



Способы получения полимеров

Способы получения полимеров

Синтез полимеров из мономеров основан на реакциях двух типов: **полимеризации** и **поликонденсации**.



Полимеризация

цепная реакция образования высокомолекулярных соединений путем последовательного присоединения молекул мономера к растущей цепи.



Поликонденсация

процесс образования полимеров взаимодействием би- или полифункциональных мономеров и (или) олигомеров, сопровождающийся выделением низкомолекулярного продукта (воды, спирта, NH_3 , галогеноводорода, соответствующих солей и др.).

Полимеризация

Характерные признаки полимеризации

1. В основе полимеризации лежит **реакция присоединения**.
2. Полимеризация является **цепным процессом**, т.к. включает стадии свободно-радикального механизма: инициирования, роста и обрыва цепи.
3. Элементный состав мономера и структурного звена полимера **одинаков**.

Цепной механизм реакции полимеризации

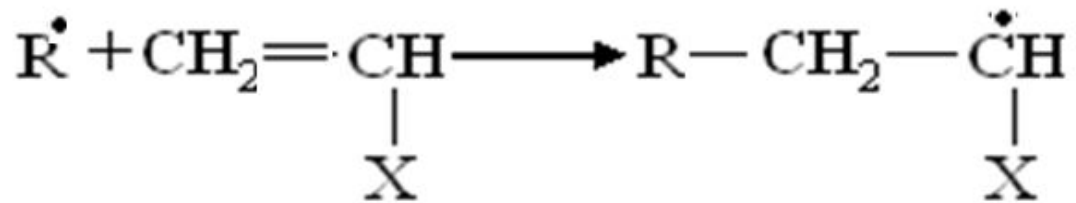
Как всякая цепная реакция, полимеризация включает *три типа элементарных реакций*:

- *инициирование цепи с образованием активного центра,*
- *рост цепи*
- *обрыв цепи*

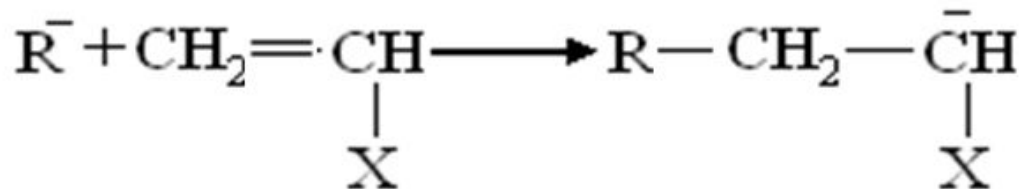
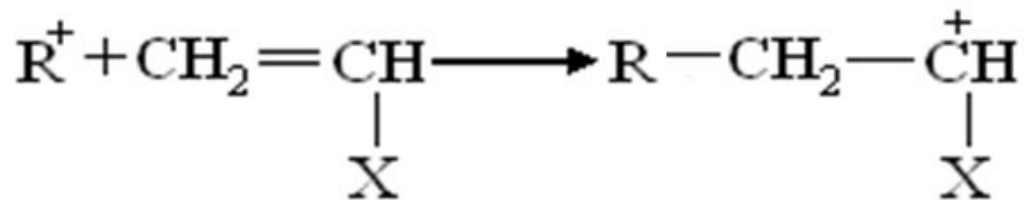
Иницирование цепи

Радикальная полимеризация:

гомолитический разрыв и образование **радикала**:



Ионная полимеризация: гетеролитический разрыв
и образование **иона**:



Рост цепи

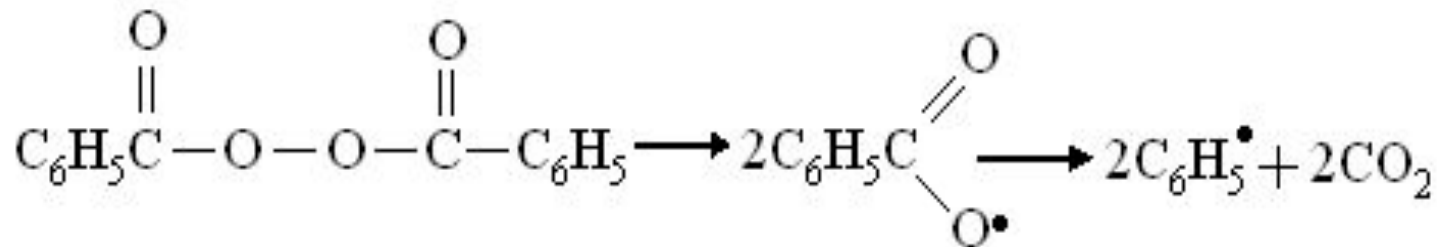
представляет собой многократное повторение актов присоединения молекул мономера к активному центру с образованием макромолекулы.

Обрыв цепи

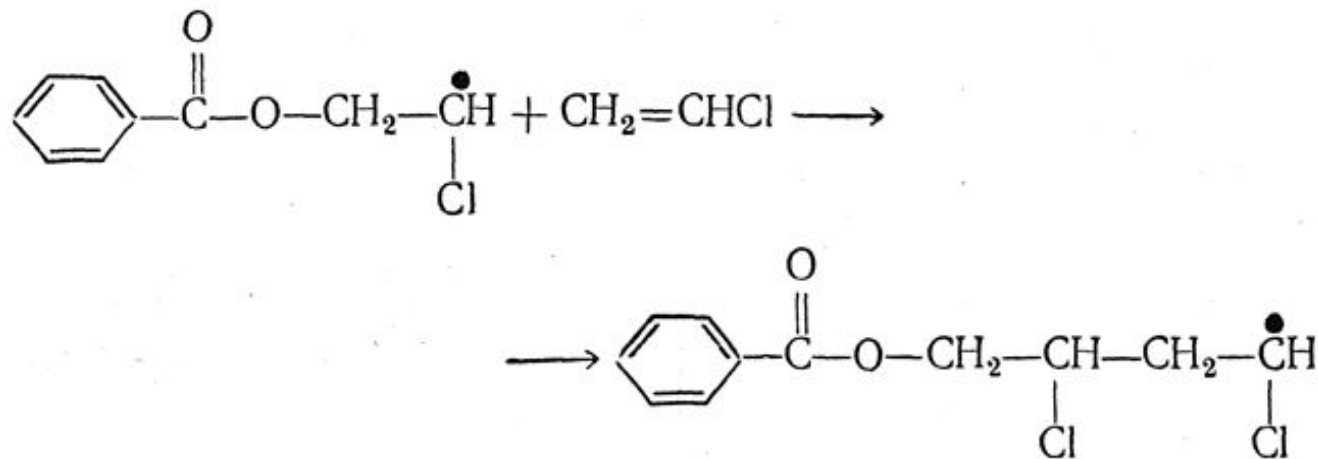
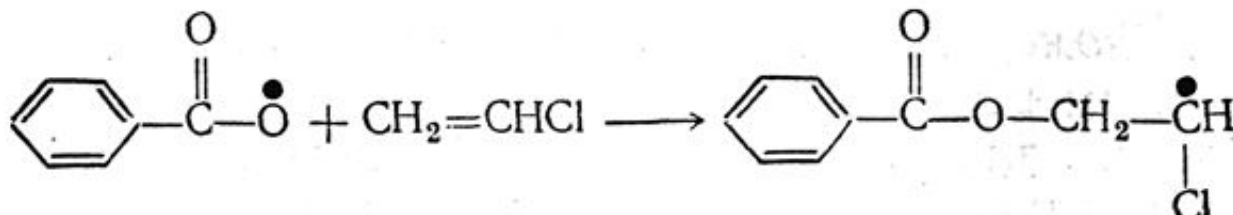
происходит в результате взаимодействия двух радикалов путём их рекомбинации или диспропорционирования.

Радикальная полимеризация

● Стадия иницирования.



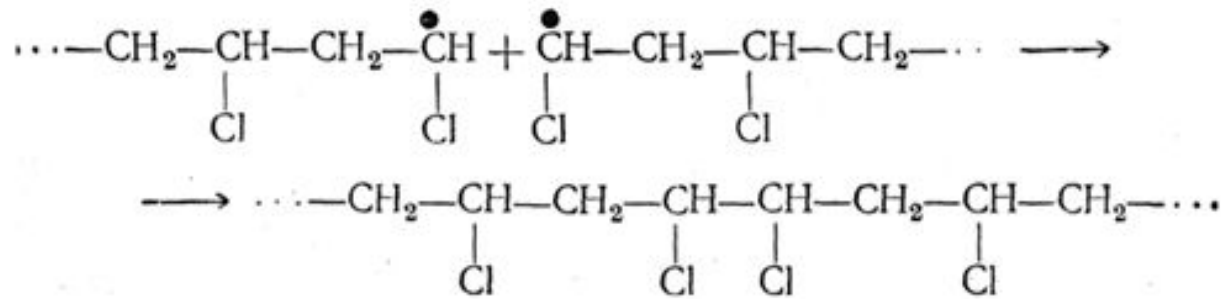
● Рост цепи.



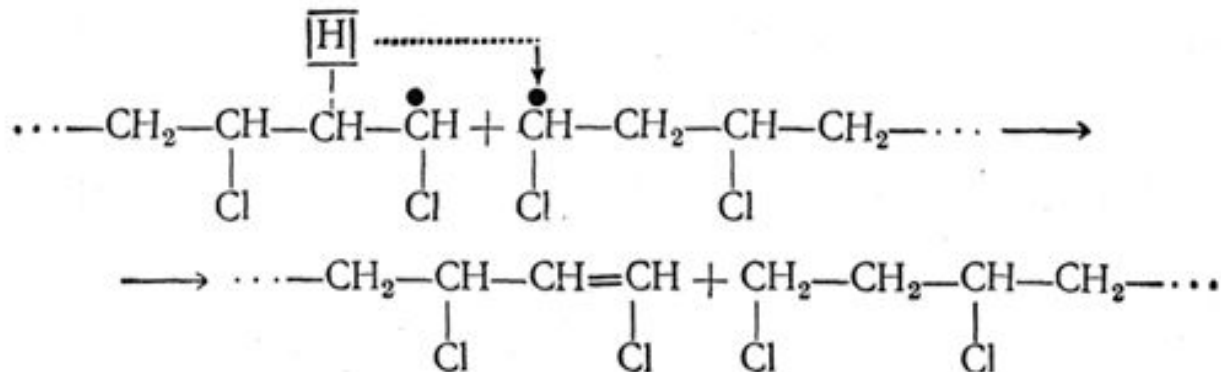
Радикальная полимеризация

● Обрыв цепи

Насыщение свободных валентностей:



Диспропорционирование:



Ионная полимеризация

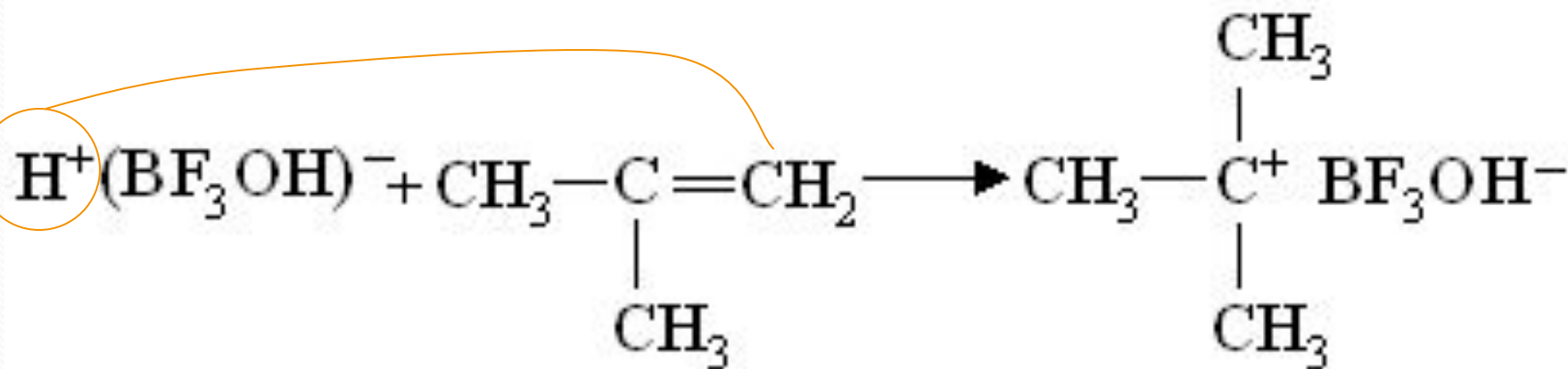
Катионная полимеризация протекает под влиянием сильных акцепторов электронов (минеральных кислот, галогенидов AlCl_3 , BF_3 , SnCl_4 , FeCl_3 и т.д.)

В среде сокатализаторов (воды, эфиров, кислот и др.) может образоваться активный каталитический комплекс, инициирующий реакцию катионной полимеризации, например:



Карбокатион

При взаимодействии комплекса с мономером ион H^+ присоединяется к ненасыщенной молекуле изобутилена, превращая ее в активный **карбокатион** (ион карбония):

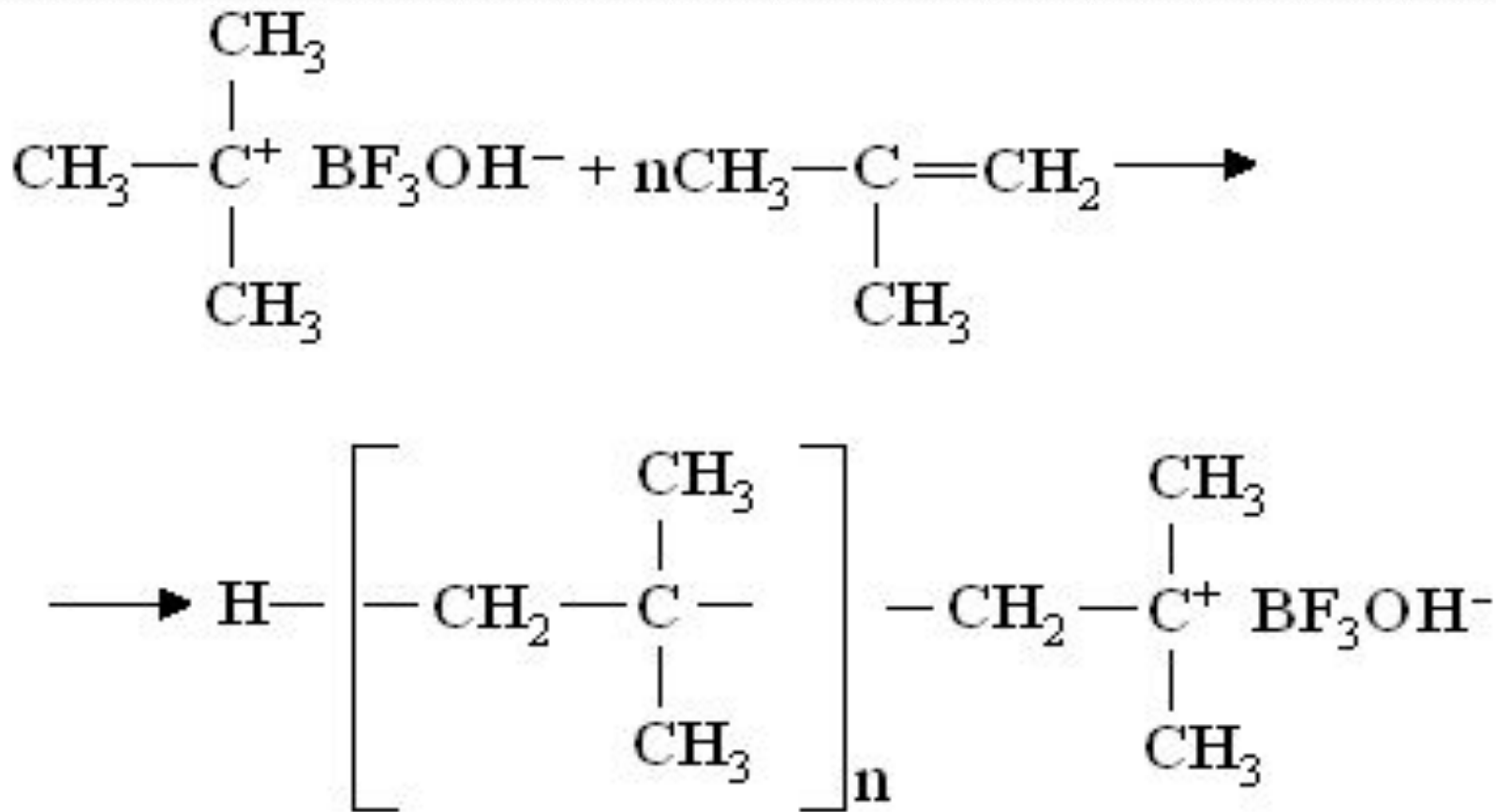


изобутилен

карбокатион

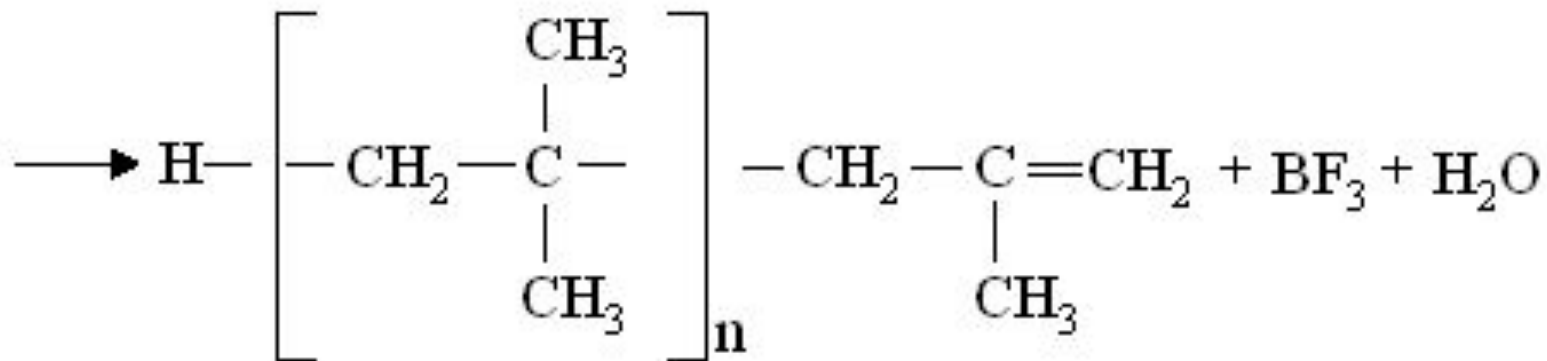
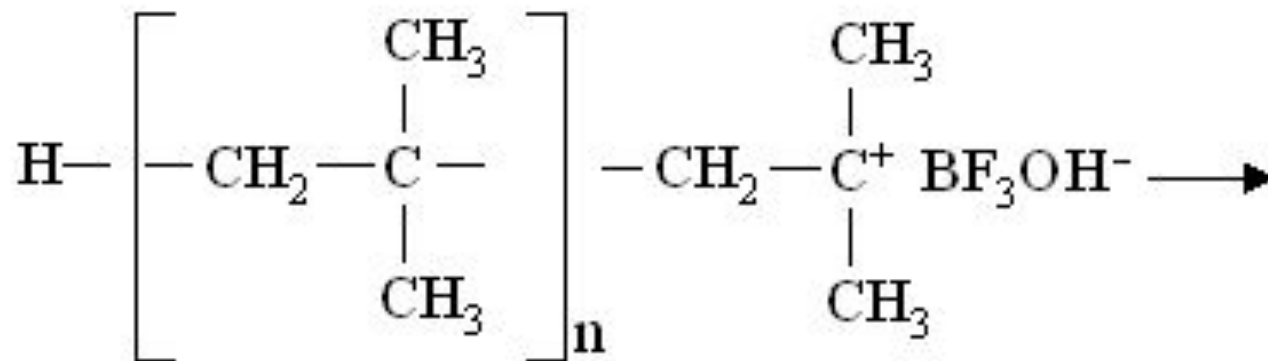
Рост цепи

осуществляется за счет присоединения к карбокатиону второй молекулы изобутилена и т.д.:



Обрыв цепи

происходит в результате отрыва протона (H^+) от карбониевого центра и диссоциации



Анионная полимеризация

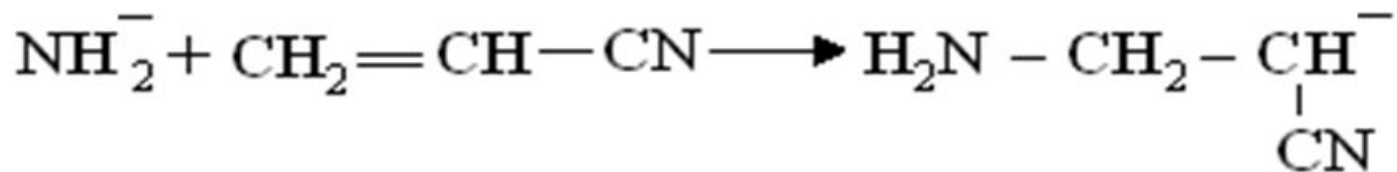
протекает под влиянием щелочных металлов и их алкоголятов, металлоорганических соединений и других электронодонорных соединений.

Например, амид калия полностью диссоциирует на ионы под воздействием жидкого аммиака:

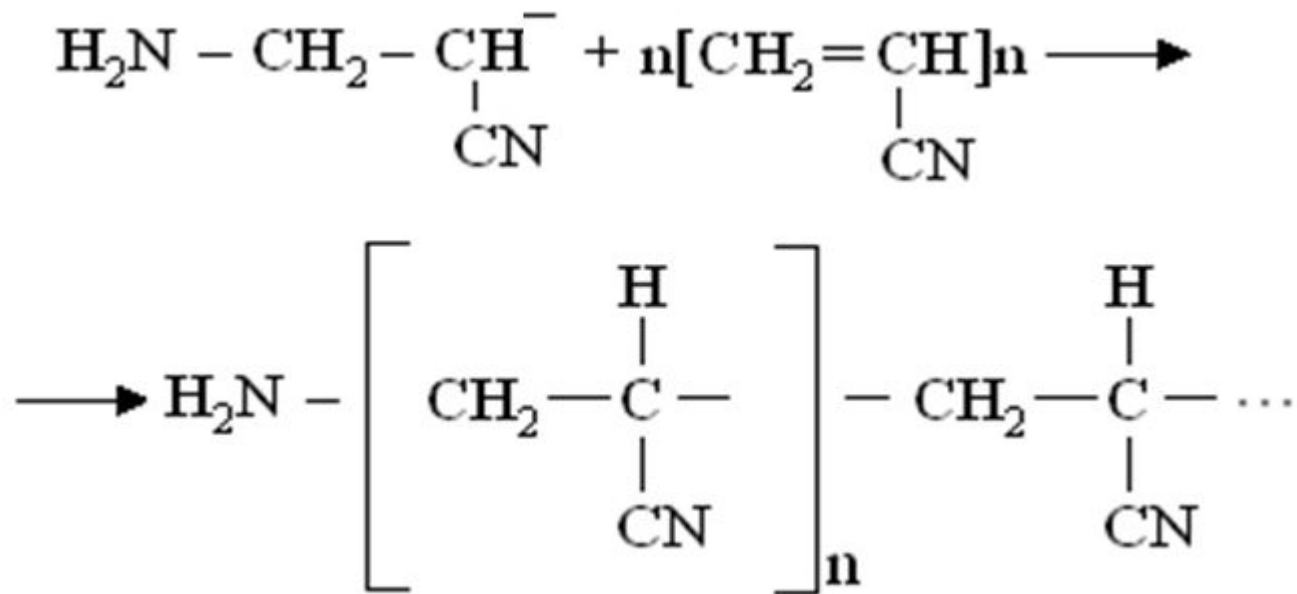


Рост цепи

Амидный ион может взаимодействовать с молекулой мономера $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CN}$ (акрилонитрил), образуя активный **карбанион**:



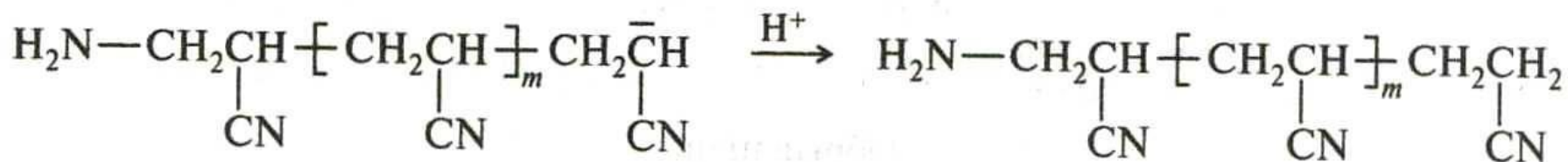
который затем вызывает рост цепи:



Обрыв цепи

Может быть проведён аммиаком, т.к. при взаимодействии его с карбанионом образуется амидный анион NH_2^- . Получается реакция передачи цепи.

Либо протонными кислотами:



Особенность реакций катионной и анионной полимеризации

- они могут протекать с огромной скоростью при очень низких температурах, приводя к образованию высокомолекулярного продукта.
- полимеризация под действием комбинированных катализаторов особого типа, например смеси алюминийалкилов и хлоридов титана или ванадия (катализаторы Циглера-Натта) во многих случаях приводит к образованию стереорегулярных полимеров.

Сополимеризация

Типы сополимеров



статистический сополимер



чередующийся сополимер



блок-сополимер



привитой сополимер

Высокомолекулярные соединения, получаемые методом полимеризации

Полиэтилен

Полипропилен

Поливинилхлорид

Политетрафторэтилен

Полимеры производных акриловой и
метакриловой кислот

Каучук

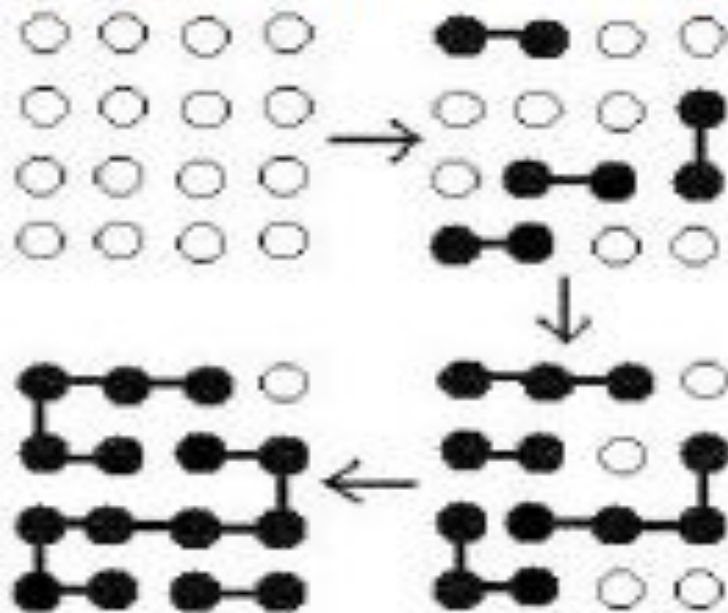
Поликонденсация

ХАРАКТЕРНЫЕ ПРИЗНАКИ РЕАКЦИИ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ

1. В основе поликонденсации лежит реакция **замещения**.
2. Поликонденсация – **процесс ступенчатый**, т.к. образование макромолекул происходит в результате ряда реакций последовательного взаимодействия мономеров, димеров или n-меров как между собой, так и друг с другом.
3. Элементные составы исходных мономеров и полимера **отличаются на группу атомов**, выделившихся в виде низкомолекулярного продукта (H_2O , спирта, NH_3 и т.п.). Поликонденсация является основным способом образования природных полимеров в естественных условиях.

Механизм поликонденсации

При поликонденсации мономеры с функциональными группами соединяются со своими соседями, образуя сначала димеры, потом тримеры и более длинные олигомеры. Таких центров полимеризации в материале образуется огромное количество.



Механизм поликонденсации

При поликонденсации мономеры исчерпываются уже при невысоких степенях завершенности реакции.

Рост цепи высокомолекулярного полимера происходит преимущественно в результате многократного взаимодействия между собой олигомерных или полимерных молекул по концевым функциональным группам (принцип многократного удвоения), при этом число молекул в системе уменьшается (в этом **ступенчатый характер поликонденсации**).

Мономеры, способные к поликонденсации

В поликонденсацию могут вступать соединения, содержащие не менее двух функциональных групп, способных к химическому взаимодействию. Например, соединение с двумя разнородными функциональными группами:

- аминокислоты $\text{H}_2\text{N} - \text{R} - \text{COOH}$ \longrightarrow полиамиды;
- гидроксикислоты $\text{HO} - \text{R} - \text{COOH}$ \longrightarrow полиэферы;

Мономеры, способные к поликонденсации

два соединения, каждое из которых содержит одинаковые функциональные группы, способные взаимодействовать с группами другой молекулы:

- двухатомные спирты и двухосновные (дикарбоновые) кислоты:



- диамины и двухосновные кислоты:



Названия полимеров

Назвать полимер можно если известно химическое строение его макромолекул.

Для этого нужно:

выделить структурное (мономерное) звено в макромолекуле;

по строению этого звена определить, какой мономер использован для получения данного полимера;

назвать полимер, добавив приставку "поли" перед названием мономера.