-	-
Акриламид	19.8	-	-	-	-

### 3.Радикальная полимеризация.

*Радикальной полимеризацией* называется цепная реакция, протекающая через образование свободных радикалов. Она является одной из основных реакций получения высокомолекулярных соединений. В ней могут принимать участие различные мономеры винильного и диеновых рядов: этилен, винилхлорид, винилацетат, винилиденхлорид, тетрафторэтилен, акрилонитрил, метакрилонитрил, метилакрилат, метилметакрилат, стирол, бутадиен, хлоропрен и др.

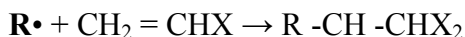
В простейшем случае схема радикальной полимеризации включает три стадии, которым соответствуют нижеследующие элементарные реакции: инициирование, рост цепи и обрыв цепи.

*Инициирование радикальной полимеризации* состоит в создании в реакционной системе свободных радикалов- инициаторов, способных начать реакционные цепи. Наиболее распространенный метод основан на осуществлении в среде мономера

термического гомолитического распада нестойких веществ. В качестве инициаторов широко используют различные типы перекисей: алкилперекиси (перекись трет-бутила), гидроперекиси (гидроперекись кумола), перэфиры (трет-бутилпербензоат), ацилперекиси (перекись бензоила) и др. Например:



Кроме перекисей в качестве инициаторов широко используют азосоединения, среди которых наибольшее распространение получил 2,2'-азо-бис-изобутиронитрил (АИБН): Инициаторы радикальной полимеризации обычно не отличаются селективным действием по отношению к разным мономерам, поэтому выбор инициатора чаще всего обуславливается температурой, при которой в каждом конкретном случае может быть достигнута желаемая скорость генерирования свободных радикалов. Энергия активации инициирования обычно близка к энергии связи, разрывающейся при распаде инициаторов, и колеблется в пределах 105—175 кДж/моль. Радикал, образующийся при распаде молекулы инициатора, присоединяется к двойной связи мономера и начинает реакцию цепь:



Полимеризацию при высоких температурах можно вызвать и без введения в систему специальных инициаторов. В этом случае образование радикалов происходит, как правило, вследствие разложения небольших количеств перекисных примесей, которые часто образуются при взаимодействии мономера с кислородом воздуха, или других случайных примесей. Возможность термического самоинициирования доказана только для ограниченного круга мономеров (стирола и некоторых его производных, метилметакрилата и ряда др.).

Для радикальной полимеризации при комнатной или пониженной температурах может быть использовано окислительно-восстановительное инициирование. Реакцию окислительно-восстановительного инициирования проводят в среде мономера. Полимеризацию в этом случае вызывают свободные радикалы, образующиеся в качестве промежуточных продуктов. Можно подобрать пары окислитель-восстановитель, растворимые в воде (пероксид водорода – сульфат двухвалентного железа: персульфат натрия - тиосульфат натрия и др.) или в органических растворителях (органические пероксиды - амины; органические пероксиды - органические соли двухвалентного железа и др.). Типичный пример окислительно-восстановительной реакции в водной среде – взаимодействие пероксида водорода с ионами двухвалентного железа:





Радикал **ОН.**, присоединяясь к молекуле мономера, инициирует радикальную полимеризацию.

Радикальная полимеризация может быть также вызвана действием излучений высокой энергии ( $\gamma$ -лучами, быстрыми электронами,  $\alpha$ -частицами, нейтронами и др.). Этот способ инициирования называется радиационно-химическим. Энергия активации фотохимического и радиационно-химического инициирования близка к нулю. Особенностью двух последних способов инициирования является возможность мгновенного включения и выключения облучающего излучения, что важно при некоторых исследовательских работах.

**Рост цепи** осуществляется последовательным присоединением молекул мономера к радикалам, возникающим в результате инициирования. Развитие кинетической цепи сопровождается образованием материальной цепи макрорадикала. Энергия активации реакций роста цепи лежит в пределах 10-40 кДж/моль. Константы скорости и энергия активации ( $E_{ак}$ ) реакции роста цепи в первую очередь зависят от природы мономера. Растворители, не склонные к специфическим взаимодействиям с молекулами мономера и растущими радикалами, не влияют на реакцию роста радикальной полимеризации. Реакционные способности в ряду мономеров и соответствующих им радикалов изменяются антибатно. Например, способность в ряду виниловых мономеров с заместителями:  $-C_6H_5$ ,  $-CH=CH_2$ ,  $-COCH_3$ ,  $-CN$ ,  $-COOR$ ,  $-R$ ,  $-OCOCH_3$ ,  $-OR$  (где  $R$  – алкил) уменьшается слева направо. Реакционная способность соответствующих радикалов уменьшается справа налево. При этом *чем выше реакционная способность мономера*, тем выше энергия активации реакции роста цепи, т.е. *ниже скорость его радикальной полимеризации*.

**Обрыв цепи** приводит к ограничению кинетических и материальных цепей. При этом происходит исчезновение в системе активных радикалов или их замена малоактивными радикалами, неспособными присоединять молекулы мономера. Обрыв цепи при радикальной полимеризации в основном происходит при взаимодействии двух растущих радикалов в результате их рекомбинации.

Реакция обрыва цепи протекает в три этапа: первый включает поступательную диффузию макрорадикалов с образованием объединенного клубка, второй — взаимное сближение активных концевых звеньев за счет сегментальной диффузии внутри объединенного клубка и третий — непосредственное химическое взаимодействие реакционных центров с образованием "мертвых" макромолекул. Энергия активации обрыва не превышает 6 кДж/моль и в основном определяется энергией активации взаимной диффузии радикалов.

Обрыв цепи может, вообще говоря, произойти при любой длине растущего макрорадикала. Поэтому при полимеризации образуются макромолекулы разной длины (степени полимеризации). В этом причина полимолекулярности синтетических полимеров, которая описывается соответствующим молекулярно-массовым распределением (ММР).

**Передача цепи** также приводит к ограничению материальных цепей при полимеризации. Реакции передачи цепи весьма характерны для радикальной полимеризации. Сущность этих реакций состоит в отрыве растущим радикалом атома или группы атомов от какой-либо молекулы (передатчика цепи). В результате радикал превращается в валентнонасыщенную молекулу и образуется новый радикал, способный к продолжению кинетической цепи. Таким образом, при реакциях передачи материальная цепь обрывается, а кинетическая нет.

**Кинетика радикальной полимеризации.** Скорость инициирования при использовании термически распадающихся инициаторов в условиях, когда распад инициатора происходит по нецепному механизму, можно выразить уравнением:

$$V_{ин} = 2fk_{рас}[I]$$

где  $[I]$  — концентрация инициатора,  $f$  — эффективность инициатора, которая обычно лежит в пределах от 0.5 до 1.0,  $k_{рас}$  — константа скорости распада инициатора.

Скорость роста цепи  $V_p$  выражается уравнением:

$$V_p = \sum_{i=1}^n k_{ip}[R_i^*][M]$$

где  $k_{ip}$  — константа скорости присоединения мономера к радикалу степени полимеризации  $n=i$ ,  $[R_i^*]$  — концентрация радикалов степени полимеризации  $i$ ,  $[M]$  — концентрация молекул мономера.

При образовании полимеров большой молекулярной массы с хорошим приближением можно принять, что  $k_{ip}$  не зависит от степени полимеризации радикала (практически начиная со степени полимеризации 3-4).

Скорость исчезновения радикалов в результате рекомбинации и диспропорционирования описывается уравнением:

$$-\frac{d[R^*]}{dt} = k_o[R^*]^2$$

где  $k_o$  - константа скорости обрыва (в предположении, что реакционная способность радикалов в реакциях обрыва не зависит от их степени полимеризации).

Общая скорость полимеризации, равная скорости исчезновения мономера в системе, при условии, что *степень полимеризации образующегося полимера достаточно велика и мономер расходуется только на полимеризацию*, идентична скорости роста цепей, т.е.

$$-\frac{d[M]}{dt} \equiv V_p = k_p[M][R^*]$$

**Степень полимеризации.** Из кинетических данных можно рассчитать степень полимеризации полученного полимера. Эта величина, характеризующая среднечисловую молекулярную массу полимера, равна числу молекул мономера, включившихся за время полимеризации в состав полимерных цепей, деленному на число образовавшихся материальных цепей. Если полимеризация протекает в условиях квазистационарности в отсутствие ингибитора, то при достаточно малой глубине превращения, когда полимера в системе еще мало и, следовательно, скоростью передачи цепи на полимер и расходом мономера можно пренебречь.

**Молекулярно-массовое распределение (ММР) продуктов радикальной полимеризации.** На основании рассмотренной кинетической схемы радикальной полимеризации можно вычислить функцию распределения образующихся макромолекул по степеням полимеризации. Характер этой функции отражает роль различных реакций ограничения роста цепи. Изучение ММР продуктов полимеризации позволяет детально разобраться в механизме процесса. Для вывода функции ММР введем параметр  $\alpha$ , определяющий вероятность гибели растущего радикала:

$$\alpha = \frac{\sum V_o}{V_p}$$

При больших глубинах превращения наблюдается возрастание вязкости реакционной среды при увеличении концентрации растворенного в ней полимера, что приводит к замедлению диффузии макрорадикалов и резко уменьшает вероятность их рекомбинации или диспропорционирования. В связи с этим эффективная константа скорости обрыва значительно уменьшается. Концентрация радикалов в системе возрастает, а скорость полимеризации увеличивается. Это явление называют “гель-эффектом”. Если при радикальной полимеризации образуется полимер, нерастворимый или ограниченно набухающий в реакционной среде, то эффекты, связанные с диффузионным торможением

реакции бимолекулярного обрыва проявляются уже начиная с очень малых глубин превращения.

**Радикальная сополимеризация.**

Радикальную сополимеризацию обычно инициируют теми же способами, что и радикальную полимеризацию. Для неё, в принципе, характерны те же механизмы роста, обрыва и передачи цепи. Рассмотрим сополимеризацию двух мономеров. Предполагая, что активность радикалов роста определяется лишь типом *концевого звена*, следует учитывать четыре элементарные реакции роста:

Реакция роста	Скорость реакции роста
$\sim R_1^{\bullet} + M_1 \xrightarrow{k_{11}} \sim R_{11}^{\bullet}$	$k_{11}[R_1^{\bullet}][M_1]$
$\sim R_1^{\bullet} + M_2 \xrightarrow{k_{12}} \sim R_{12}^{\bullet}$	$k_{12}[R_1^{\bullet}][M_2]$
$\sim R_2^{\bullet} + M_1 \xrightarrow{k_{21}} \sim R_{21}^{\bullet}$	$k_{21}[R_2^{\bullet}][M_1]$
$\sim R_2^{\bullet} + M_2 \xrightarrow{k_{22}} \sim R_{22}^{\bullet}$	$k_{22}[R_2^{\bullet}][M_2]$

где  $M_i$  — мономер  $i$ -ого типа;  $\sim R_j$  — макрорадикал, оканчивающийся звеном  $M_j$ , а  $k_{ij}$  — константа скорости присоединения  $M_j$  мономера к радикалу  $\sim R_i$ . Рассматриваемая модель получила название "*модель концевого звена*" сополимеризации.

Скорости превращения мономеров при сополимеризации описывается уравнениями:

$$-\frac{d[M_1]}{dt} = k_{11}[R_1^{\bullet}][M_1] + k_{21}[R_2^{\bullet}][M_1]$$

$$-\frac{d[M_2]}{dt} = k_{12}[R_1^{\bullet}][M_2] + k_{22}[R_2^{\bullet}][M_2]$$

Из отношения скоростей этих реакций с учетом условия стационарности для концентраций радикалов (21) несложно получить следующее выражение, характеризующее на начальных стадиях превращения, когда без большой ошибки можно положить концентрации мономеров  $[M_1]$  и  $[M_2]$  величинами постоянными, зависимость состава получаемого сополимера от состава мономерной смеси:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \cdot \frac{r_1[M_1] + [M_2]}{[M_1] + r_2[M_2]}$$

$r_1$  и  $r_2$  - константы сополимеризации- представляют собой отношения констант скоростей присоединения к данному радикалу "своего" и "чужого" мономеров.

$$\text{где } r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}}, \text{ а } r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}},$$

Значение  $r_1$  и  $r_2$  зависят от химической природы реагирующих мономеров.

Зависимость состава сополимеров от состава смеси мономеров удобно характеризовать диаграммой "состав мономерной смеси - состав сополимера". Форма кривых на диаграмме составе зависит от значений  $r_1$  и  $r_2$ . При этом возможны следующие случаи: 1)  $r_1=r_2=1$ , т.е. для всех соотношений концентраций мономеров в реакционной смеси состав сополимера равен составу исходной смеси (прямая б), 2)  $r_1>1$  и  $r_2<1$ , т.е. для всех соотношений концентраций мономеров в исходной смеси сополимер обогащен звеньями  $M_1$  (кривая а), 3)  $r_1<1$  и  $r_2>1$ , т.е. для всех исходных соотношений концентраций мономеров сополимер обогащен звеньями  $M_2$  (кривая г), и наконец, 4)  $r_1<1$  и  $r_2<1$ , т.е. при малых содержаниях  $M_1$  в исходной смеси мономеров сополимер обогащен звеньями  $M_1$ , а при больших — звеньями  $M_2$  (кривые в и д). В последнем случае наблюдается склонность к чередованию в сополимере звеньев  $M_1$  и  $M_2$ , которая тем больше, чем ближе к нулю значения  $r_1$  и  $r_2$ . Случай  $r_1>1$  и  $r_2>1$ , которому должна соответствовать тенденция к отдельной полимеризации мономеров в смеси, обычно на практике не реализуется. Величины  $r_1$  и  $r_2$  могут быть определены экспериментально. Знание их позволяет предсказать состав сополимера и распределение мономерных звеньев в цепях при любом соотношении мономеров в смеси. Значения  $r_1$  и  $r_2$  при радикальной сополимеризации и, следовательно, состав сополимера обычно слабо зависят от природы растворителя и очень мало меняются с температурой.

Таблица 7. Константы радикальной сополимеризации некоторых мономеров:

$M_1$	$M_2$	$r_1$	$r_2$	$r_1 r_2$
1,40	Бутадиен	0,80		1,12
Стирол	Метилметакрилат	0,52	0,46	0,24
Стирол	Винилацетат	55,0	0,01	0,55
Стирол	Малеиновый ангидрид	0,01	0	0
Винилацетат	Винилхлорид	0,23	1,70	0,39
Метилакрилат	Винилхлорид	9,0	0,08	0,75

*Свойства сополимеров зависят не только от среднего состава, но и от характера распределения звеньев в макромолекулах и от композиционной однородности продуктов*

сополимеризации. Так, при одном и том же среднем составе сополимера свойства последнего могут значительно изменяться в зависимости от характера распределения звеньев в цепи сополимера, например, при составе 1:1, звенья могут распределяться хаотически (статистический сополимер), либо возможно строгое чередование звеньев обоих типов (чередующийся сополимер), либо образуя последовательности звеньев каждого типа (блок-сополимеры).

#### **4. ИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ.**

Общей чертой ионных процессов полимеризации является гетеролитический характер актов превращения молекул мономера в составные повторяющиеся звенья полимерных молекул. Ионные процессы являются более универсальными, чем радикальные.

Скорость ионной полимеризации и строение образующихся макромолекул зависит от природы реакционной среды – ее полярности и сольватирующей способности. Для одной и той же системы мономер – ионный инициатор в разных растворителях могут наблюдаться различные кинетические закономерности.

В ионной полимеризации реакции обрыва, как правило, являются мономолекулярными, а могут вообще отсутствовать (*безобрывная полимеризация с образованием «живущих» полимеров*).

При ионной полимеризации имеется возможность более тонкого регулирования размеров и структуры макромолекул. Так, при использовании ионных катализаторов удается синтезировать полимеры с заданной молекулярной массой и сравнительно узким молекулярно-массовым распределением (ММР), а также стереорегулярные полимеры, которые при радикальной полимеризации вообще не образуются.

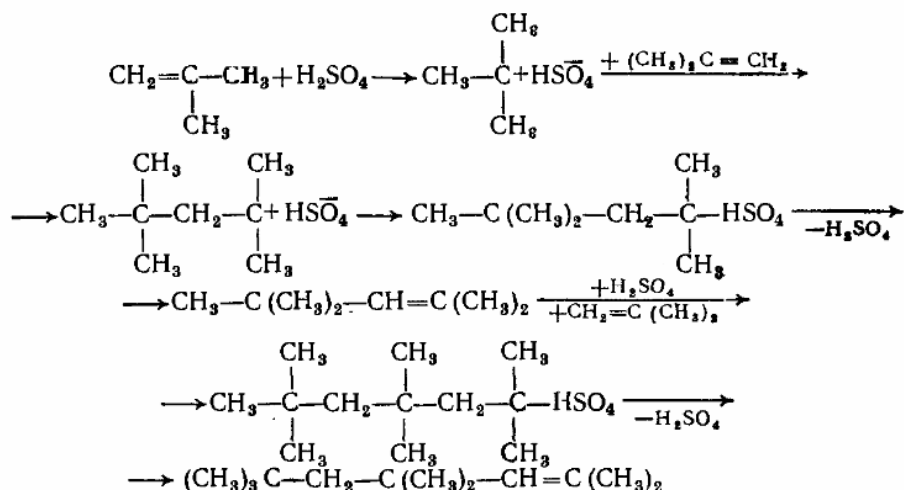
В зависимости от природы среды и реагирующих мономеров ионные процессы полимеризации соответствуют различным кинетическим схемам, справедливым для строго определенных условий.

Ионная полимеризация может быть *катионной и анионной*.

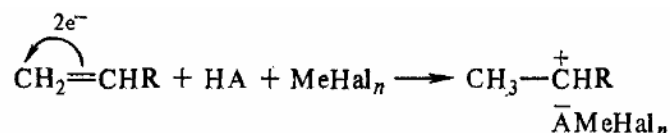
##### **Катионная полимеризация.**

*Инициаторы* катионной полимеризации:  $H^+$ , неорганические апротонные кислоты,  $SnCl_4$ ,  $AlCl_3$ ,

Пример катионного процесса:



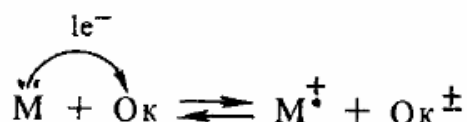
Все процессы катионного инициирования включают двухэлектронный перенос:



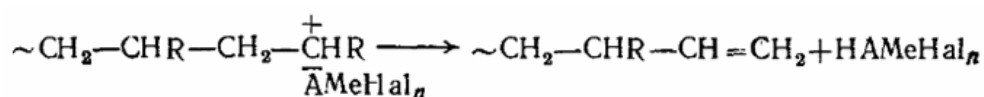
Значительный интерес представляет также инициирование с помощью одноэлектронного переноса с участием окислителей (Ок), которое приводит к возникновению радикал-катионов (M<sup>•+</sup>):



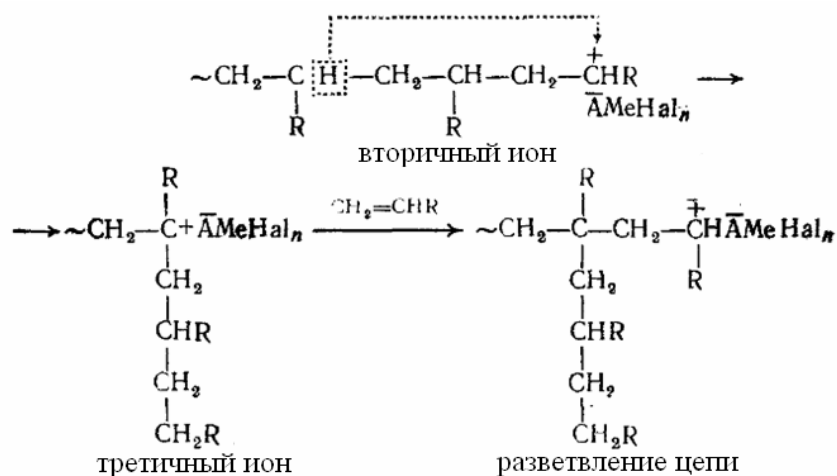
или в общем виде



Рост материальной цепи прекращается в результате отщепления (регенерации) комплексной кислоты от растущего иона и превращения его в неактивный незаряженный полимер:



Разветвление может иметь место не только в результате передачи цепи, но и вследствие перегруппировки первичного или вторичного иона в более устойчивый третичный:



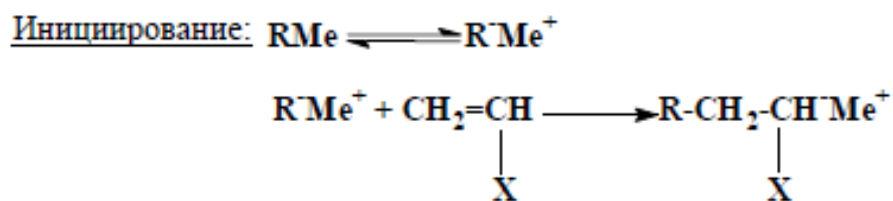
Катионная полимеризация обычно осуществляется при температурах порядка от -50 до -70°C; рост макроиона является регулируемым процессом, зависящим от природы ионной пары. Реакция, как правило, проводится в среде с низкой электрической постоянной (например, углеводороды), поэтому анион катализатора не удаляется от растущего макроиона на значительное расстояние. Вследствие близости этого противоиона, характер которого зависит от природы катализатора и сокатализатора, он оказывает заметное влияние на реакции обрыва и роста цепи.

### Анионная полимеризация.

Инициаторы анионной полимеризации: электронодонорные соединения (щелочные металлы, их алкоголяты и т. д.), металлоорганические соединения  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ . В анионную полимеризацию легко вступают *мономеры* винилового и дивинилового рядов, содержащие *электроноакцепторные заместители* у двойной связи, например, цианистый винилиден, нитроэтилен, акрилонитрил, метакрилонитрил, стирол, акриловые и метакриловые эфиры, и др.

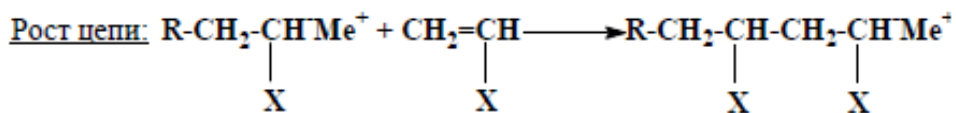
Способность виниловых и дивиниловых мономеров к анионной полимеризации возрастает с увеличением электроотрицательности заместителя. Кроме того, в анионную полимеризацию могут вступать окиси олефинов, лактоны, лактамы, некоторые карбонилсодержащие соединения, например, альдегиды (по связи  $\text{C}=\text{O}$ ) и др.

Механизм анионной полимеризации под влиянием металлалкила можно в упрощенном виде представить схемой:

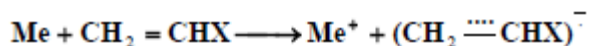




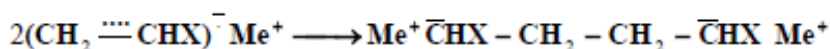
где: X – C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, CN, CH=CH<sub>2</sub>, COOR и др.



По аналогичному механизму происходит анионная полимеризация, катализируемая щелочными металлами. Различие заключается лишь в том, что на стадии иницирования возникают *анион-радикалы* за счет переноса электрона от металла на молекулу мономера:

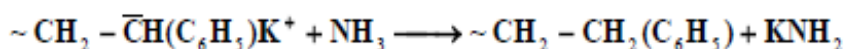


Анион-радикалы быстро рекомбинируют, давая дианионы. Таким образом, реакционноспособными оказываются оба конца растущей цепи:



При анионной полимеризации реакции ограничения роста цепей возможны как за счет реакций передачи цепи (путем отрыва активным центром протона от растворителя или мономера, либо путем переноса гидрид-иона с конца растущей цепи на противоион или мономер), так и за счет спонтанной изомеризации активного центра, сопровождающейся уменьшением его активности.

Передача цепи через растворитель протекает, например, при анионной полимеризации стирола, катализируемой раствором калия в жидком аммиаке:



Однако в ряде случаев при анионной полимеризации удается избежать реакций ограничения роста цепи. Тогда после превращения всего мономера в реакционной массе сохраняются активные полимерные карбанионы — "живые" цепи, число которых равно числу первоначально введенных молекул катализатора за вычетом прореагировавших с примесями — загрязнениями полимеризационной среды, отравляющими катализатор. В простейшем случае характер кинетики такого процесса определяется только отношением констант скоростей реакций иницирования ( $k_{ин}$ ) и роста ( $k_p$ ). При  $k_{ин} \gg k_p$  для скорости реакции и молекулярной массы выполняются простые соотношения:

$$V_p = k_p [M][I_0] \text{ и } \overline{P}_n = nq \frac{[M_0]}{[I_0]}$$

где  $q$  — степень превращения,  $n=1$  или  $2$  в зависимости от механизма роста цепи в один или два конца, соответственно, а  $[M]_0$  и  $[I]_0$  — исходные концентрации мономера и инициатора в системе. При  $k_{ин} \gg k_p$ , т.е. в условиях, когда все цепи начинают расти практически одновременно, возможно образование полимеров с узким молекулярно-массовым распределением ( $M_w/M_n \leq 1.1$ ).

Влияние среды в ионной полимеризации сводится в основном к стабилизации тех или иных форм образующихся ионизованных составляющих активного центра и к изменению реакционной способности активных центров. Стабилизация заряженных активных центров молекулами растворителя существенна при самом их возникновении, поскольку при этом компенсируются энергетические потери на гетеролитический разрыв химических связей при образовании иницирующих ионов. Изменение реакционной способности активных центров в различных средах происходит за счет влияния полярности среды, специфической сольватации, сокаталитического действия растворителя. В катионной полимеризации среди этих факторов доминирующим является полярность среды. Обычно, при увеличении полярности среды катионной полимеризации и молекулярная масса образующегося полимера возрастают. Так при полимеризации, в системе стирол—SnCl<sub>4</sub>—растворитель скорость реакции возрастает примерно в 100 раз, а молекулярная масса — в 5 раз при переходе от бензола ( $\epsilon=2,3$ ) к нитробензолу ( $\epsilon=36$ ).

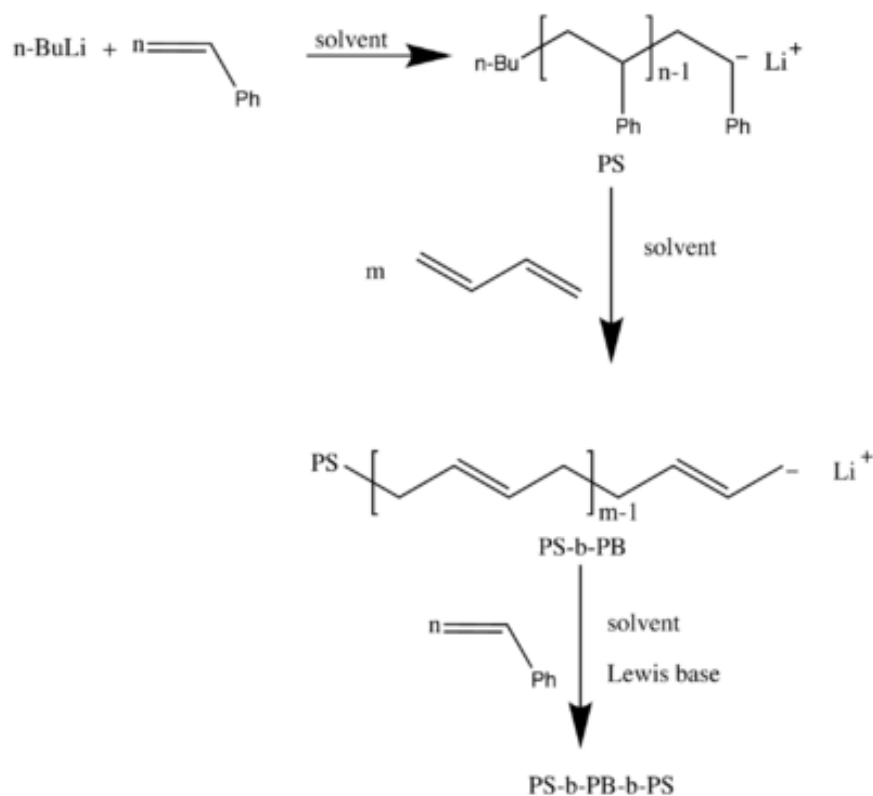
В ряде случаев решающую роль играет не только полярность растворителя, но и его сольватирующая способность. Молекулы растворителя, способные к комплексообразованию с молекулами возбуждителя, могут сильно изменить, а в некоторых случаях совершенно подавить его активность. Так, о-нитротолуол и этиловый спирт имеют близкую диэлектрическую проницаемость, однако в среде спирта, в отличие от реакции в о-нитротолуоле катионная полимеризация не идет.

### *Сополимеризация.*

Ионная сополимеризация селективнее, чем радикальная. Число пар сомономеров, способных к сополимеризации по катионному или анионному механизму, ограничено вследствие более широкого диапазона значений реакционной способности мономеров при ионной сополимеризации. У способных к ионной сополимеризации пар сомономеров наблюдается тенденция к сополимеризации по идеальному типу. Тенденция к образованию регулярно чередующихся сополимеров обычно полностью отсутствует.

Другой характерной особенностью ионной сополимеризации является чувствительность  $r_1$  и  $r_2$  мономеров к изменению катализатора, реакционной среды или температуры.

Типичный пример ионной сополимеризации — получение блочного полистирол/полибутадиенового каучука:



Активность мономеров при анионной сополимеризации притивоположна активности их при катионной сополимеризации. Так, установлено, что по степени увеличения активности под влиянием заместителей последние можно расположить в следующем порядке:  $-\text{CN} > -\text{COOR} > -\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $-\text{CH}=\text{CH}_2 > -\text{H}$ . Мономеры с электронодонорными заместителями очень мало активны при анионной сополимеризации.

#### *Способы проведения ионной полимеризации.*

Выбор способа полимеризации определяется конкретными требованиями к продукту полимеризации и природой полимеризуемого мономера и используемого инициатора. Существуют следующие способы проведения полимеризации: в блоке, в растворе, в эмульсии.

*Полимеризация в блоке* (блочная полимеризация) – это полимеризация мономера в конденсированной фазе в отсутствии растворителя. Если реакцию ведут до практически полного превращения мономера, то получают монолит (блок), имеющий форму сосуда, в которой был залит исходный мономер. При блочной полимеризации можно использовать как инициаторы радикальной, так и катализаторы ионной полимеризации, растворимые в мономере.

Преимущество способа: возможность использования блоков полимера без последующей переработки и отсутствие стадии отделения от растворителя.

Основной недостаток – сложность отвода выделяющего тепла, особенно при высокой вязкости системы.

*Полимеризация в растворе* – полимеризация в жидкости, смешивающейся с мономером и с образующимся полимером ("лаковый способ"), либо в среде, растворяющей только мономер.

Преимущество способа – легкость отвода выделяющегося тепла.

Недостатки метода связаны с необходимостью дополнительных затрат на подготовку растворителя, отделение и регенерацию растворителя, промывку и сушку полученного полимера. Кроме того, полимеризацию в этом случае трудно довести до полного исчерпания мономера и получить продукт высокого молекулярного веса, так как концентрация мономера непрерывно убывает и на конечной стадии оказывается очень малой.

*Полимеризация в эмульсии* (эмульсионная полимеризация) – один из распространенных промышленных способов получения полимеров, осуществляемый в среде с высокоразвитой поверхностью раздела между несмешивающимися фазами, одна из которых содержит мономер. Инициаторами эмульсионной полимеризации, вообще говоря, могут служить как ионы, так и радикалы. При проведении эмульсионной полимеризации в качестве дисперсионной среды чаще всего используют воду. В таком случае мономер, нерастворимый или плохо растворимый в воде, вводят в количестве 30-60 об.%. Для стабилизации эмульсии используют поверхностно-активные вещества ПАВ (олеаты, пальмитаты, лаураты щелочных металлов, натриевые соли ароматических и высокомолекулярных жирных сульфокислот и др.). При достаточно высоких концентрациях ПАВ в водных растворах образуются мицеллы эмульгатора. Мономер частично растворяется в мицеллах, а частично остается в системе в виде достаточно крупных капель (диаметр порядка 10-4см), стабилизированных эмульгатором. Число мицелл в системе примерно в 108 раз больше числа капель мономера. Полимеризацию обычно инициируют водорастворимыми низкотемпературными окислительно-восстановительными инициаторами. Полимеризация начинается в мицеллах, которые вскоре превращаются в латексные частицы полимера коллоидных размеров, окруженные слоем эмульгатора. После исчерпания мицеллярного эмульгатора новые частицы не образуются, а имеющиеся увеличиваются в размере за счет диффузии мономера из капель. Полимеризация завершается после израсходования капель мономера. В каплях мономера полимеризация практически не происходит, так как инициатор растворим лишь в водной фазе, а вероятность столкновения иницилирующего радикала с каплей гораздо меньше, чем с мицеллой. Важно подчеркнуть, что мицеллы, а затем и образующиеся из них латексные

частицы служат эффективными ловушками для радикалов. Обратный выход макрорадикалов из частиц в водную среду невозможен в виду нерастворимости полимера в воде (выйти из частицы могут лишь низкомолекулярные радикалы, образующиеся в частицах за счет реакции передачи цепи). Такой механизм изолирования радикалов, являющийся специфическим для эмульсионной полимеризации, позволяет значительно повысить концентрацию радикалов роста по сравнению с гомогенными процессами при равных скоростях инициирования вследствие невозможности взаимного обрыва радикалов из разных латексных частиц. Это обстоятельство открывает возможность получения полимеров с высокими молекулярными массами при скоростях реакции, значительно превышающих скорости при гомогенной полимеризации.

Преимущества метода - легкость теплоотвода.

Недостатки метода в основном связаны с дополнительными затратами на очистку конечного продукта от эмульгатора..

Эмульсионная полимеризация широко используется для получения полимеров на основе сопряженных диенов: бутадиена и изопрена и др. Этим способом полимеризуют также винилацетат, винилхлорид, акрилаты, метакрилаты и их смеси.

## 5. ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ

Поликонденсация – это процесс синтеза высокомолекулярных соединений, в котором рост макромолекул происходит путем химического взаимодействия исходных молекул друг с другом, с реакционноспособными группами n-меров, накапливающихся в ходе реакции, а также молекул n-меров между собой.

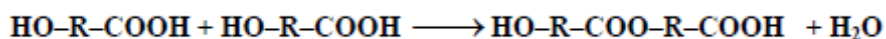
Согласно этому определению схему реакции поликонденсации можно представить следующим образом:



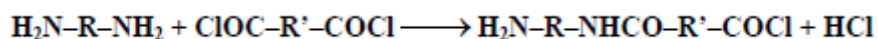
где –  $\sim M_i$ ,  $\sim M_j$  и  $\sim M_{i+j}$  - соответственно,  $i$ ,  $j$  и  $i+j$ -меры, причем  $i$  и  $j$  могут быть любым числом, в том числе и единицей.

Для получения макромолекул путем поликонденсации может быть, в принципе, использована любая реакция конденсации или присоединения, известная в органической химии. Как правило, при реакциях конденсации наблюдается выделение низкомолекулярных веществ (воды, спирта, аммиака, хлористого водорода и т.д.).

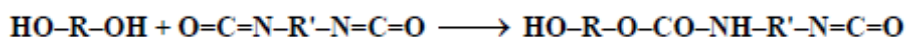
Примерами могут служить реакции полиэтерификации:



полиамидирования:



При этом *в отличие от полимеризации*, элементарный состав продуктов поликонденсации в данном случае не совпадает с составом мономерных соединений, т.к. каждый химический акт поликонденсации сопровождается выделением молекулы низкомолекулярного продукта. Приведенной выше общей схеме поликонденсации соответствуют также некоторые разновидности процессов, которые не сопровождаются выделением низкомолекулярных продуктов. К их числу, например, относится синтез полиуретанов из гликолей и диизоцианатов:



Подобные поликонденсационные процессы часто называют *полиприсоединением*. По кинетическим закономерностям реакции полиприсоединения весьма схожи с реакциями поликонденсации. В обоих типах поликонденсационных процессов рост макромолекул осуществляется путем взаимодействия функциональных групп молекул мономеров или таких же групп находящихся на концах уже образовавшихся цепей различной молекулярной массы. Получаемые в результате этих реакций промежуточные полимерные продукты вполне устойчивы и могут быть выделены в свободном виде. Однако они содержат на концах реакционноспособные группы и поэтому способны к дальнейшим реакциям конденсации, как друг с другом, так и с соответствующими мономерными молекулами. Отсюда следует, что теоретически поликонденсация может считаться завершённой лишь тогда, когда прореагируют все концевые функциональные группы, в результате чего должна образоваться одна гигантская циклическая макромолекула. На практике, однако, это никогда не достигается. Таким образом, принципиальное отличие поликонденсации от полимеризации заключается в различии самого способа роста макромолекул. Напомним, что при полимеризации рост цепи осуществляется путем последовательного присоединения только мономерных единиц к активному концу растущей цепи. Процесс формирования полимерной цепи путем взаимодействия функциональных групп с образованием низкомолекулярного побочного продукта.

***Разновидности:***

Поликонденсация, в которой участвуют только бифункциональные молекулы, приводит к образованию линейных макромолекул. Такую поликонденсацию обычно называют *линейной*. Поликонденсация, в которой участвуют молекулы с тремя или большим числом функциональных групп, приводит к образованию разветвленных или, в конечном счете, трехмерных (сетчатых) структур. Такую поликонденсацию называют *разветвленной* (или *трехмерной*).

Поликонденсация, в которой участвует только один мономер, содержащий минимум две функциональные группы, называется *гомополиконденсацией*. Поликонденсация с участием, по крайней мере, двух разных типов мономеров, каждый из которых содержит одинаковые функциональные группы, реагирующие только с функциональными группами другого, называется *гетерополиконденсацией* (например, синтез полигексаметиленадипамида (найлон-6,6) из гексаметилендиамина и адипиновой кислоты). При гомо- и гетерополиконденсации образуются макромолекулы гомополимеров, которые состоят из повторяющихся звеньев одного типа. Существуют также реакции *сополиконденсации*, приводящие к образованию сополимеров. В последнем случае макромолекулы содержат повторяющиеся звенья нескольких типов. К таким реакциям относят совместную поликонденсацию мономеров (амино- или оксикислот), каждый из которых способен вступать в реакцию гомополиконденсации.

Более распространены реакции *интербиополиконденсации* с участием трех мономеров. Функциональные группы двух из этих мономеров (называемых сомономерами) непосредственно между собой не реагируют, но способны взаимодействовать с функциональными группами третьего мономера (называемого интермономером). Обратимся теперь к равновесию между исходными низкомолекулярными веществами и продуктами линейной поликонденсации. В зависимости от абсолютного значения константы равновесия  $K$  различают *обратимую (равновесную) и необратимую (неравновесную) поликонденсацию*. Если в условиях реакции степень превращения и молекулярная масса получаемых полимеров определяется равновесными концентрациями реагентов и продуктов реакции, то такая поликонденсация называется *равновесной или обратимой*. Обычно это характерно для процессов с  $K=10\div 100$ . Например, при полиэтерификации пентаметиленгликоля и адипиновой кислоты  $K=6$ , а при полиамидировании  $\omega$ -аминоундекановой кислоты  $K=8.9$ . Если же  $K>10^3$ , то степень превращения функциональных групп и молекулярная масса получаемого полимера определяются не термодинамическими, а кинетическими факторами, такую поликонденсацию называют *неравновесной или необратимой*. Так, при поликонденсации диаминов с дихлорангидридами ароматических дикарбоновых кислот  $K\gg 10^5$ .

В случае обратимой поликонденсации равновесие между продуктами конденсации и выделяющимися низкомолекулярными соединениями достигается уже при сравнительно небольших степенях превращения. Поэтому для получения полимера высокой молекулярной массы в этом случае из системы необходимо постоянно удалять образующийся низкомолекулярный продукт. Напротив, при необратимой поликонденсации реакции, обратные росту, практически не существенны.

### ***Кинетика поликонденсации.***

При рассмотрении механизма поликонденсации принимают, что реакционная способность функциональных групп не зависит от длины молекулярной цепи, которой она принадлежит и от вязкости реакционной среды, которая сильно возрастает при поликонденсации (принцип Флори). Принятие этих допущений позволяет при рассмотрении кинетики пользоваться единой константой скорости реакции конденсации и концентрациями функциональных групп.

*Линейная поликонденсация.* Скорость линейной поликонденсации измеряется скоростью изменения концентрации одной из расходуемых в реакции функциональных групп ( $C_a$  или  $C_b$ ):

$$-\frac{d[C_a]}{dt} = -\frac{d[C_b]}{dt} = k'[C_{кат}][C_a][C_b]$$

где  $k'$  — константа скорости.  $[C_{кат}]$  — концентрация катализатора, которую принимают постоянной в течение всего процесса. Если  $[C_a]=[C_b]=[C]$ , то:

$$-\frac{d[C]}{dt} = k[C]^2$$

где  $k=k'[C_{кат}]$ . Катализаторами поликонденсации служат те же соединения, которые катализируют аналогичные реакции монофункциональных веществ. Например, в качестве катализаторов полиэтерификации используют минеральные кислоты, сульфокислоты, кислые соли и т.д.

После интегрирования уравнения (33) получим:

$$kt[C_0] = \frac{q}{1-q}$$

где  $q = \frac{[C_0] - [C]}{[C_0]}$  — глубина превращения.  $[C_0]$  и  $[C]$  — начальная и текущая концентрации функциональных групп, соответственно.

Уравнение (34) справедливо для неравновесных процессов и для начальной стадии равновесных процессов, когда можно пренебречь скоростью обратной реакции. Кинетические характеристики этих процессов сильно различаются. Равновесные процессы характеризуются малыми скоростями ( $k \sim 10^{-3} \div 10^{-5}$  л/моль.с) и сравнительно высокими значениями энергии активации ( $85 \div 170$  кДж/моль); они могут быть экзо- и эндотермическими. Для большинства случаев неравновесной поликонденсации характерны высокие скорости ( $k$  достигает  $10^5$  л/моль.с) и низкие значения энергии активации ( $8 \div 40$  кДж/моль); эти процессы, как правило, сильно экзотермичны.



Средняя степень полимеризации образующегося полимера  $\bar{P}_n$  в отсутствие реакций обратной росту выражается в виде:

$$\bar{P}_n = \frac{[C_0]}{[C]} = \frac{1}{1-q} = 1 + k[C_0]t$$

В соответствии с этим определением величина  $\bar{P}_n$  для поликонденсационных процессов учитывает вклад всех  $n$ -меров, включая вклад молекул мономеров, присутствующих в реакционной среде. (Напомним, что для полимеризационных процессов эта величина характеризует только молекулы полимера без учета вклада молекул мономера). Как видно из уравнения  $\bar{P}_n$  линейно возрастает во времени реакции, эксперимент хорошо подтверждает этот результат.

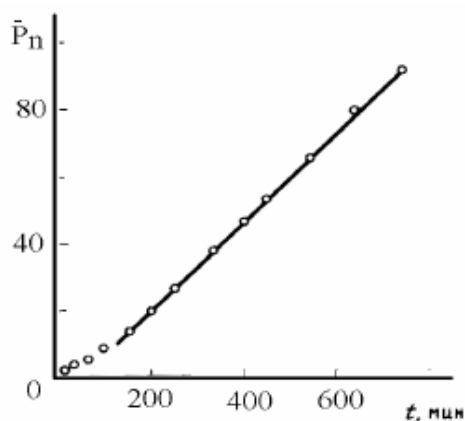


Рис. 2 Зависимость среднечисловой степени полимеризации от времени реакции при поликонденсации адипиновой кислоты и этиленгликоля при 1090С,  $[n\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SOOH}] = 0,4$  моль%.

При линейной поликонденсации предельное значение степени полимеризации должно теоретически бесконечно увеличиваться с ростом  $q$ . Однако практически достичь степени полимеризации, превышающей 103 очень трудно. Одна из причин этого — трудность достижения строгой стехиометрии реагирующих функциональных групп из-за протекания побочных реакций. Причиной понижения  $\bar{P}_n$  может быть, в частности, присутствие монофункциональных веществ, присоединение которых к концу растущей цепи приводит к образованию неактивных концов. Монофункциональные соединения могут образовываться в реакционной системе в результате побочных реакций, например, декарбоксилирования карбоксильных групп при повышенных температурах. В некоторых случаях небольшие количества монофункциональных соединений специально вводят в реакционную смесь для регулирования молекулярной массы образующихся полимеров. Такие добавки называют стабилизаторами молекулярных масс. Другой причиной ограничения растущих цепей при поликонденсации являются реакции циклизации. В

отличие от линейной конденсации при циклизации реагируют функциональные группы одной и той же молекулы, приводящие к образованию циклов, не способных к дальнейшему росту цепей.

К числу побочных реакций при получении полимеров методами поликонденсации в первую очередь следует отнести реакции циклизации, рассмотренные выше. Поэтому мономеры следует выбирать с таким расчетом, чтобы исключить возможность внутримолекулярной конденсации, приводящей к образованию значительных количеств устойчивых циклических продуктов. Этого можно достичь применением исходных компонентов, у которых реакционные группы отделены друг от друга таким числом углеродных атомов, при котором в реакционной системе невозможно образование пяти- и шестичленных циклов.

### ***Методы проведения процессов поликонденсации.***

*Линейную поликонденсацию* проводят в расплаве, в растворе, на границе раздела фаз ("межфазная поликонденсация"), а также в твердом состоянии.

Поликонденсацию *в расплаве* обычно проводят при 200-280°C в атмосфере инертного газа. На конечной стадии в реакторе создают высокий вакуум, что позволяет достичь наиболее полного удаления выделяющихся в реакции низкомолекулярных соединений.

Поликонденсация в расплаве — основной промышленный метод линейной поликонденсации. Его достоинством служит возможность получения высокомолекулярного полимера с достаточно высокой скоростью и в отсутствие растворителя; недостатком — необходимость получения расплава полимера, что затруднительно или невозможно для высокоплавких полимеров. Поликонденсацию в расплаве применяют для получения полиамидов, полиэфиров и др.

При *поликонденсации в растворе* отпадает необходимость получать расплав полимера. Однако меньшие скорости реакций, большая вероятность образования циклических продуктов и трудность удаления низкомолекулярных продуктов реакции ограничивают применение этого метода. Обратимую поликонденсацию в растворе в промышленности используют редко. Напротив, необратимая поликонденсация в растворе находит в последние годы все более широкое применение в промышленных процессах.

Разновидностью подиконденсации в растворе следует считать *межфазную* необратимую поликонденсацию, при которой полимер образуется на границе раздела двух несмешивающихся жидких фаз. Например: 1) водного раствора гликоля или диамина и 2) раствора хлорангидрида двухосновных кислот в органических растворителях. Взаимодействие мономера происходит быстро при низких температурах и практически необратимо; кроме того, выделяющийся хлористый водород сразу же поглощается водной

фазой. Подача компонентов в зону реакции регулируется скоростью их диффузии к границе раздела фаз, поэтому отпадает необходимость соблюдения стехиометрического соотношения исходных компонентов.

При поликонденсации *на границе раздела фаз* образуются полимеры высокого молекулярного веса. Другим преимуществом метода является возможность получения высокоплавких полимеров. Этим методом получены полиэфиры, полиамиды, полиуретаны, полимочевины и др. Применяя межфазную поликонденсацию, можно совместить получение полимера и производство из него изделий: волокон, пленок. К числу недостатков метода относится невысокая чистота и неоднородность получаемых полимеров.

**Трехмерная поликонденсация.** При поликонденсации мономеров, содержащих более двух реакционноспособных функциональных групп, образуются разветвленные и сшитые (сетчатые) полимеры. Характерным признаком трехмерной поликонденсации является гелеобразование, которое наблюдается при определенной степени превращения, зависящей от условий реакции. Полимерный гель нерастворим, поскольку он представляет собой химически связанную сетчатую структуру макроскопических размеров. Кроме геля в реакционной среде существует растворимая золь-фракция. После достижения геля-точки количество золь-фракции быстро убывает за счет присоединения линейных макромолекул к сетчатой структуре. Физическое состояние реакционной массы при этом резко изменяется. При приближении к геля-точке вязкость системы резко возрастает, в геля-точке реакционная масса теряет текучесть и приобретает эластичность, а при завершении реакции переходит в твердый и неплавкий материал.

Кинетическим условием образования геля является обращение в бесконечность средневесовой молекулярной массы системы, среднечисловая молекулярная масса при этом невелика, поскольку в реакционной среде к геля-точке остается много непрореагировавших молекул.

- *Представители полимеров, получаемых поликонденсационными методами:*
- 1) Полиэфиры (пЭТФ, глифталевые (пентафталевые) смолы; полиарилаты);
- 2) Полиамиды (арамиды);
- 3) Фенолформальдегидные смолы;
- 4) Полиэпоксиды;
- 5) Поликарбонаты;
- 6) Полиимиды;
- 7) Полисилоксаны;
- 8) Ароматические простые эфиры (окислительная конденсация);

- 9)Полиуретаны;
- 10)Полипараксилилен;

### **III. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ.**

Рассмотрение химических реакций полимеров важно по практическим соображениям, поскольку с их помощью возможно получение высокомолекулярных соединений нового типа с технически ценными свойствами. Реакции в цепях полимеров приобретают все большее значение и в некоторых случаях являются единственным способом получения полимеров.

Различают три типа реакций полимеров:

реакции без изменения степени полимеризации (полимераналогичные превращения);

реакции, приводящие к ее увеличению;

реакции, приводящие к уменьшению степени полимеризации макромолекулы.

#### **1.Особенности реакционной способности функциональных групп макромолекул**

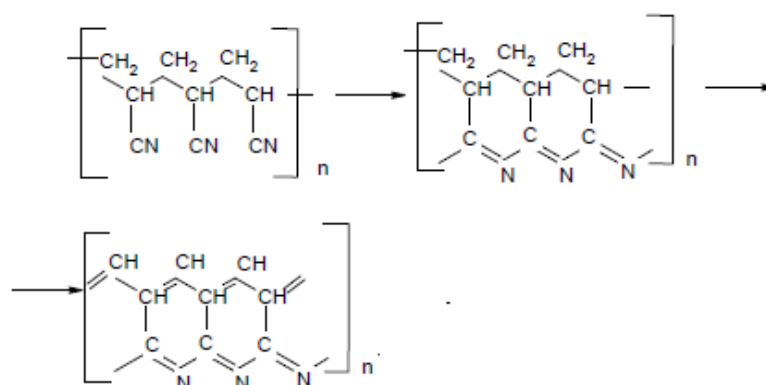
*Реакционная способность функциональных групп* макромолекул в соответствии с допущением Флори не зависит от длины цепи, с которой эта группа связана, и во многих случаях не отличается от реакционной способности соответствующих низкомолекулярных аналогов.

Химические реакции функциональных групп макромолекул или отдельных атомов основной цепи, в ходе которых длина и строение скелета цепи сохраняются, но изменяются состав и строение боковых групп, называются *полимераналогичными превращениями*. Полимераналогичные превращения - способ химического и структурного модифицирования полимеров и получения новых полимерных материалов (напр., простых и сложных эфиров целлюлозы, хлорир. полиолефинов и ПВХ), особенно таких, которые трудно или невозможно синтезировать другим путем. Например, Хлорирование полиэтилена приводит к нарушению регулярности цепи, к потере способности кристаллизоваться, а при содержании хлора 30-40% его можно использовать как каучук. Фосфохлорирование полиэтилена придает ему огнестойкость, сульфохлорирование повышает его устойчивость к растрескиванию. Полимераналогичные превращения играют важную роль в процессах стабилизации полимеров; напр., экранированием концевых групп макромолекул замедляют деструкцию полимеров.

Однако во многих полимераналогичных превращениях длинноцепочечная природа реагента обуславливает ряд специфических особенностей. Так, при полимераналогичных превращениях в разбавленных растворах молекулы растворителя и низкомолекулярного реагента могут неравномерно распределяться между макромолекулярными клубками и остальной частью раствора, вследствие избирательной сорбции и сольватации. Такой клубок можно рассматривать как микрореактор, локальная концентрация реагента в котором существенно отличается от средней концентрации в растворе. В силу такого концентрационного эффекта кинетические закономерности полимераналогичных превращений и такой же реакции низкомолекулярного аналога будут различны.

Изменение при полимераналогичных превращениях химической природы звеньев может сказываться на реакционной способности ближайших к ним функциональных групп. Этот эффект соседних звеньев может приводить к значительному автоускорению реакции (гидролиз полиакрилатов, полиметакрилатов, поливинилацетата) или ее автозамедлению (хлорирование полиэтилена, кватернизация поли-4-винилпиридина алкил- и бензилгалогенидами). С конфигурационным эффектом связаны различия в кинетике и механизме полимераналогичных превращений полимеров различной конфигурации. Так, скорость гидролиза изотактических полиметилметакрилата и полиметилметакрилата выше, чем синдиотактических. Конформационные эффекты - изменение доступности функциональных групп для низкомолекулярного реагента в результате изменения конформации макромолекулы в ходе самой реакции и возможность влияния на реакционную способность не только ближайших, но и удаленных по цепи групп. Надмолекулярный эффект обусловлен уменьшением доступности функциональных групп в гетерогенных системах, причем скорость полимераналогичных превращений в значительной мере определяется морфологией полимера (например, при хлорировании полиэтилена в твердой фазе скорость реакции в аморфных участках выше, чем в кристаллических).

*Внутримолекулярные реакции* протекают с участием функциональных групп или атомов, принадлежащих одной и той же макромолекуле. Они не приводят к изменению степени полимеризации полимера, однако они вызывают изменение скелета основной цепи. Часто в результате таких реакций образуются достаточно термостойкие полимеры с системой сопряженных двойных связей (например, при дегидрохлорировании ПВХ или дегидратации поливинилового спирта) или полимеры с внутримолекулярными циклами (например, при циклизации полиакрилонитрила или полиамидокислот с образованием полиимидов)



## 2.Химические реакции, приводящие к изменению степени полимеризации макромолекул.

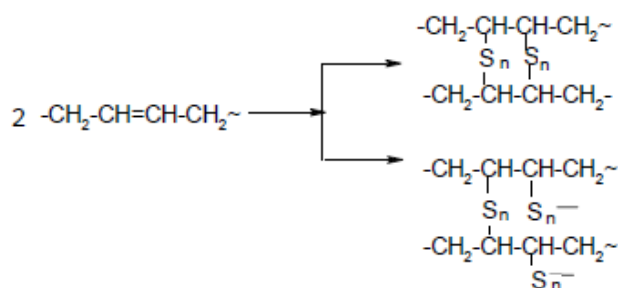
Химические реакции, приводящие к изменению степени полимеризации макромолекул, включают

1) реакции, приводящие к увеличению степени полимеризации.

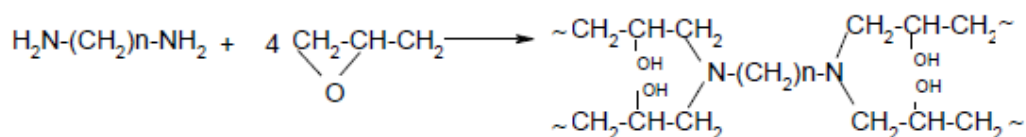
К увеличению степени полимеризации макромолекул приводят реакции их сшивки, привитой и блок-сополимеризации.

Наиболее известными реакциями рассматриваемого класса, имеющими большое практическое значение, являются реакции вулканизации каучуков и отверждение эпоксидных смол. Наиболее распространенный промышленный процесс вулканизации диеновых каучуков основан на использовании серы.

Установлено, что вулканизация серой протекает по цепному механизму, первой стадией которого является образование активных центров в результате раскрытия при нагревании восьмичленных циклов серы:



Отверждение эпоксидных смол происходит в результате их взаимодействия с соединениями, содержащими две или более функциональные группы, способные присоединяться к эпоксидной группе (многоосновные кислоты, их ангидриды и амины). Например, реакция отверждения смолы полиэтиленполиамином может быть представлена следующей схемой:



2) реакции, в процессе которых степень полимеризации уменьшается (*деструкция полимеров*), то есть при которых протекает разрыв химических связей в макромолекулах и происходит уменьшение степени полимеризации полимера. В зависимости от места разрыва химических связей различают деструкцию в основной и боковых цепях полимера. Деструкция в основной цепи может протекать по закону случая (равновероятный разрыв химической связи в любом месте микромолекулы) и как деполимеризация (отщепление мономерных звеньев с концов полимерной цепи). Деструкции принято классифицировать по внешним факторам (тепло, ионизирующая радиация, мех. напряжения, свет, O<sub>2</sub>, влага и др.), вызывающим ее, на термическую, радиационную, механическую и др. Часто причиной деструкции полимеров является одновременное действие нескольких факторов, например, тепло и O<sub>2</sub> приводят к термоокислительной деструкции. Нередко всю сумму превращений, происходящих в полимере под действием внешних факторов, называют деструкцией. Деструкция - одна из причин старения полимеров. Как правило, она является цепным процессом и включает следующие основные стадии:

- 1) инициирование (образование активных центров деструкции);
- 2) продолжение, или развитие, цепи (совокупность реакций с участием активных центров, приводящих к изменению химической структуры и физических свойств полимера);
- 3) обрыв кинетич. цепи (процессы дезактивации активных центров). Термическая деструкция (под действием высоких температур в отсутствие O<sub>2</sub> и других факторов) в зависимости от типа полимера происходит с заметной скоростью выше 230-430 °С. Процесс в большинстве случаев протекает по радикально-цепному механизму. Основные стадии его можно рассмотреть на примере полиэтилена.

Инициирование (самая медленная стадия) осуществляется в результате термического распада макромолекулы с образованием макрорадикалов:



Развитие цепи включает изомеризацию радикалов (ур-ние 1), отщепление молекул мономера (2) или высших олефинов (3), передачу цепи на соседние макромолекулы (р-ция  $\text{R}^* + \text{R}'\text{H} : \text{RH} + \text{R}'^*$ ) и разрыв макромолекулы (4):



Обрыв цепи происходит при взаимодействии двух радикалов:



В зависимости от соотношения скоростей отдельных стадий при термической деструкции образуются различные количества мономера и продуктов с меньшей ММ, чем у исходного полимера, а при глубокой деструкции - нередко кокс. Пример сложного процесса, включающего радикальные, ионные и молекулярные реакции - термодеструкция ПВХ.

*Фотохимическая деструкция* (фотолиз) вызывается светом, поглощаемым хромофорными группами полимера, продуктами термического или термоокислительного его превращения и (или) примесями. При фотолизе, помимо разрыва химических связей, происходят сшивание, образование двойных связей и свободных радикалов. Процесс характеризуют квантовым выходом разрывов цепи (числом разрывов на поглощенный квант света), который для разных полимеров лежит в пределах  $10^0$ - $10^1$ .

*Радиационная деструкция* вызывается жесткой ионизирующей радиацией ( $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ -излучением), ускоренными электронами и ионами. Основной процесс - отщепление водорода и небольших боковых групп, напр.  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ . Из-за высокой концентрации свободных радикалов в относительно небольших участках в-ва эта деструкция сопровождается сшиванием макромолекул, в большинстве случаев преобладающим над самой деструкцией.

*Механохимическая деструкция* протекает при действии на твердые полимеры постоянных и переменных механических нагрузок или при перемешивании расплавов и растворов полимеров. Первая стадия этой деструкции - разрыв полимерной цепи под действием напряжений:



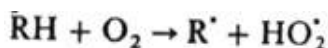
Далее в полимере могут протекать те же процессы, что и при термической деструкции.



Действие на полимеры химических веществ приводит к *окислительной* (O<sub>2</sub>) или *химической* (O<sub>3</sub>, вода, кислоты, щелочи, Cl<sub>2</sub> и т. п.) *деструкции*. Последнюю подразделяют на озонную, гидролитическую и др.

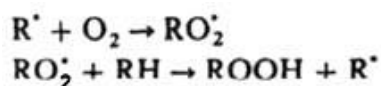
*Окислительная* (или термоокислительная) деструкция - многостадийная цепная реакция.

Основные стадии: 1. Инициирование (зарождение цепи):

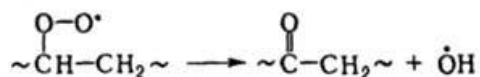


(где RH - мономерное звено полимера, например ~ CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub> ~).

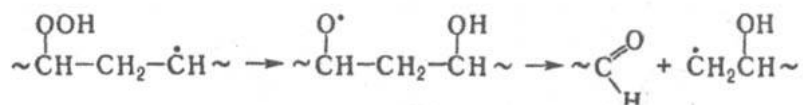
2. Развитие цепи:



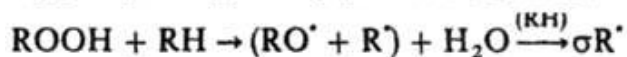
В ряде случаев при температурах выше 200 °С процесс осложняется распадом пероксильного радикала RO<sup>\*</sup><sub>2</sub>, например:



а при умеренных температурах - вторичными реакциями, например:

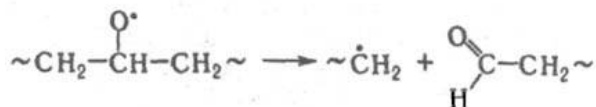


3. Разветвление цепи протекает в результате распада гидропероксидных групп - OOH, например:



Параллельно образуются различные низко- и высокомолекулярные продукты.

Радикалы RO<sup>\*</sup> могут распадаться по схеме:



**Стабилизация полимеров** – совокупность методов, применяемых с целью повышения устойчивости полимера к действию различных факторов, рассмотренных выше, в условиях переработки, хранения и эксплуатации. Основной способ стабилизации – внесение в полимер специальных добавок, так называемых стабилизаторов, снижающих скорости химических процессов, ответственных за старение полимера.

По механизму можно выделить *цепную* и *нецепную* стабилизацию.

Первая связана с дезактивацией активных центров цепного процесса (цепное ингибирование), вторая - с дезактивацией веществ, участвующих в любых реакциях в полимере, приводящих к его старению (нецепное ингибирование).

К цепной относится стабилизация полимеров при их термоокислит. деструкции при температурах, не превышающих 250-300 °С. В этих случаях стабилизаторы (ингибиторы) InH обрывают цепи окисления, взаимодействуя с радикалами  $RO_2^{\cdot}$  и  $R^{\cdot}$  и образуя малоактивные радикалы  $In^{\cdot}$ , например:  $RO_2^{\cdot} + InH \rightarrow ROOH + In^{\cdot}$ . Однако при повышенных температурах радикалы  $In^{\cdot}$  становятся более активными и могут участвовать в процессах, приводящих к инициированию деструкции. Кроме того, в этих условиях возможен интенсивный распад гидропероксидов ROOH с образованием активных радикалов (вырожденное разветвление) и ускорение других нежелательных элементарных стадий окисления.

Ингибиторами термоокислит. деструкции являются фенолы, нафтолы, аминафенолы и др. соединения с подвижным атомом водорода, причем эффективность этих веществ существенно зависит от их химического строения, в частности от наличия заместителей в ароматическом ядре. Примеры высокоактивных ингибиторов - пространственно затрудненные фенолы типа 2,6-ди-трет-бутил-4-метилфенола (ионол) и ароматические амины типа N-фенил-2-нафтиламина (неозон-Д). Эти стабилизаторы наиболее эффективны для полиолефинов.

Другой тип стабилизаторов - соединения, быстро реагирующие с продуктами окисления - гидропероксидами, которые являются разветвляющими агентами. В результате таких реакций не должны образовываться активные радикалы. Примеры таких стабилизаторов - сульфиды и эфиры фосфористой кислоты (фосфиты). Обрыв цепей ароматическими фосфитами может происходить по схеме:



( $ArO^{\cdot}$  - неактивный феноксильный радикал). При использовании смесей фенолов и аминов с фосфитами и сульфидами обычно наблюдается заметный синергический эффект (см. ниже). К веществам, разрушающим гидропероксидные группировки на макромолекулах, относятся, например, полигард [трис(4-нонилфенил)фосфит] и дилаурилтиодипропионат. Восстановителями гидропероксидов являются также амины, селеноэфиры и др.

Особое значение при стабилизации полимеров имеет *синергизм*, который заключается в том, что защитное стабилизирующее действие смеси веществ превышает аддитивный эффект защитного действия индивидуальных компонентов (в концентрациях, равных суммарной концентрации всех стабилизаторов). Синергизм можно характеризовать разными способами. В частности, синергический эффект определяют как

превышение периода индукции окисления в присутствии смеси веществ над периодом индукции в присутствии наиболее эффективного компонента, взятого в концентрации, равной суммарной концентрации смеси. Одно из важных условий синергизма - непрерывная регенерация стабилизатора (ингибитора). Значительный синергический эффект наблюдается при использовании смесей аминов и фенолов (например, смеси неозона-Д и 2,6-ди-трет-бутилфенола), фенилзамещенных фенолов и сульфидов, оксида железа (акцептора кислорода) и аскорбиновой кислоты, а также в системах, когда один компонент разрушает гидропероксиды без образования радикалов, а другой - обрывает цепи. Примерами стабилизирующих систем последнего типа служат смеси аминов и фенолов с сульфидами и фосфитами.

Применяемые стабилизации полимеров при действия света *светостабилизаторы* поглощают фотохимически активные компоненты солнечного света, дезактивируют возбужденные молекулы, поглотившие квант света (тушение возбужденных состояний) или замедляют так называемой темновые реакции, инициируемые светом. Применяют также светостабилизаторы, дезактивирующие фотохимически активные примеси и продукты фотопревращений. Например, сажа поглощает фотохимически активный свет, тушит возбужденные состояния полимера и примесей, ингибирует темновые реакции. С. классифицируют по хим. строению (гидроксифенилбензотриазолы, гидроксифеноны, арилсалицилаты, пространственно затрудненные амины и др.), осн. механизму действия.

### **3. ПОЛИМЕРНЫЕ СЕТКИ.**

*Полимерные сетки* - полимеры со сложной топологической структурой, образующие единую пространственную сетку. Обычно молекулярная масса (более  $10^9$  г/моль) сетчатых полимеров соизмерима с размерами системы, т.е. весь объем полимера представляет собой одну молекулу.

Сетчатые полимеры содержат узлы сшивки - химические, физические и топологические. В большинстве сетчатых полимеров узлы образованы химическими связями, как, например, в термореактивных полимерах (феноло-, amino-, мочевино-формальдегидные и эпоксидные смолы, полиуретаны и др.), вулканизатах на основе натуральных и синтетич. каучуков, сшитом полистироле. Сетчатые полимеры, содержащие узлы сшивки химической природы, обычно не растворимы ни в каких растворителях, хотя могут набухать в них, и неплавки. Если же растворение протекает, то оно обычно сопровождается химической деструкцией полимера. По этим же причинам

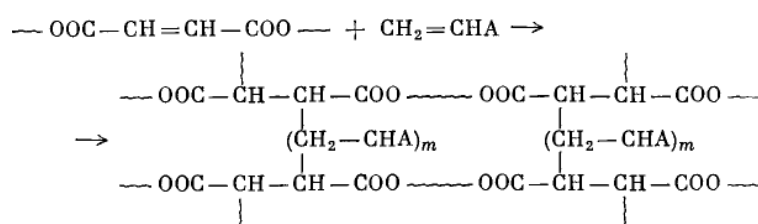
сетчатые полимеры не могут переходить без деструкции в вязкотекучее состояние при повышении т-ры.

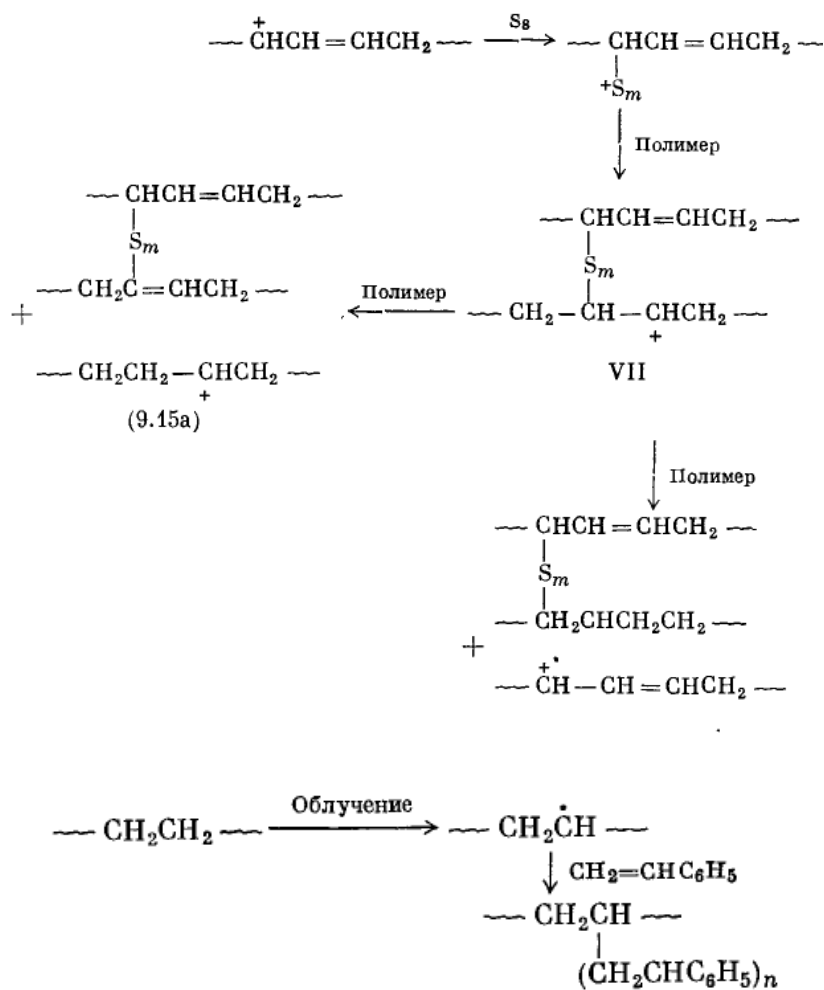
Физические узлы образованы за счет электростатических, ван-дер-ваальсовых или водородных связей. Примерами могут служить желатин, крахмал, многие линейные или разветвленные полимеры, содержащие полярные группы. Вследствие низкой прочности узлов сшивки эти полимеры могут переходить в вязкотекучее состояние и быть частично или полностью растворимыми.

Важным классом сетчатых полимеров являются т. наз. взаимопроникающие полимерные сетки, получаемые путем одновременного или последовательного формирования в системе сеток разного типа по различным химическим механизмам. Особенностью такого рода сетчатых полимеров является наличие сложной фазовой структуры, возникающей в результате невозможности полного фазового разделения компонентов системы. Известны взаимопроникающие сетки, одним из компонентов к-рых является полиуретан, другим-полиэфир, полиакрилат, поли-уретанакрилат, сополимер стирола с дивинилбензолом или бутадие-н-стирольный каучук, а также сетки на основе трехмерного полиуретана и линейных полиакрилатов и др.

Топологическую структуру сетчатых полимеров характеризуют концентрацией узлов сшивки и иногда молекулярно-массовым распределением цепей между узлами. Связь между концентрациями цепей ( $n_c$ ) и узлов ( $v_c$ ) определяется соотношением:  $v_c = n_c f / 2$ , где  $f$ -функциональность узла. Под функциональностью узла понимают число реализованных ветвлений, т. е. прореагировавших функциональных групп. В зависимости от концентрации узлов сетчатые полимеры условно делят на редкосшитые (вулканизаты) и густосшитые (или частосшитые). В последних  $v_c \gg 10^{-3}$  моль·см<sup>-3</sup>.

Сетчатые полимеры получают полимеризацией или поликонденсацией полифункциональных мономеров или олигомеров, а также сшиванием сформированных полимерных цепей, т. е. образованием поперечных связей между линейными и разветвленными макромолекулами. Сшивание осуществляется по реакционноспособным группам полимера или (и) под действием - сшивающих агентов, а также ионизирующих излучений. Например:





В процессе образования сетчатых полимеров система меняет свои свойства: растут ее вязкость, температура стеклования, модуль упругости. При некоторой критической глубине превращения, называемой точкой гелеобразования, система становится нерастворимой, приобретает равновесную упругость. Начиная с этого момента в системе появляется, а затем резко нарастает доля нерастворимого полимера (гель-фракция) и падает доля растворимой части полимера (золь-фракции). Точка гелеобразования м.б. рассчитана по известным характеристикам исходной системы (среднемассовая функциональность реагентов, их относительные количества и молекулярно-массовое распределение). Получаемые соотношения обычно не вполне точно описывают экспериментальные результаты, т.к. при их выводе не учитывается в достаточной степени реакция циклизации - образование узлов между цепями, уже связанными в единую систему.

Свойства сетчатых полимеров зависят не только от химической природы полимерного звена, но и от топологической структуры сетки, в частности от концентрации и функциональности узлов. Наиболее ярко топологическая структура проявляется в высокоэластическом состоянии.

Цепи, которые вносят вклад в равновесные упругие свойства сетчатых полимеров, называются эластически активными. Концентрация таких цепей определяет равновесную степень набухания сетчатых полимеров ( $\Phi$ ), которую можно вычислить, зная активность р-рителя  $a_1$ :

$$\ln a_1 = \ln(1 - V_2) + V_2 + \chi V_2^2 + n_c V_0 (V_2^{1/3} - 2V_2/f),$$

где  $V_0$ - молярный объем р-рителя,  $\chi$ -константа взаимодействия полимера с растворителем (константа Флори-Хаггинса),  $V_2$ -объемная доля полимера. При  $a_1 = 1$  величина  $\chi = V_2^{-1}$

Густосшитые полимеры обычно находятся в стеклообразном состоянии, т.к. увеличение концентрации узлов сетки приводит к повышению времени отклика полимера на любое возмущающее воздействие, т. е. к замедлению процессов релаксации в сетчатых полимерах.

Редкосшитые сетчатые полимеры по морфологической структуре мало чем отличаются от линейных полимеров. Они образуют глобулы, сферолиты, кристаллиты, фибриллы и др. структуры, характерные для линейных полимеров. Однако по мере увеличения концентрации узлов сетки все труднее образуются хорошо упакованные морфологические структуры с высокой степенью упорядоченности межузловых цепей, так что степень кристалличности и т-ра плавления падают. Для густо-сшитых полимеров основным структурным элементом является глобула.

Уникальная способность сетчатых полимеров обратимо деформироваться в высокоэластическом состоянии или набухать до очень больших (сотни и даже тысячи процентов) деформаций позволила на их основе создать разнообразные РТИ, шины, гидрогели, сорбенты и мембраны с регулируемым размером пор. Сетчатые полимеры широко применяют для создания лаков, клеев, герметиков, покрытий, пластмасс, связующих в композиционных материалах и т.п. Важной особенностью сетчатых полимеров является то, что при их формировании сразу получают не материал, а изделия. Один из недостатков сетчатых полимеров - трудности их вторичного использования.

## ЛИТЕРАТУРА

### ОСНОВНАЯ

1. Практикум по высокомолекулярным соединениям, под редакцией В.А. Кабанова, Учебное пособие, М.: Химия, 1987
2. Семчиков Ю.Д. Высокомолекулярные соединения, Учебник, М. Академия, 2003
3. Киреев В.В. Высокомолекулярные соединения, Учебник М.: Высшая Школа, 1992
4. Кулезнев В.Н., Шеринев В.А. Химия и физика полимеров: Учебник М.: КолосС, 2007
- 5.

### ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ

1. Энциклопедия полимеров, М. Изд.БСЭ, т.т. 1-3 1977
2. Odian G. Principles of polymerization, 4-th Edition, 2004, Wiley-Interscience, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey.