

Конфигурация макромолекулы

Локальная изомерия (изомерия положения) –

Возникает из-за возможности присоединения мономеров к растущей цепи полимера в процессе синтеза по различным вариантам:

- Для оценки характера соединения составных звеньев в цепь иногда условно выделяют головную часть («голова») и хвостовую («хвост») часть.

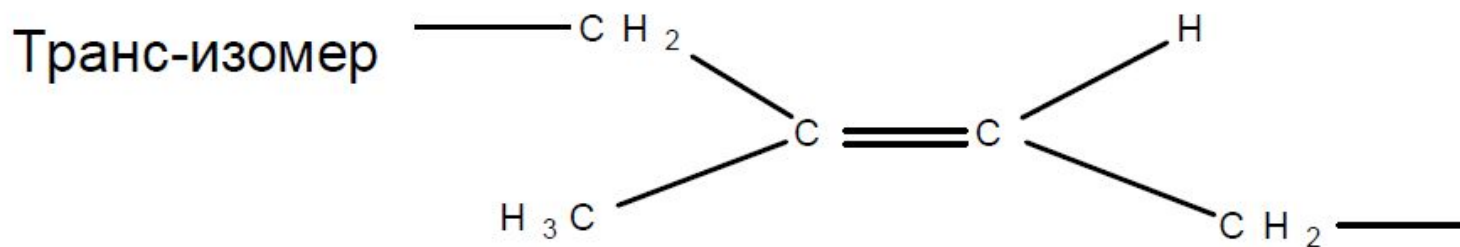
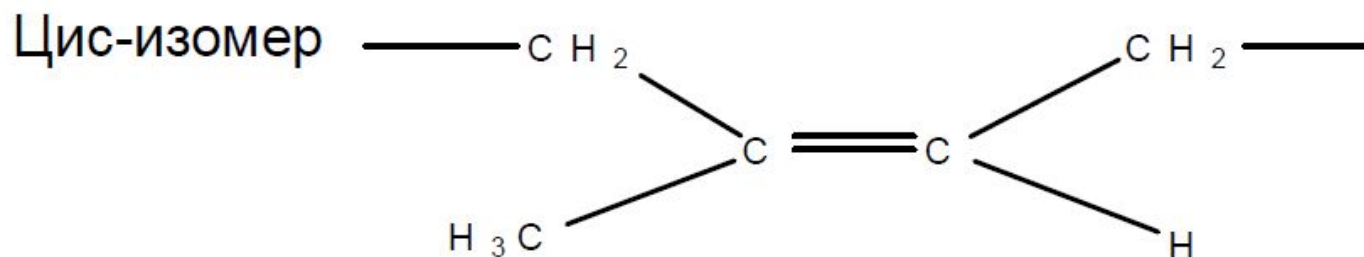
Составное звено – $\text{CH}_2 - \text{CHX}$ -, то возможны варианты

- – $\text{CH}_2 - \text{CHX} - \text{CH}_2 - \text{CHX} -$ («голова» к «хвосту»);
- – $\text{CH}_2 - \text{CHX} - \text{CHX} - \text{CH}_2 -$ («хвост» к «хвосту»);
- – $\text{CHX} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CHX} -$ («голова» к «голове»);
- – $\text{CHX} - \text{CH}_2 - \text{CHX} - \text{CH}_2 -$ («хвост» к «голове»).

Цис-транс изомерия

Характерна для группы полимеров, имеющих в цепи двойные связи

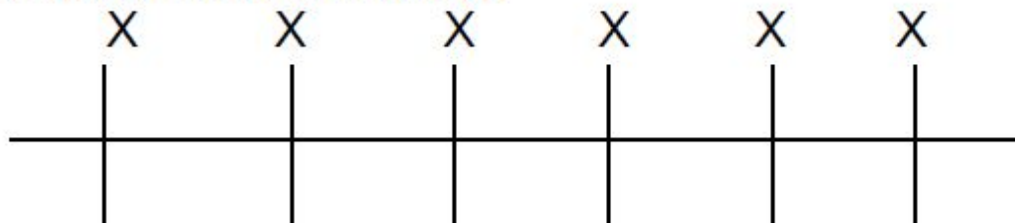
ДВОЙНЫЕ СВЯЗИ



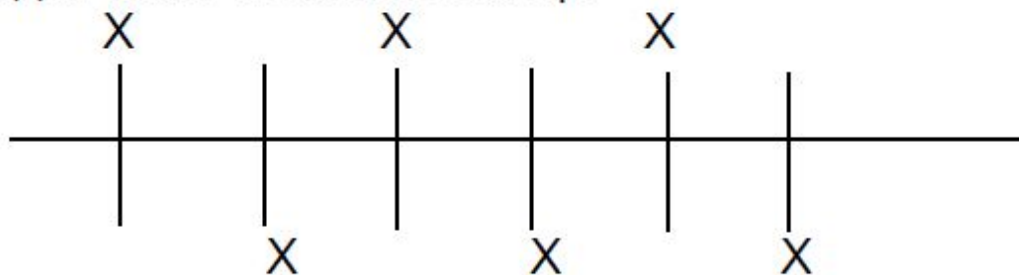
Оптическая изомерия (стереоизомерия)

Характерна для полимеров, имеющих (псевдо) асимметрические атомы углерода

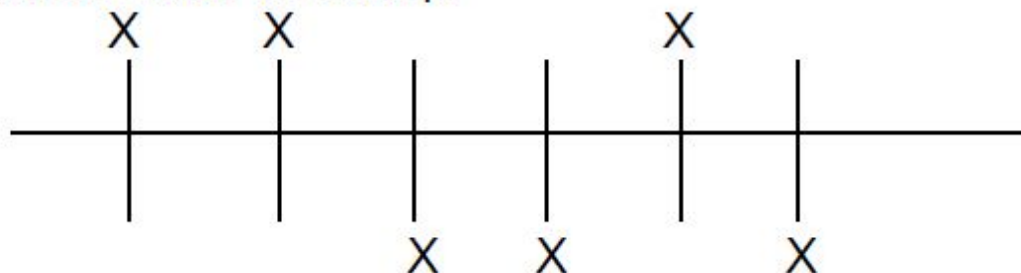
Изотактический полимер:



Синдиотактический полимер:



Атактический полимер:



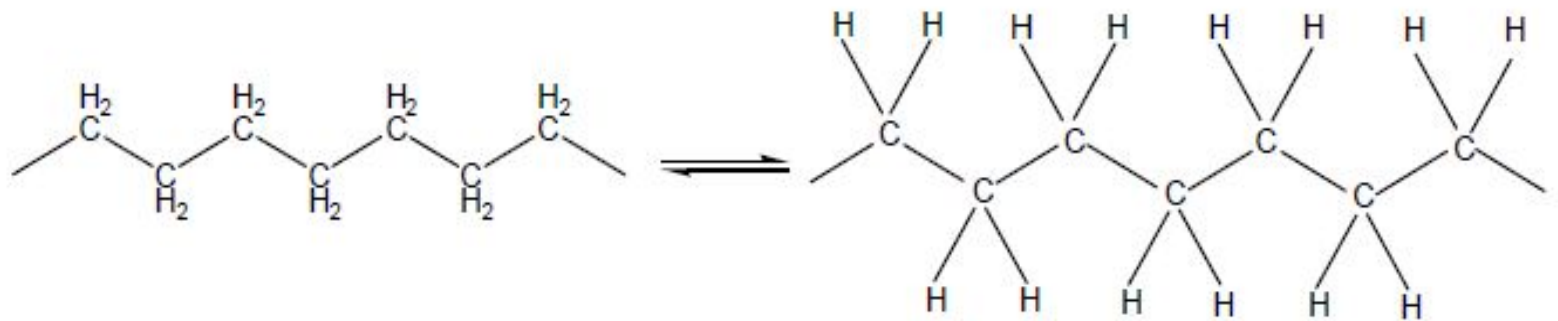
Конформация макромолекул

Конформация – это форма, которую приобретают макромолекулы данного конфигурационного состава под действием теплового движения или физических полей

Виды конформации:

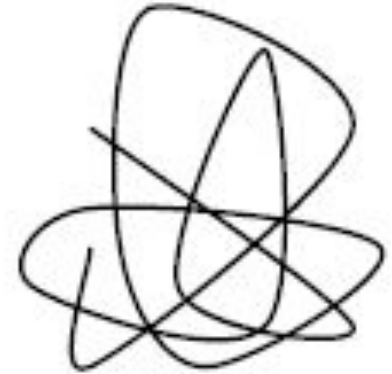
- Конформация транс-зигзага

Представляет собой вытянутую цепь:



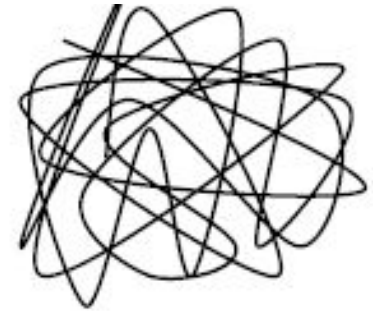
Конформация "клубок"

Представляет собой хаотично свернутую цепь

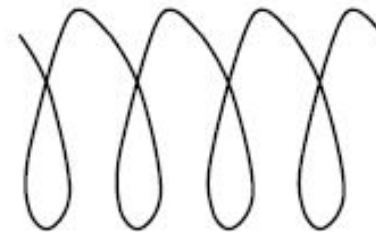


Конформация "глобула"

Представляет собой плотно заполненную атомами частицу, образующими в ней макромолекулу. Содержание полимера значительно выше, чем в клубке

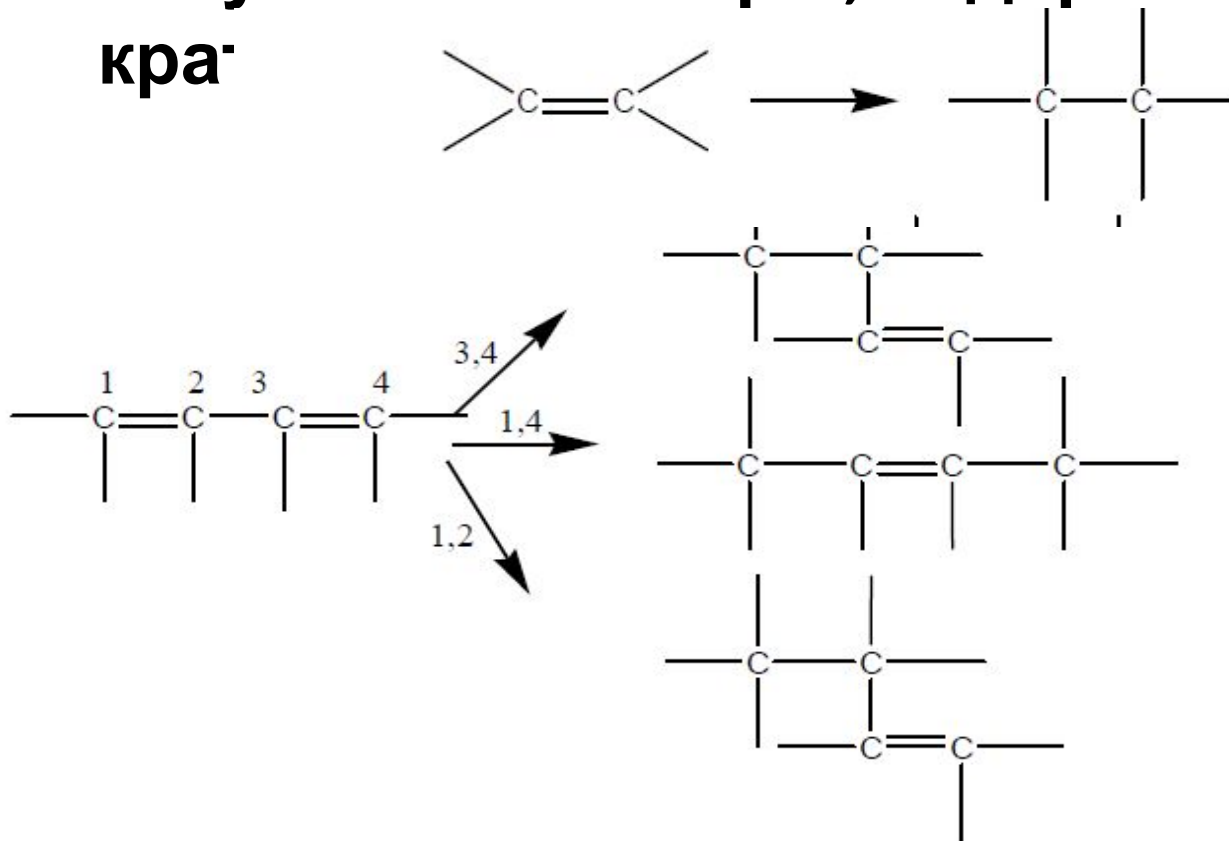


Конформация "спираль"



Реакции синтеза макромолекул

- *Полимеризация с раскрытием кратных связей*
- В реакциях этого типа способны вступать мономеры, содержащие кра:

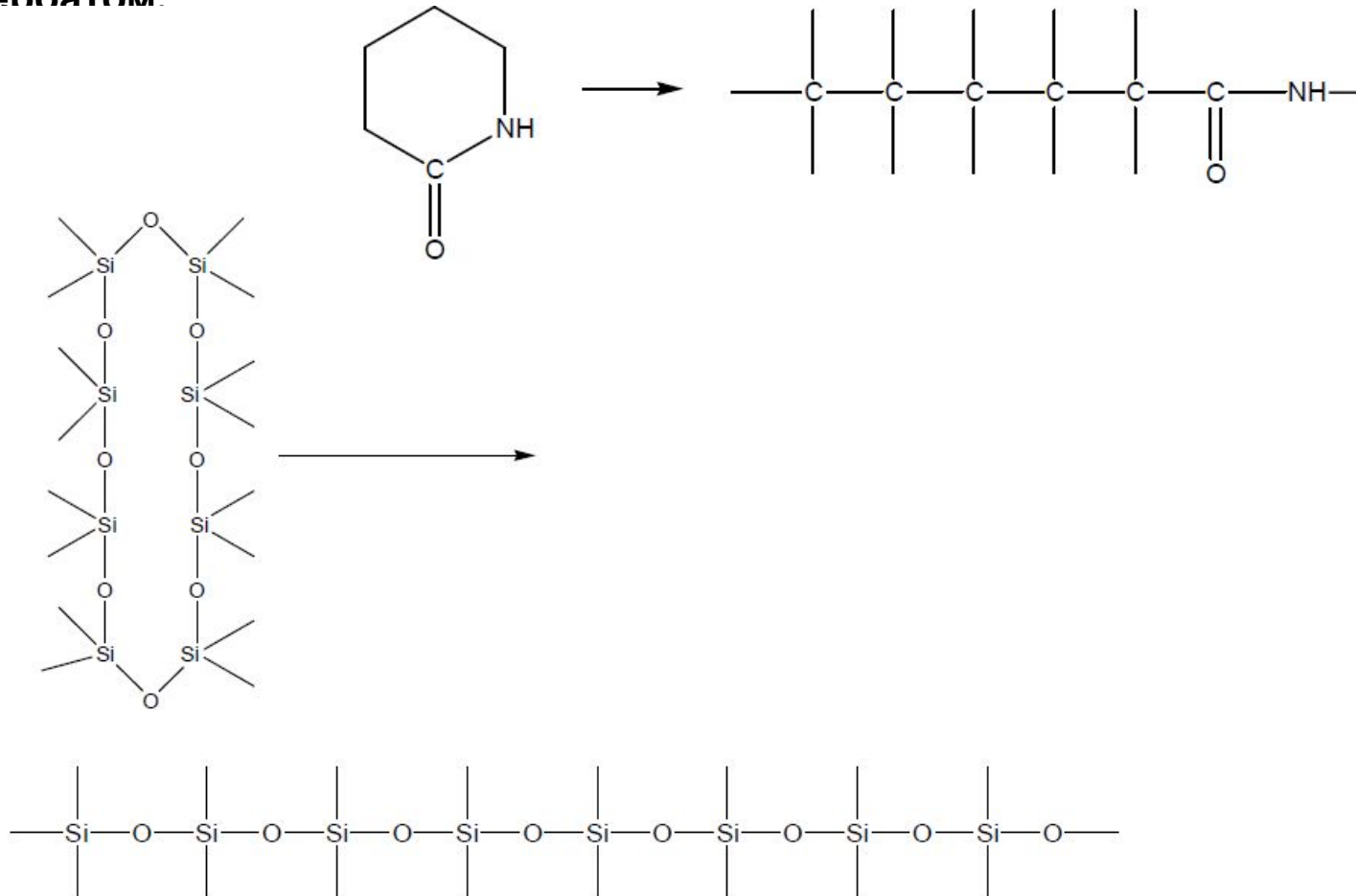


Полимеризация с раскрытием цикла

В реакции этого типа способны участвовать мономеры, имеющие термодинамически

неустойчивые циклы – состоящие из 3,4 или > 6 атомов углерода, обычно содержащие

гетероатом.



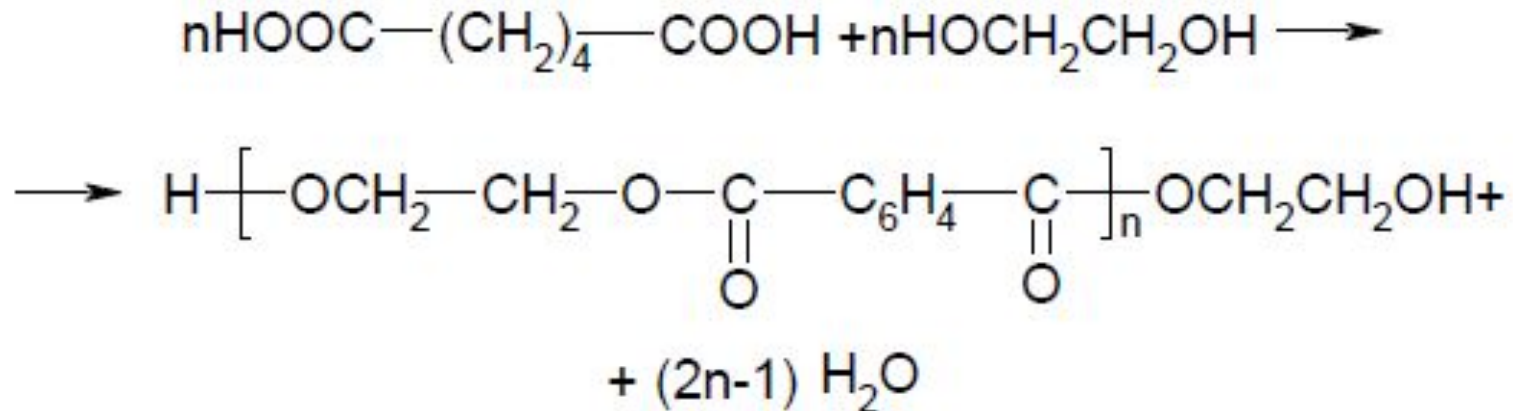
Поликонденсация и полиприсоединение

- Поликонденсация – ступенчатый процесс взаимодействия молекул, содержащих функциональные группы, приводящий в результате химического взаимодействия этих групп к образованию полимера (может сопровождаться выделением низкомолекулярного вещества – воды, спирта, аммиака, и.т.д.)
- Поликонденсация - это процесс синтеза высокомолекулярных соединений, в котором рост макромолекул происходит путем химического взаимодействия исходных молекул друг с другом, с реакционноспособными группами n-меров, накапливающимися в ходе реакции, а также молекул n-меров между собой.

гетерополиконденсация

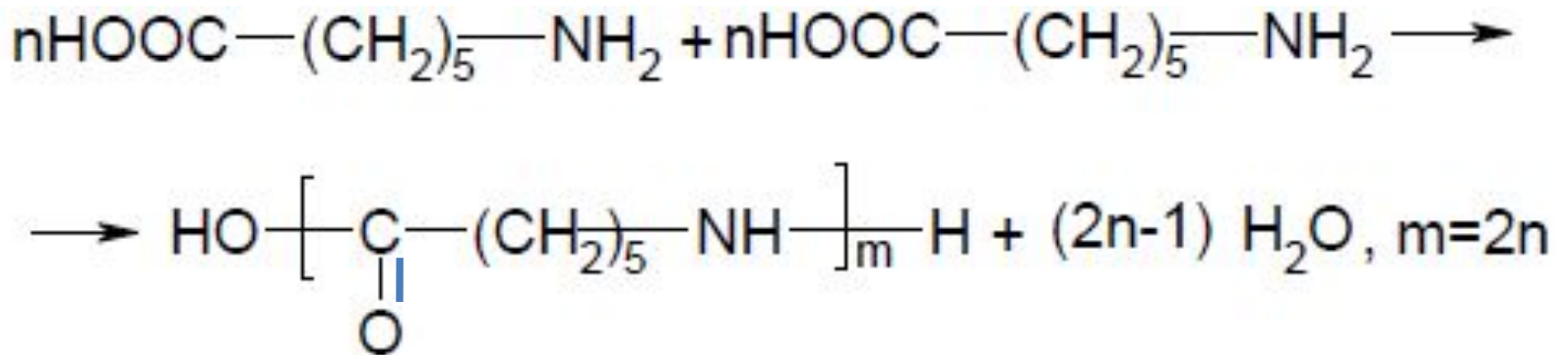
участвуют разнородные молекулы –
получение

полиэтиленгликольтерефталата
(лавсана)



ГОМОПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ

участвуют однородные молекулы -
получение поликапролактана (капрона)



Радикальная полимеризация

Радикальной полимеризацией называется цепная реакция, протекающая через образование свободных радикалов.

Как всякая цепная реакция,
полимеризация состоит в основном из
трех элементарных реакций:

- 1) образование активного центра;
- 2) рост цепи;
- 3) обрыв цепи.

Общая характеристика элементарных актов цепной полимеризации (ПМ) не отличается от тех же стадий цепных

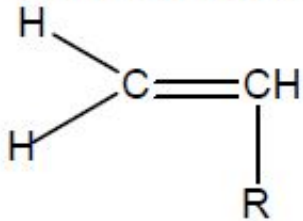
- 1. Реакция образования ^{процессов} активных центров всегда требует затраты большого количества энергии и протекает медленно.
- 2. Рост цепи отличается малой энергией активации, и скорость этой реакции очень велика, тепловой эффект всегда положительный.
- 3. Реакция обрыва цепи также характеризуется небольшой энергией активации и протекает с достаточно высокой скоростью.

Мономеры, способные вступать в реакции радикальной полимеризации

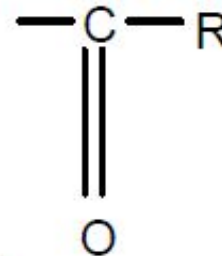
- В реакции радикальной полимеризации способны вступать мономеры винилового ряда (идет раскрытие связи C=C)

1) $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ - этилен

2) монозамещенные этилена:

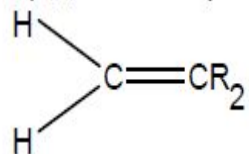


в качестве радикала R могут быть различные группировки:



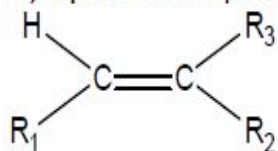
-Cl, -Br, -F, -Ph, -CN, -COOH, COOR, -CHO,
-C(O)NH₂ и некоторые другие группы.

3) дизамещенные этилена:



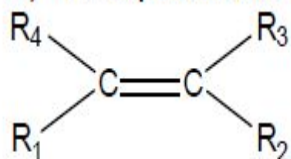
в качестве R_1 и R_2 могут быть те же группы атомов, что и в случае (2)

4) тризамещенные этилена:



радикальная полимеризация данных мономеров обычно происходит сложно из-за возникающих стерических затруднений

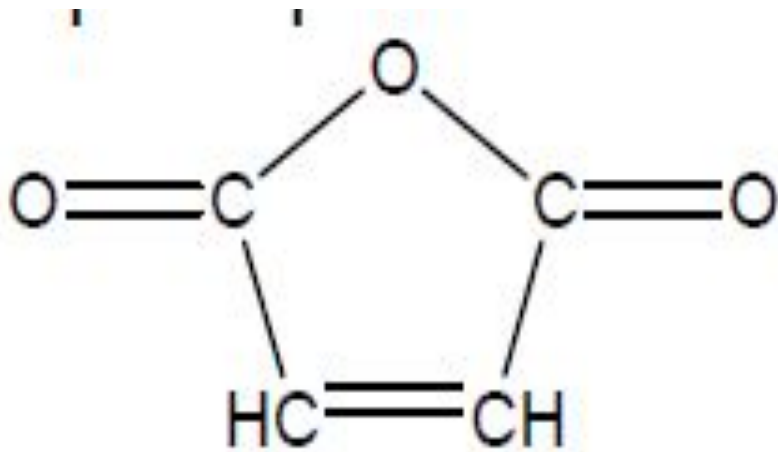
5) четырехзамещенные этилена:



полимеризация затруднена, она может и не происходить.

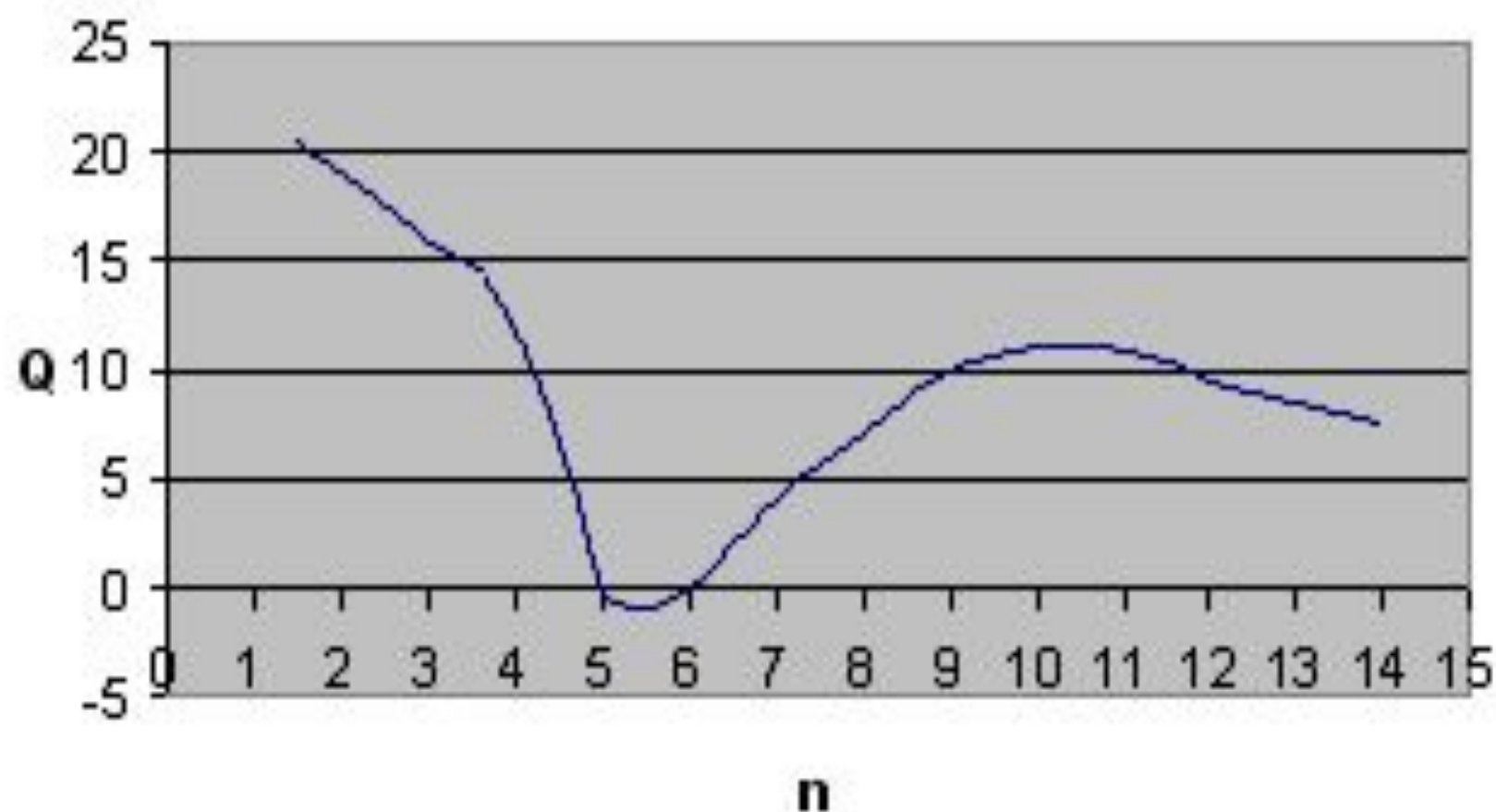
б) некоторые циклические структуры:
обычно вступают в реакции как сомомеры,
гомополимеризации обычно не происходит.

Пример:

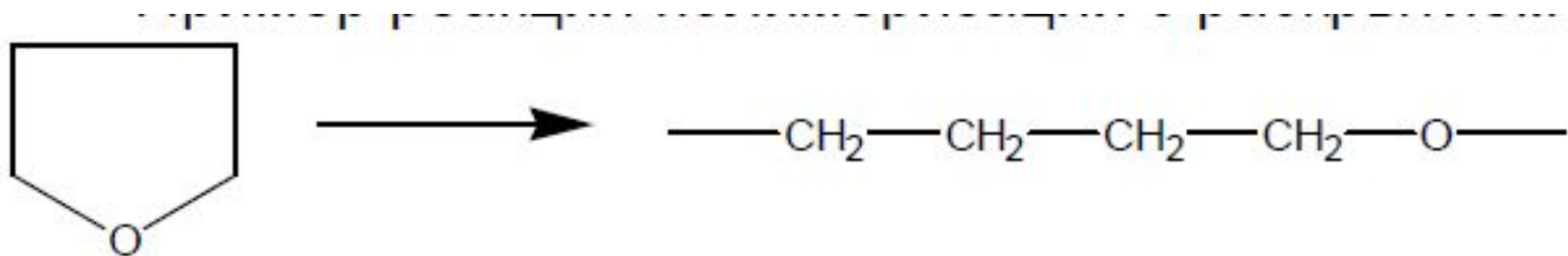


- - ангидрид
малеиновой кислоты
не способен к
гомополимеризации,
но легко
сополимеризуется.

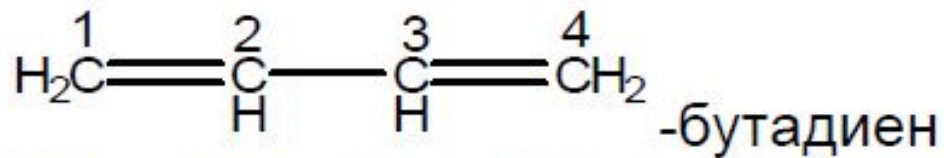
**Зависимость теплового эффекта реакции от
числа звеньев в цикле**



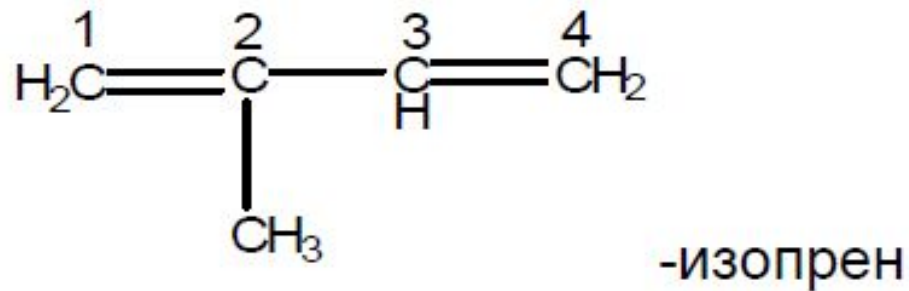
Пример реакции полимеризации с раскрытием цикла:



7) мономеры диенового ряда (бутадиен и его производные):



Может происходить 1,2-, 3,4- и 1,4-присоединение мономера.



- $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ полимеризуется;
- $\text{CH}_2=\text{C}(\text{Ph})-\text{CH}=\text{CH}_2$ полимеризуется в 10 раз быстрее дивинила;
- $(\text{Ph})\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ полимеризуется с трудом;
- $(\text{Ph})\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}(\text{Ph})$ не полимеризуется

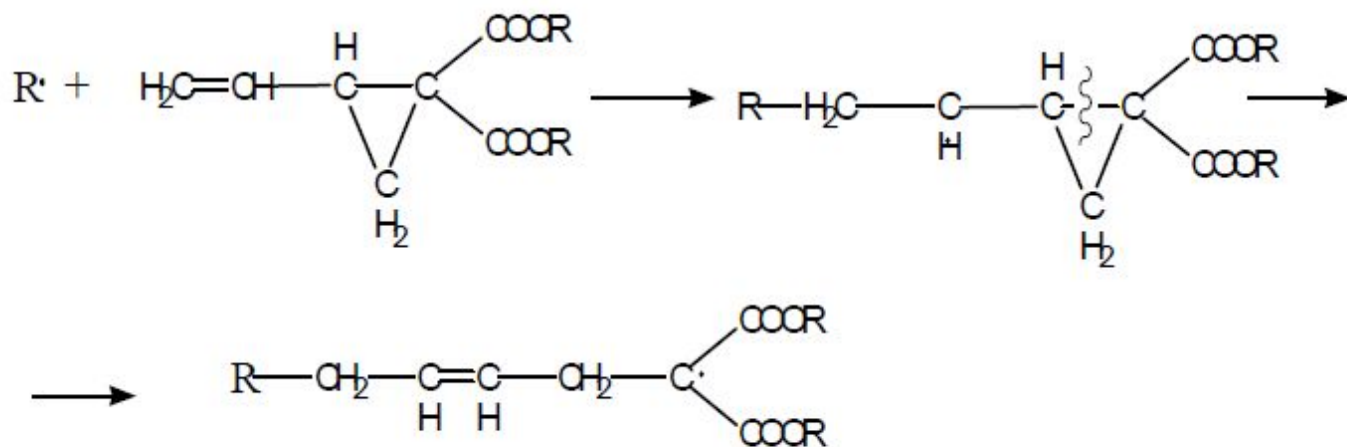
Относительная активность производных дивинила в полимеризации

Соединение	Относительная скорость полимеризации
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}_2$	1
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{Cl})-\text{CH}=\text{CH}_2$	700
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{Br})-\text{CH}=\text{CH}_2$	1000
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{I})-\text{CH}=\text{CH}_2$	1500

8) некоторые соединения, содержащие несопряженные двойные связи
 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{O}-\text{HC}=\text{CH}_2$ - дивиниловый эфир

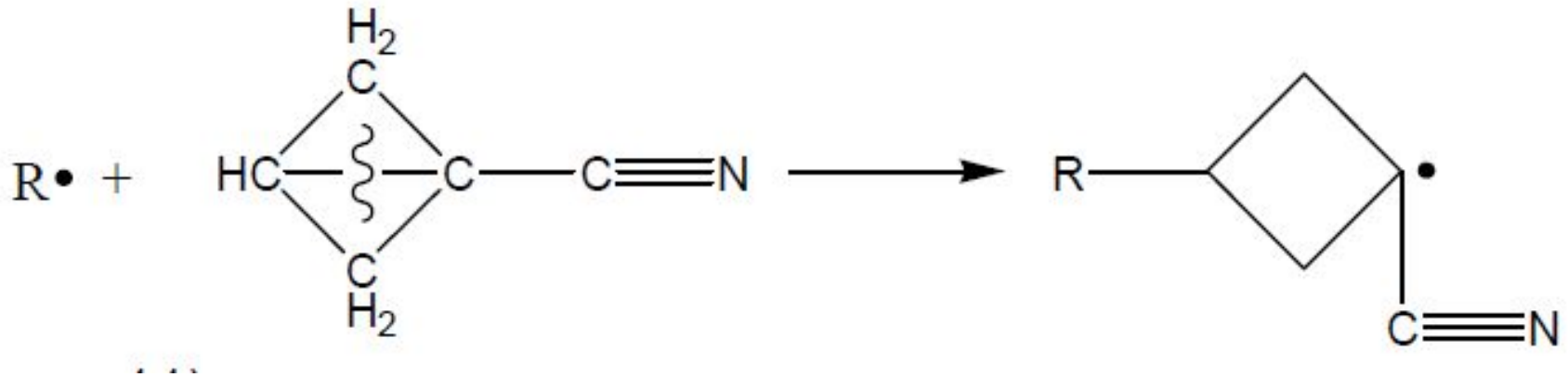
9) раскрытие радикалами связей $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{S}$, $\text{C}\equiv\text{N}$ не происходит.

а) в циклах, где двойная связь сопряжена со связью в напряженном цикле:



с очень неустойчивыми

циклами:



10) соединения ацетиленового ряда практически не участвуют в реакциях радикальной полимеризации

Полимеризация

Полимеризацией называется реакция соединения мономерных молекул с раскрытием двойной (или тройной) связи, которая не сопровождается выделением побочных продуктов и протекает без изменения состава реагирующих веществ, т.е. элементный состав мономера и полимера одинаков.

Процесс полимеризации является цепной реакцией, состоящей из трех элементарных актов:

1. Образования активного центра на мономере
2. Роста цепи
3. Обрыва цепи

В зависимости от характера активных центров, инициирующих цепной процесс, различают:

- Радикальную полимеризацию
- Ионную полимеризацию

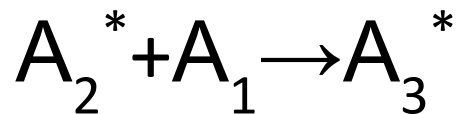
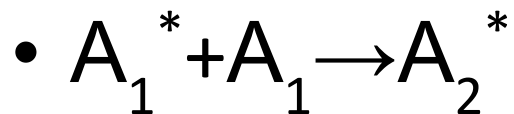
Радикальная полимеризация

Активными центрами являются свободные радикалы.

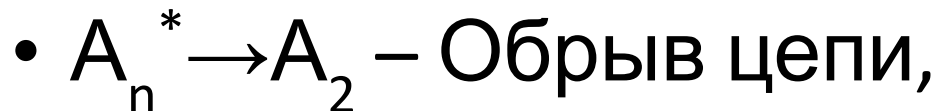
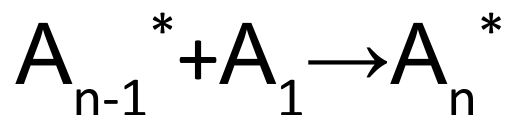
В зависимости от способа образования свободных радикалов инициирование может быть:

- Термическим (нагрев)
- Фотохимическим (квант света)
- Радиационным (под воздействием ускоренных электронов)
- Химическим (инициаторы) – в качестве инициаторов применяют пероксиды, гидропероксиды.

- Реакции могут осуществляться различными способами, но соблюдается следующая принципиальная схема процесса.

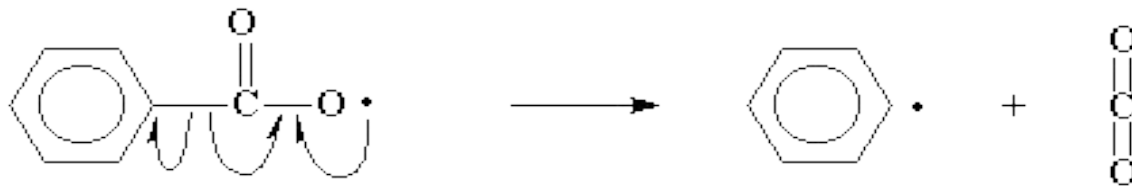
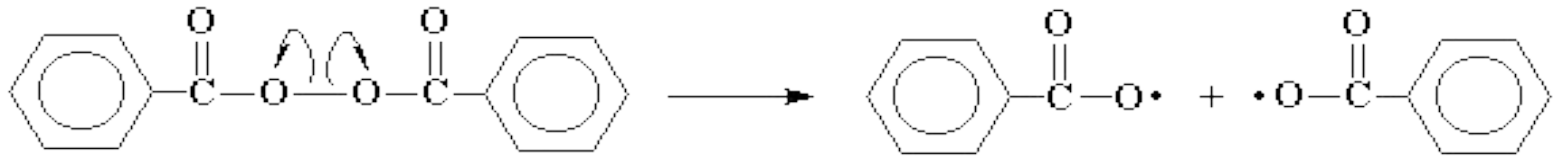
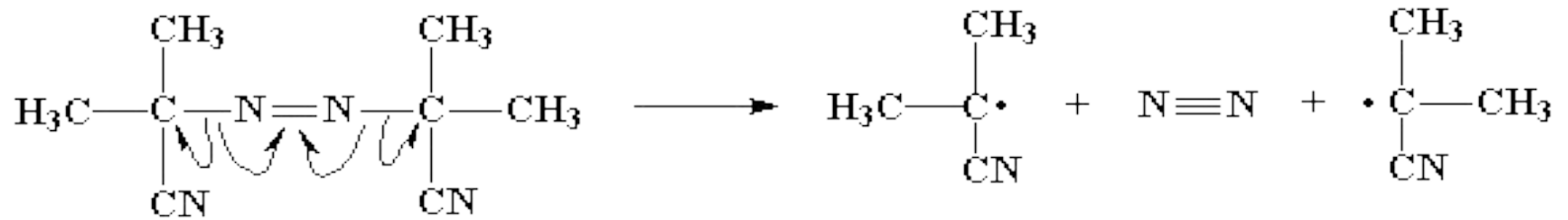


Рост цепи

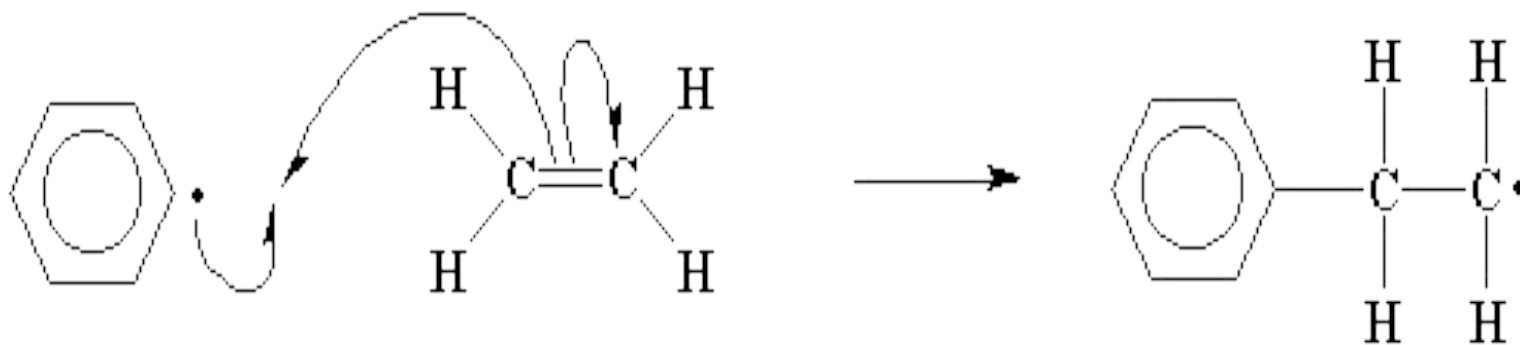


где A_1 – молекула мономера; A_1^* – активный центр; $A_2^*, A_3^* \dots A_{n-1}^*, A_n^*$ – растущая цепь; A_n – молекула полимера

Иницирование реакции полимеризации (образование свободных радикалов)



Инициирование реакции полимеризации (взаимодействие радикала с мономером)



Стадия инициирования – это стадия образования свободных радикалов
В общем виде стадию инициирования представляют следующим образом



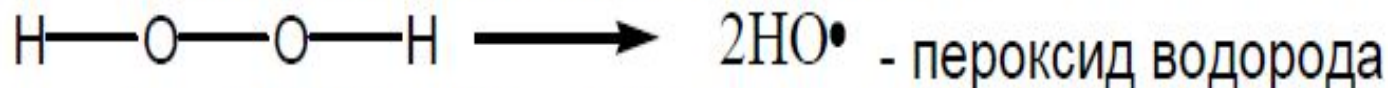
Соединения, способные образовывать свободные радикалы:

1. Перекисные соединения (пероксиды):

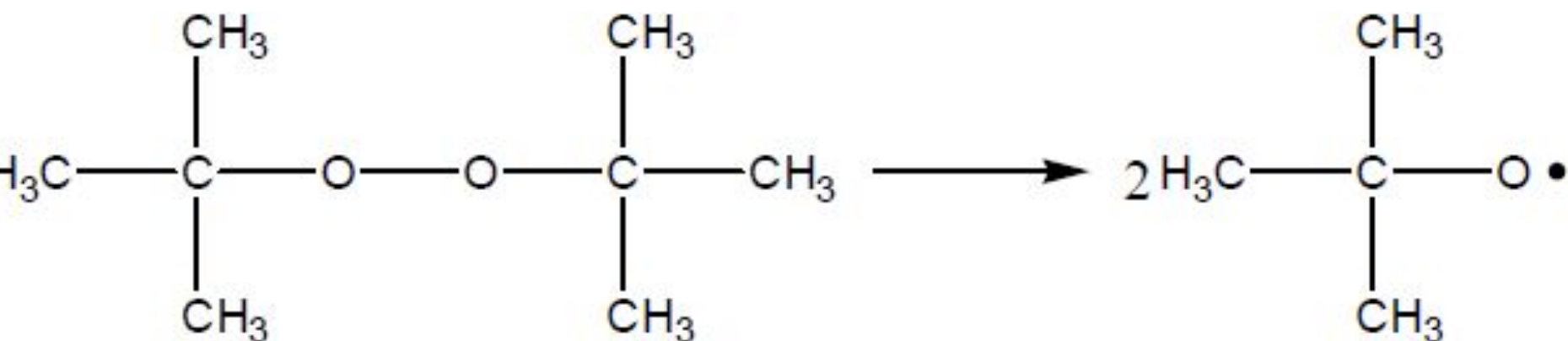


т.е. имеющие в своем составе пероксидную группу

Примеры инициаторов этого класса:

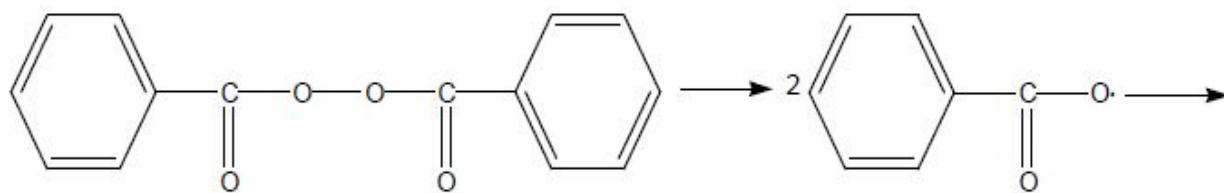


Распад идет при температурах выше 60°C.



- третбутилпероксид

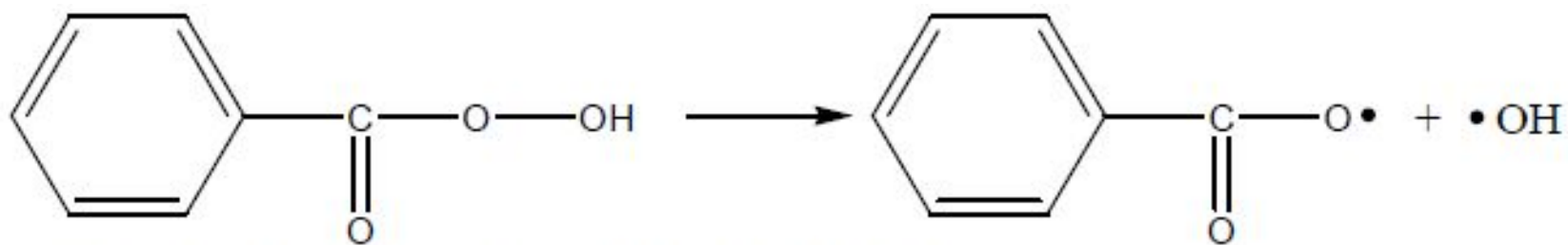
распад идет при температурах, больших 100°C .



-перекись бензоила

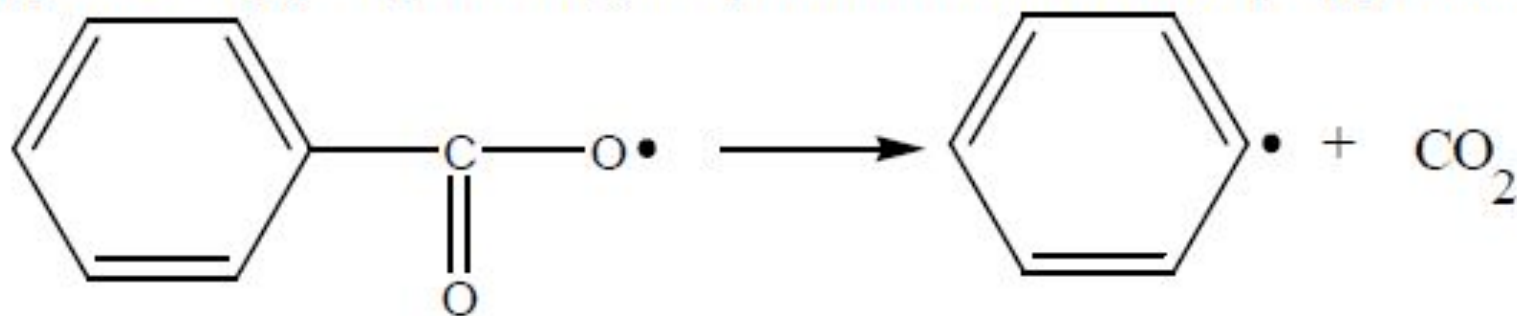
распад идет при 60°C

Бензоильный радикал может дальше распадаться с образованием фенильного



- гидроперекись бензойной кислоты

далее идет распад образовавшегося радикала:

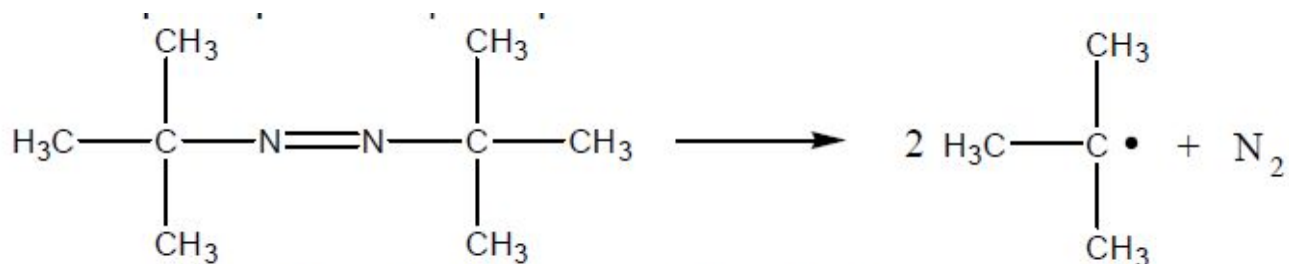


Соединения, имеющие в своем составе азогруппу

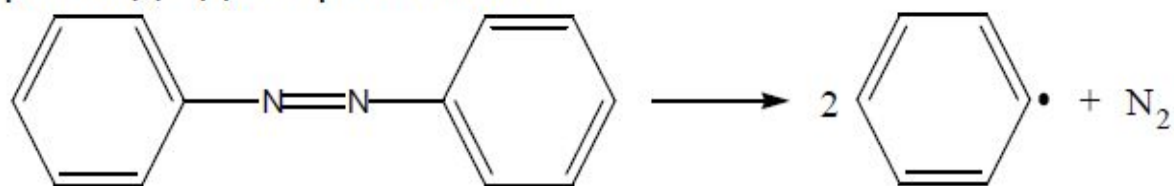
Распад протекает по схеме:



т. е. распад протекает необратимо, в этом процессе выделяется азот

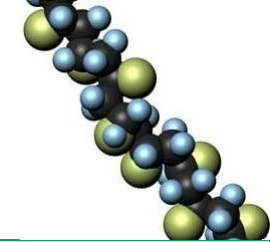


- динитрил азоизомасляной кислоты
 распад идет при 50-60°C



- азобензол
 соединение термически устойчиво и распад происходит фотохимически.

Эффективность инициаторов

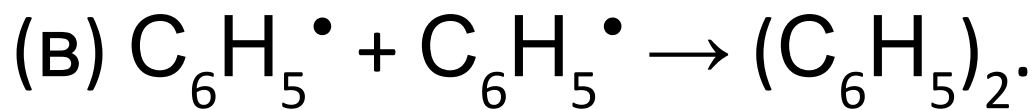
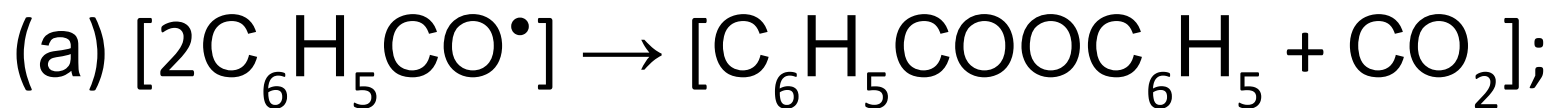


1. Способность инициатора распадаться без образования радикалов.
2. Возможность протекания реакции передачи цепи на инициатор.
3. Возможность протекания побочных реакций, в которых участвует радикал с образованием малоактивных радикалов или вообще неактивных веществ.

Эффективность инициаторов



Побочные реакции с участием радикалов
перекиси бензоила



Эффективность инициирования

f = отношение числа радикалов,
инициирующих полимеризацию к
общему числу радикалов

Характеристика некоторых инициаторов

Инициатор	Температура использования	Эффективность инициирования
Пероксид третбутила (ПТБ) $(\text{CH}_3)_3\text{C} - \text{O} - \text{O} - \text{C}(\text{CH}_3)_3$	120–140	1,00 (стирол)
Пероксид бензоила (ПБ) $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CO} - \text{O} - \text{O} - \text{CO} - \text{C}_6\text{H}_5$	60–80	0,83 (стирол)
Динитрил азо-изомасляной кислоты (ДАК) $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CN}) - \text{N} = \text{N} - (\text{CN})\text{C}(\text{CH}_3)_2$	40–70	0,5–0,7
Гидропероксид кумола $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{C}(\text{CH}_3)_2 - \text{COOH}$	60–100	–

- Скорость инициирования представляет собой скорость распада с учетом эффективности инициирования:

$$V_{ин} = f \cdot V_{расп}$$

где f – эффективность инициирования – выражается в долях (т. е. $0 < f < 1$)

- Инициатор считается хорошим, если $f > 0.5$.
- Скорость распада, в свою очередь, зависит от концентрации инициатора:

$$V_{расп} = k_{расп} \cdot [I]$$

- поэтому выражение для скорости инициирования принимает вид:

$$V_{ин} = f \cdot k_{расп} \cdot [I]$$

Влияние температуры на ход процесса

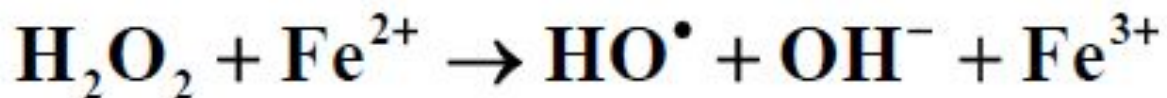
- Константа скорости распада зависит от температуры по уравнению Аррениуса

$$k_{\text{расп}} = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

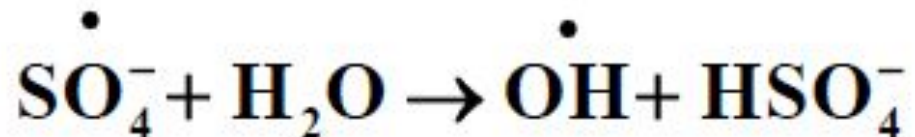
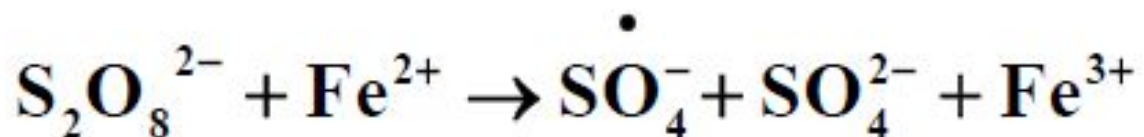
- Обратным процессу распада является процесс рекомбинации образовавшихся в системе радикалов.
- Рекомбинация может протекать в окружении молекул мономера, образовавшегося полимера или растворителя. Это явление называется *эффектом клетки*

Окислительно-восстановительные системы

Реактив Фентона:

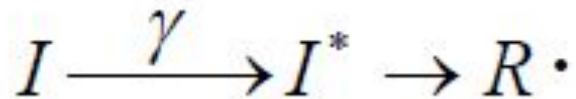


Персульфат – Fe^{2+} :



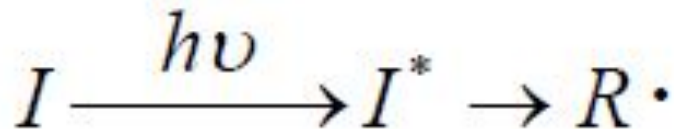
Инициирование под действием различных излучений

- Радиационная химия - может идти инициирование под действием γ -излучения



- Фотохимия:

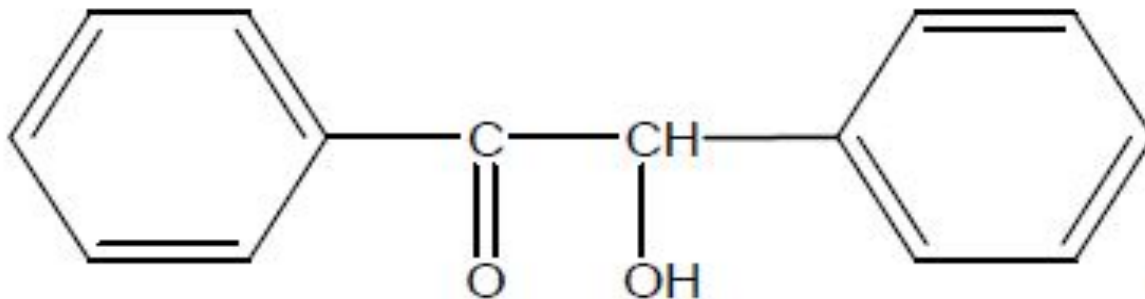
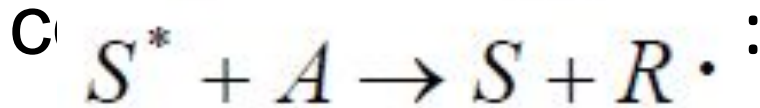
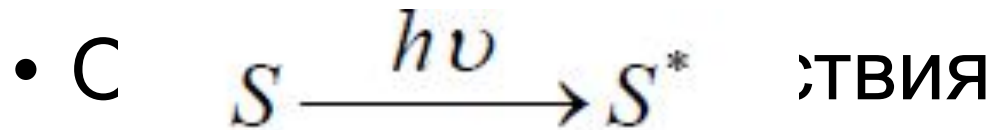
Инициирование осуществляется при облучении видимым или ультрафиоле



Скорость инициирования в этом случае зависит от интенсивности падающего света:

Сенсибилизаторы

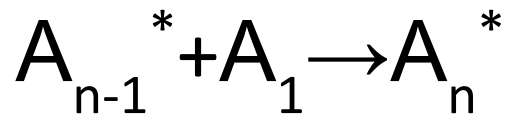
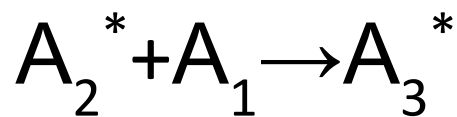
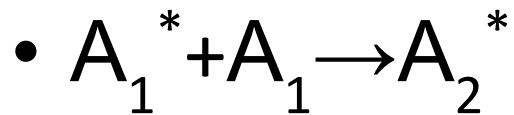
- группа соединений, не имеющих связей, способных к разрыву, но, поглотив энергию, они передают ее другим соединениям, сами при этом не распадаясь



бензоин

РОСТ ЦЕПИ

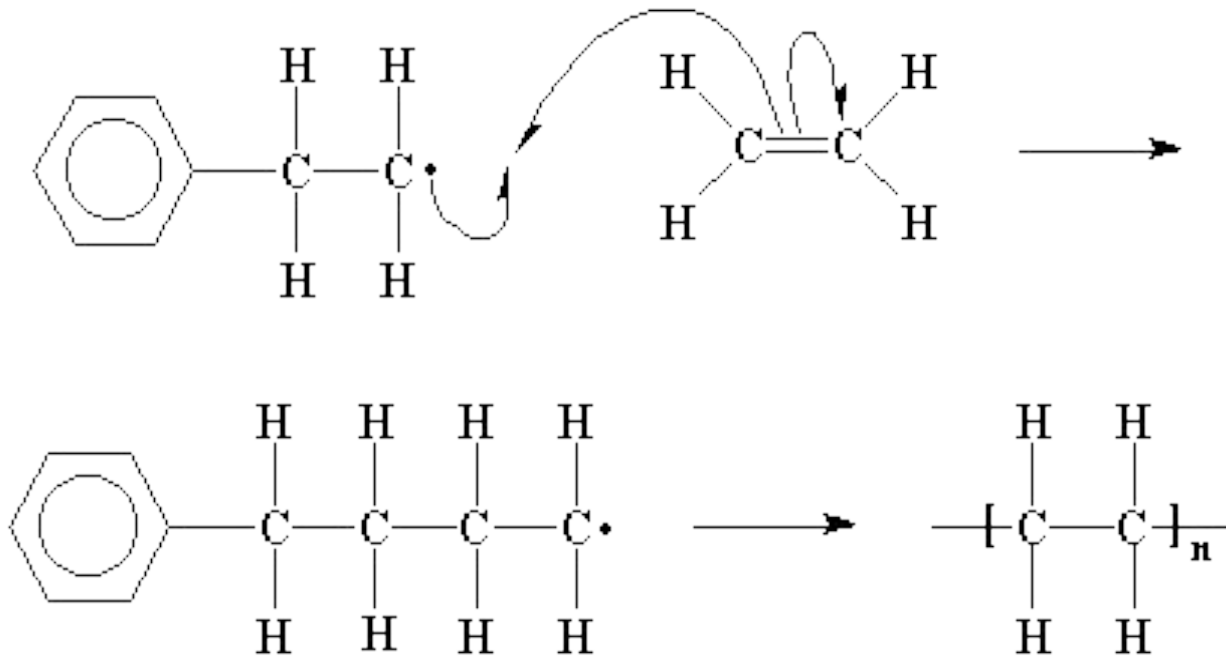
- Полимерная цепь растет в результате взаимодействия мономера с первоначально образовавшимся или растущим радикалом



Рост цепи

где A_1 – молекула мономера; A_1^* – активный центр; $A_2^*, A_3^* \dots A_{n-1}^*, A_n^*$ – растущая цепь

Рост цепи

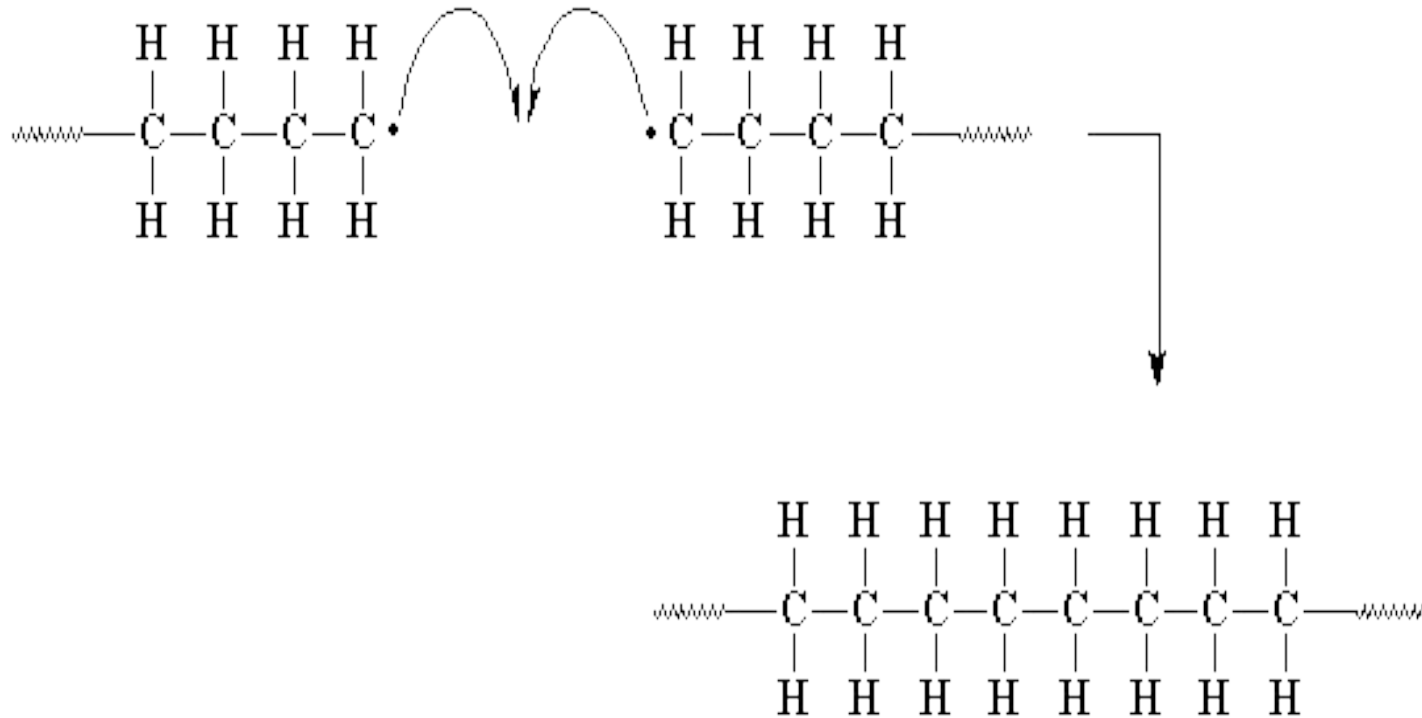


Обрыв цепи

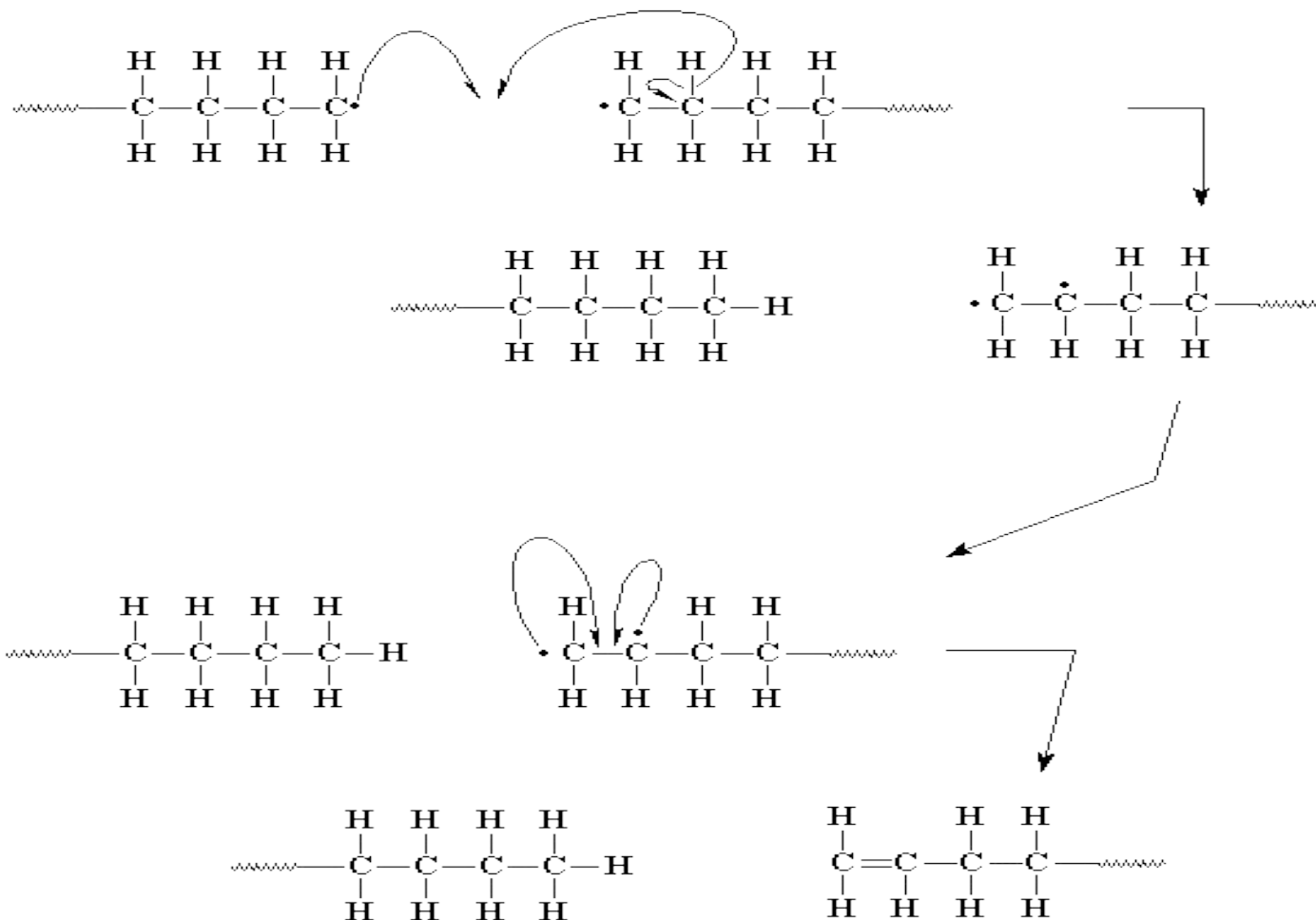
- Обрыв цепи при радикальной полимеризации может происходить различными путями: реакции рекомбинации и диспропорционирования макрорадикалов, реакции передачи цепи через полимер, мономер, растворитель, инициатор, примеси и т.п.

- Обрыв цепи при радикальной полимеризации может происходить различными путями: реакции рекомбинации и диспропорционирования макрорадикалов, реакции передачи цепи через полимер, мономер, растворитель, инициатор, примеси и т.п. В большинстве случаев причиной обрыва являются реакции рекомбинации и диспропорционирования

Обрыв цепи (рекомбинация)



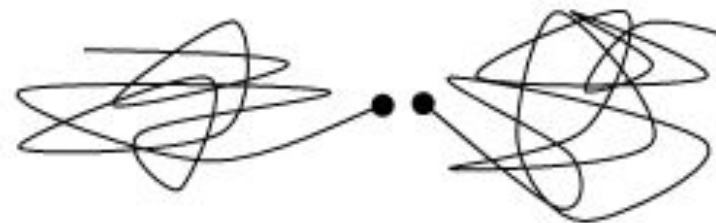
Обрыв цепи (диспропорционирование)



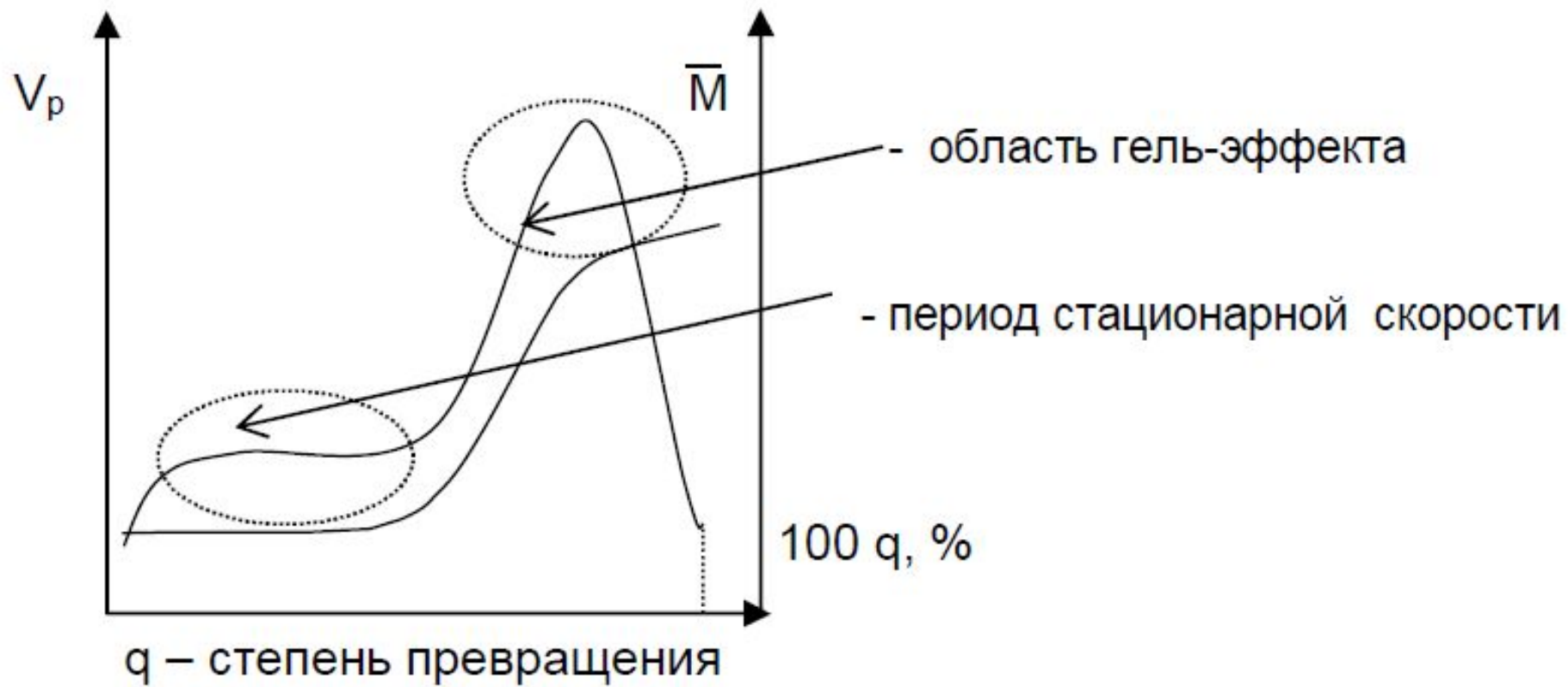
Скорость реакции обрыва зависит
от концентрации радикалов в
системе

$$V_0 = k_0 [R\cdot]^2$$

- Скорость процесса определяется диффузией
- Макрорадикалам нужно сблизиться и развернуться в нужном направлении (2 стадии).
- Лимитирующей стадией является не поступательная диффузия клубка, а диффузия конца цепи. Таким образом, константа обрыва в разбавленных растворах полимера не зависит от длины цепи.



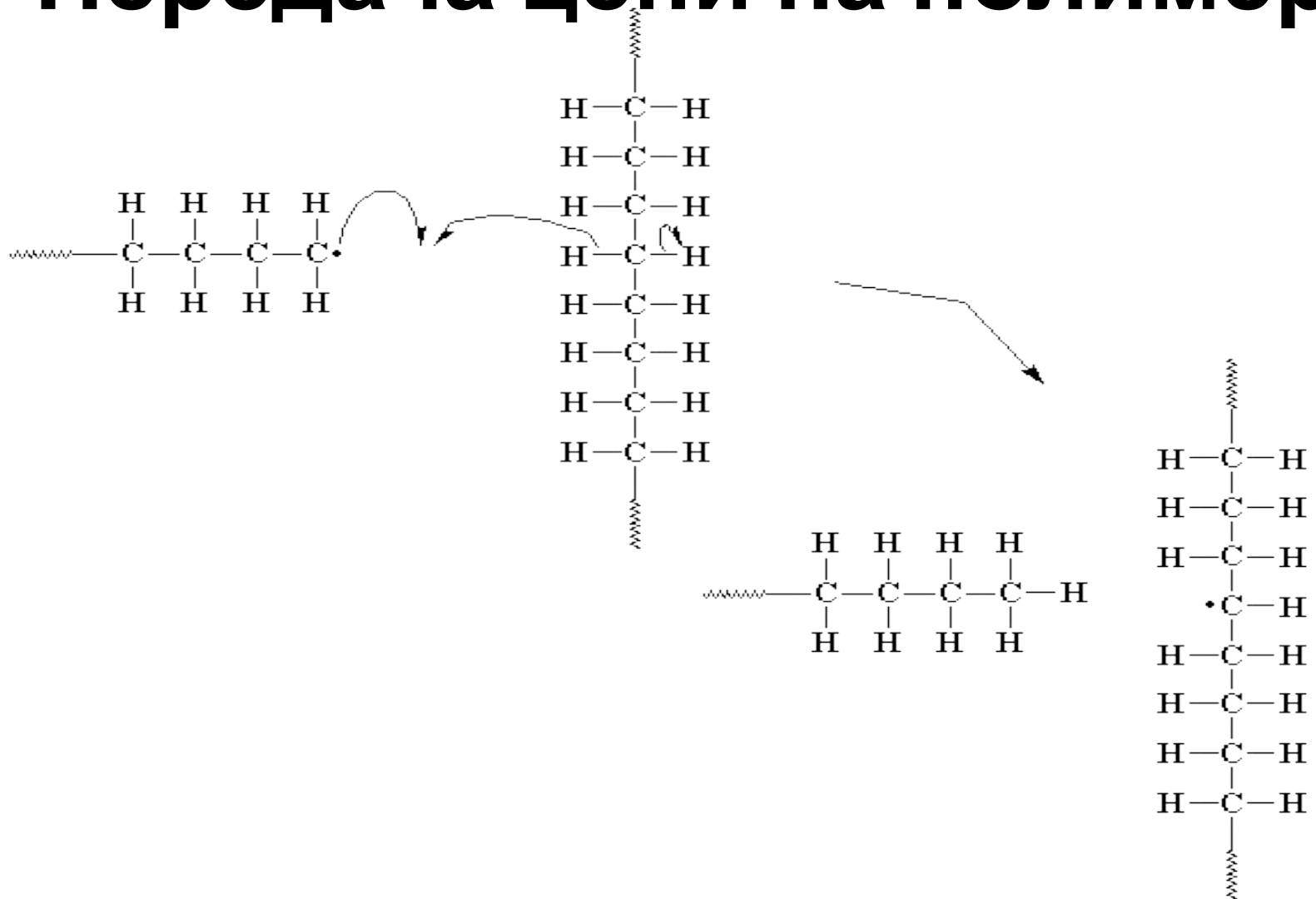
Гель-эффект



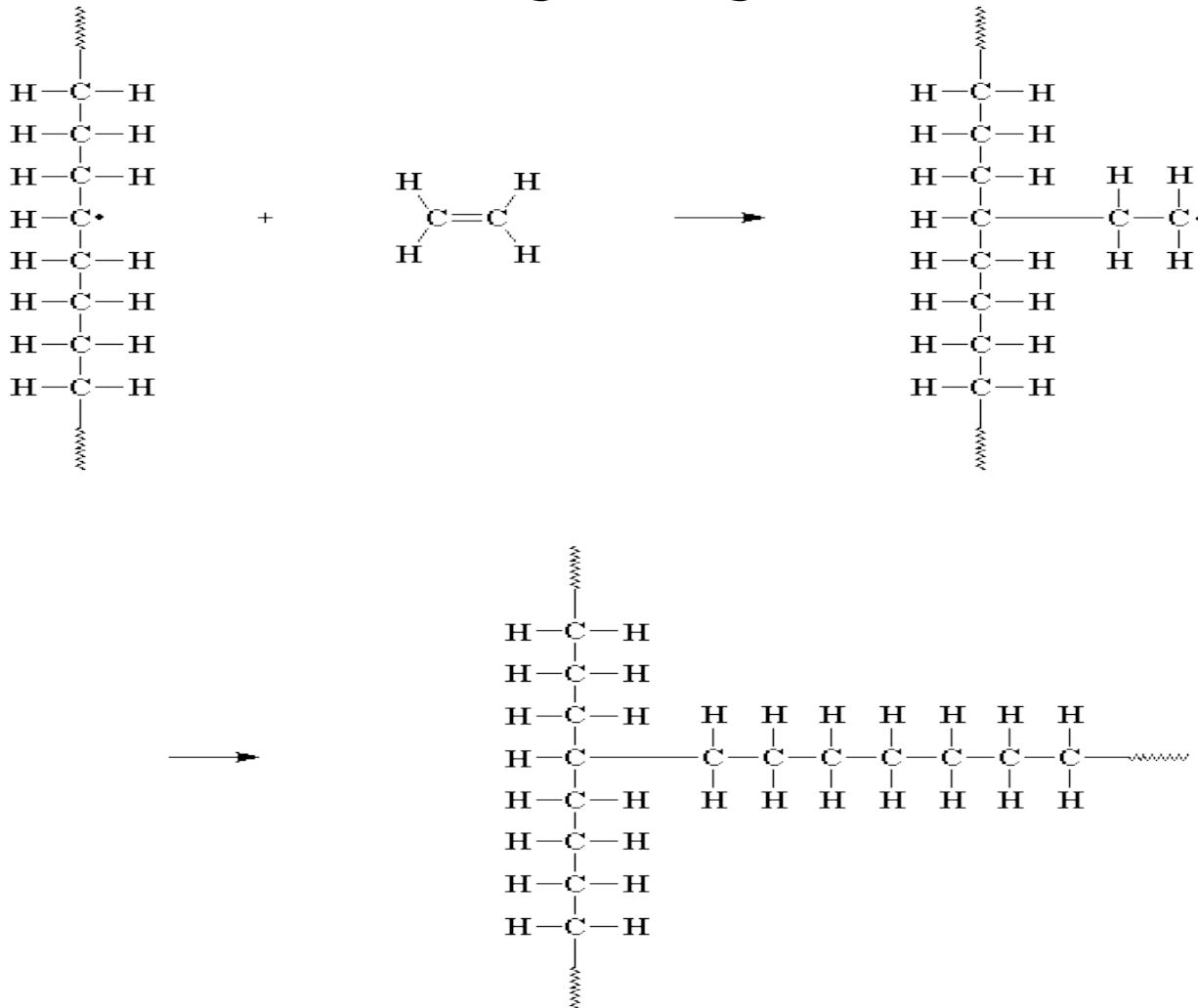
Гель-эффект

При полимеризации винильных мономеров вязкость системы изменяется на много порядков. Когда она возрастает на 4–5 порядков, что означает 15–25 % превращения, скорость полимеризации многих мономеров самопроизвольно увеличивается. Этот эффект получил название *гель-эффекта*.

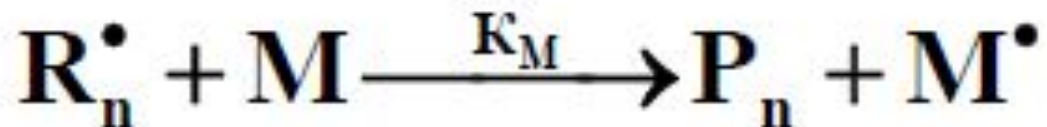
Передача цепи на полимер



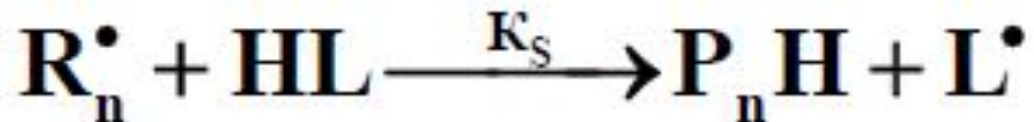
Образование разветвленной структуры



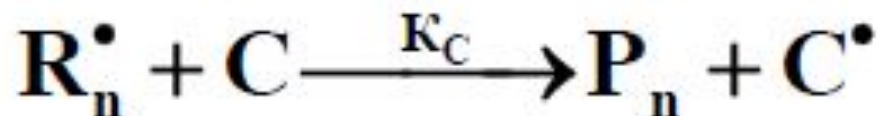
Передача цепи через молекулу
мономера:



через молекулу растворителя:



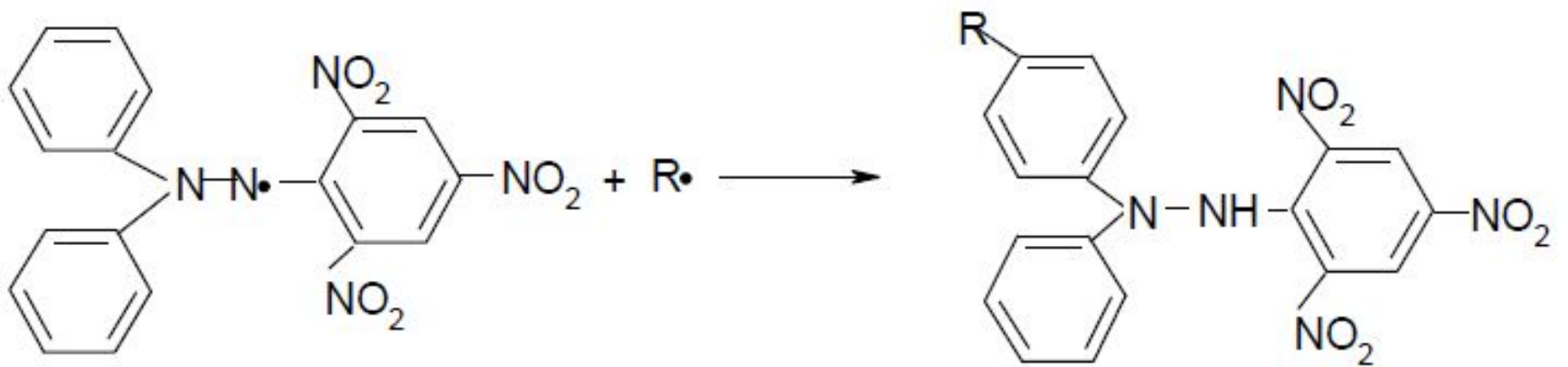
через молекулу инициатора:



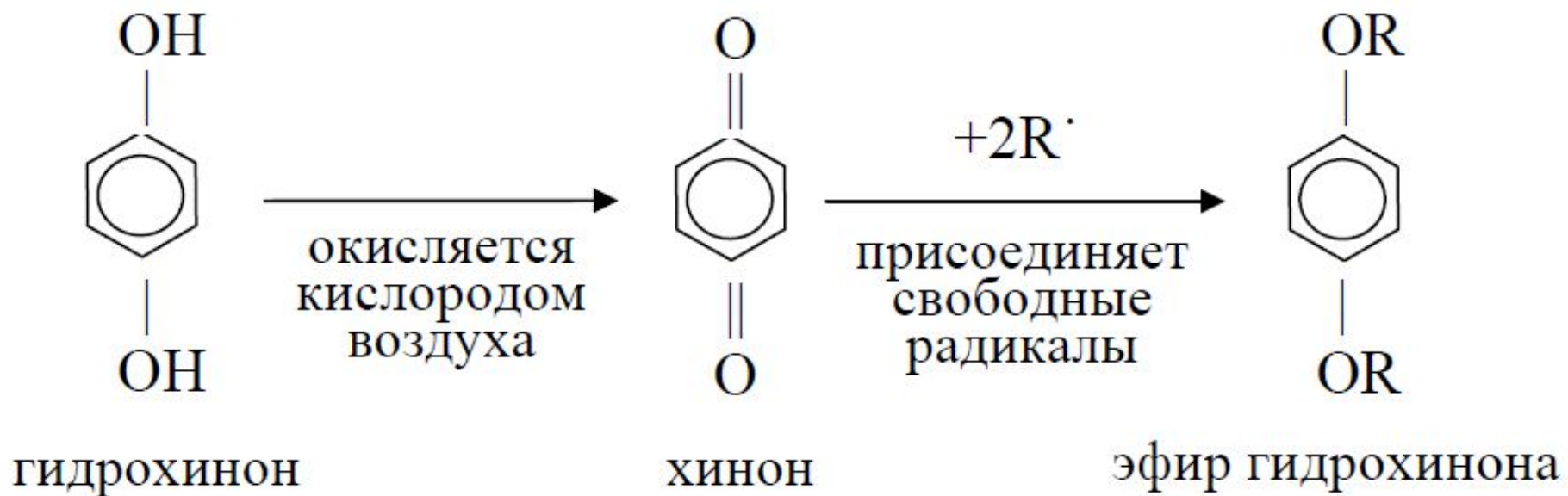
Ингибиторы – вещества, добавление которых к мономеру, вызывает полное прекращение полимеризации.

Замедлители - вещества, введение которых в мономер приводит к уменьшению скорости полимеризации и одновременно к понижению молекулярной массы образующегося полимера.

Механизм действия ингибиторов

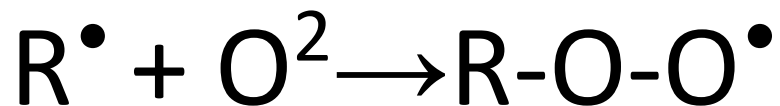


Лучше всего механизм действия ингибитора изучен на примере гидрохинона

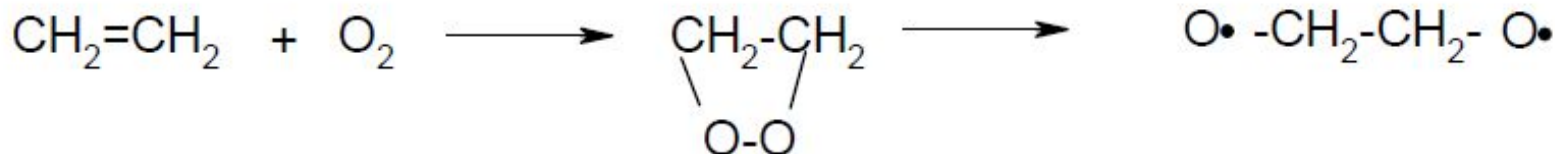


Кислород играет двойную роль
в процессе ингибирования.

Ингибирующее действие:



Инициирование

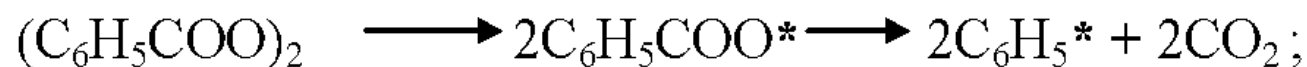


Скорость инициирования складывается из скорости распада инициаторов с образованием активных радикалов:

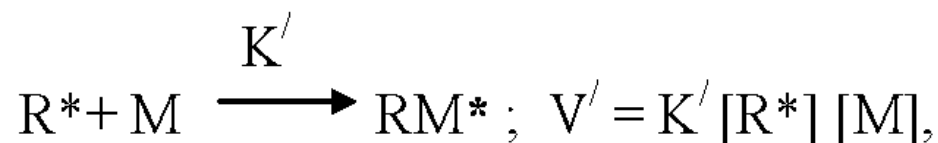


где $[I]$ – концентрация радикала,

например:



и скорости собственно инициирования:



где $[R^*]$ – концентрация свободных радикалов;

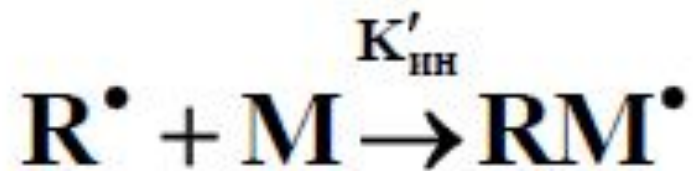
$[M]$ – концентрация мономеров.

- Доля радикалов инициатора, фактически участвующих в иницировании и определяемых скоростью V' , называется **эффективностью иницирования f** и равна $f = V' / V_{\text{ин}}$.

Так как $K_{\text{ин}} \ll K'$, то скорость иницирования определяется скоростью распада инициатора, и, следовательно,

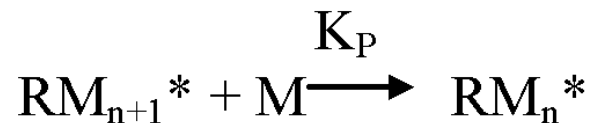
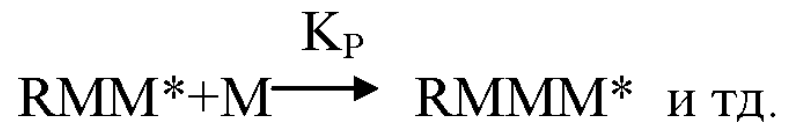
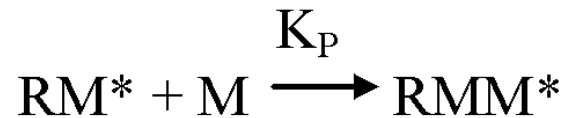
$$V_{\text{ин}} = 2 K_{\text{ин}} f [I].$$

Скорость инициирования



$$V_{\text{ин}} = K_{\text{ин}} [\text{In}]$$

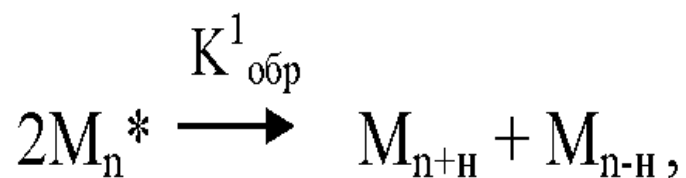
Рост цепи происходит путём последовательного присоединения молекул мономера к радикалам, образующимся в результате инициирования, например:



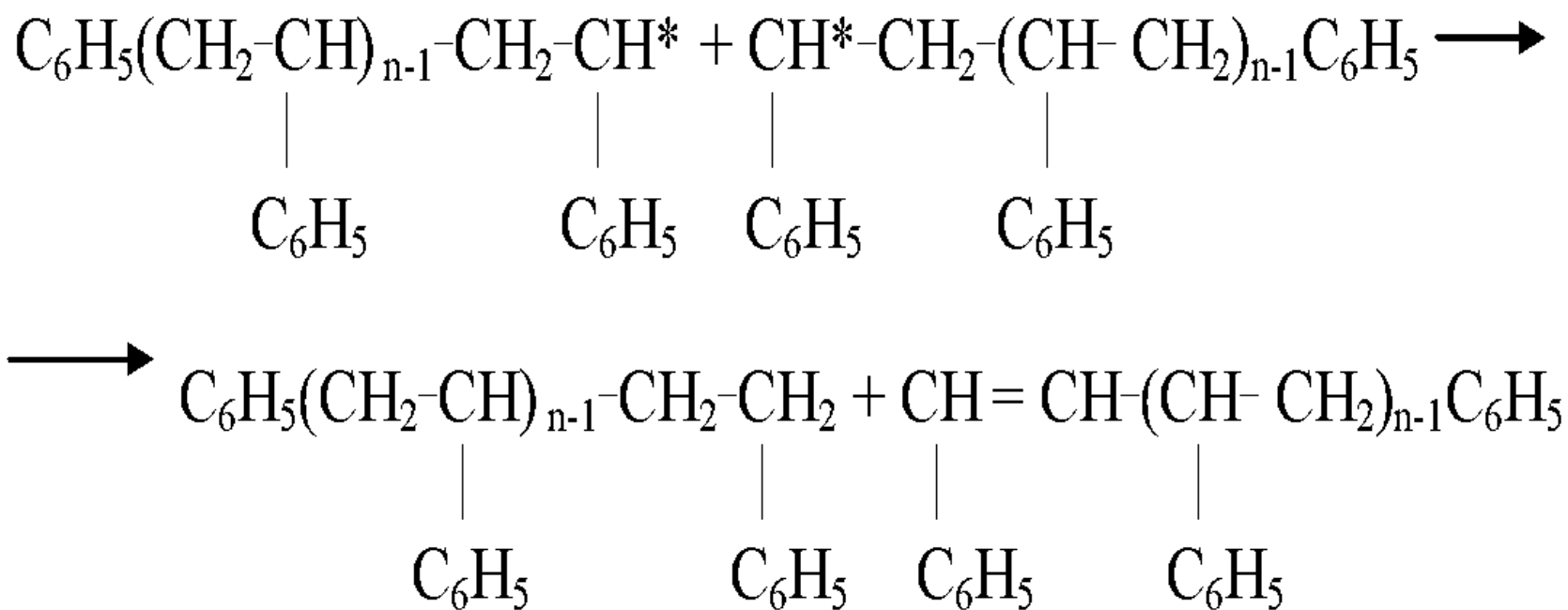
- Скорость превращения мономера есть, практически, скорость роста.
- $V_p = K_p [M^*] [M]$,
где $[M^*]$ – концентрация макрорадикалов;
 $[M]$ – концентрация мономера;
 K_p – константа скорости роста цепи.

- При **обрыве цепи** в системе активные радикалы исчезают или заменяются малоактивными радикалами, неспособными присоединять молекулы мономера. Обрыв цепи при радикальной полимеризации, в основном, происходит в результате бимолекулярных реакций растущих макрорадикалов по схеме диспропорционирования или рекомбинации.

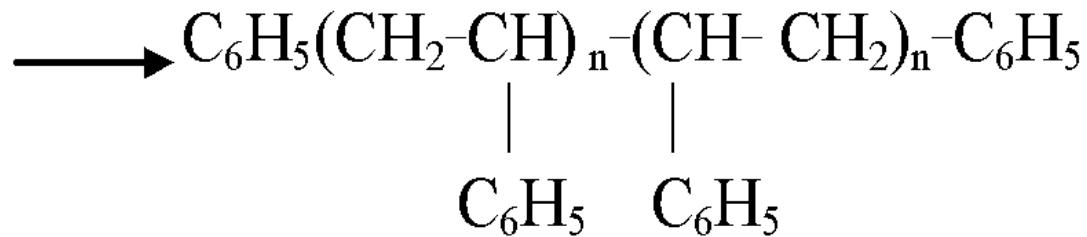
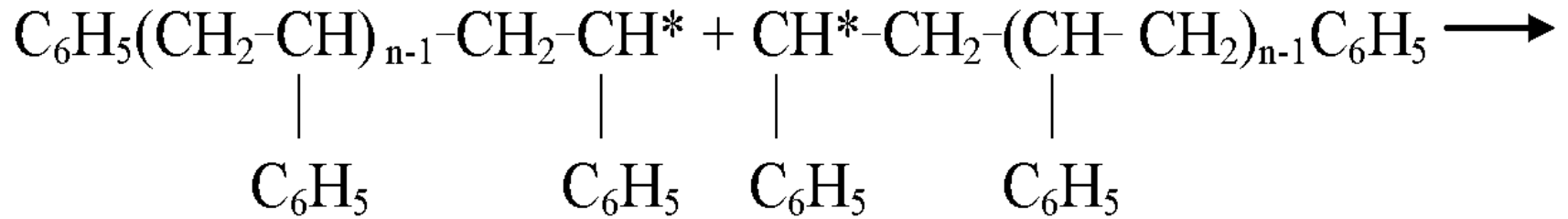
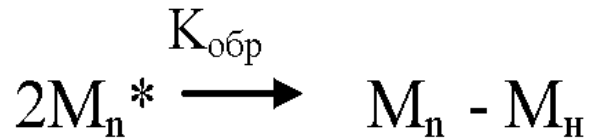
Диспропорционирование:



где $K_{\text{обр}}^1$ – константа скорости обрыва цепи.



Рекомбинация:



Скорость обрыва цепи:

$$V_{\text{обр}} = K_{\text{обр}} [M^*]^2.$$

КИНЕТИКА РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

- Допущения:
 1. Реакционная способность радикалов, образующихся в процессе ПМ, не зависит от длины цепи;
 2. Радикальная цепь участвует только в реакции с мономером, доля всех побочных процессов ничтожно мала;
 3. Для вывода кинетических уравнений воспользуемся принципом стационарного состояния введенным Боденштейном.

Принцип стационарного состояния Боденштейна

Скорость реакции в стационарном состоянии равна скорости роста цепи:

$$V_{\text{ин}} = V_0$$

$$V_{\text{ин}} = 2K_{\text{расп}} f[\text{In}] = K_{\text{ин}} [\text{In}],$$

$$V_0 = K_0 [\text{R}_n^\bullet]^2.$$

$$K_{\text{ин}} [\text{In}] = K_0 [\text{R}_n^\bullet]^2.$$

$$-\frac{d[\text{M}]}{dt} = V_{\text{п}} = V_{\text{р}} = K_{\text{р}} [\text{R}_n^\bullet] [\text{M}],$$

$$[\text{R}_n^\bullet] = \frac{K_{\text{ин}}^{0,5} [\text{In}]^{0,5}}{K_0^{0,5}}.$$

Длина кинетической цепи –

среднее число молекул мономера, приходящихся на один образовавшийся активный центр

$$v = \frac{V_p}{V_o} = \frac{V_p}{V_{ин}}$$

$$v = \frac{K_p [M]}{(2fK_{рас}K_o [In])^{0,5}}$$

**Длина кинетической цепи
обратно пропорциональна
концентрации радикалов
или скорости
полимеризации. Она при
постоянной температуре
определяется природой
мономера и не зависит от
способа инициирования.**

- Общая скорость полимеризации равна скорости расходования мономера на стадии роста и идентична скорости роста цепи:

- $$V_{\text{общ}} = V_p K_p [M^*] [M].$$

(1)

- $V_{\text{ин}} = V_{\text{обр}}$,
т.е. $2K_{\text{ин}} f [I] = K_{\text{обр}} [M^*]^2$,
где $[M^*] = V_{\text{ин}}^{1/2} / K_{\text{обр}}^{1/2}$.
- Подставив $[M^*]$ в уравнение (1):

$$V_p = (K_p / K_{\text{обр}}^{1/2}) V_{\text{ин}}^{1/2} [M] =$$

$$= (K_p / K_{\text{обр}}^{1/2}) (2K_{\text{ин}} f)^{1/2} [I]^{1/2} [M],$$
- обозначив $(K_p / K_{\text{обр}}^{1/2}) (2K_{\text{ин}} f)^{1/2} = K$,
запишем
- **$V_p = K [I]^{1/2} [M]$ —
общее кинетическое
уравнение радикальной
полимеризации**

Средняя степень полимеризации определяется соотношением скорости роста и суммарной скорости обрыва

- $R = V_r / V_{обр} = K_r [M^*] / (K_{обр} [M]^2)$,
подставим
- $[M^*] = V_{ин}^{1/2} / K_{обр}^{1/2}$, получим:
- $R = K_r K_{обр}^{1/2} [M] / V_{ин}^{1/2} = \frac{K_r K_{обр}^{1/2} [M]}{(2K_{ин} f)^{1/2} [I]^{1/2}}$
- Объединив все константы величиной K^1 ,
находим:

$$R = K^1 [M] / [I]^{1/2}$$

Влияние основных факторов на полимеризацию винильных соединений

С повышением температуры скорость полимеризации возрастает, а молекулярная масса полимера уменьшается.

- $W_p = K_p [M][R\cdot]$
- $W_p = K_{обр} [R\cdot]^2$

Давление, как правило, увеличивает скорость и степень полимеризации.

Чем больше концентрация инициатора, тем выше скорость полимеризации, но ниже молекулярная масса образующегося полимера. С увеличением концентрации мономера повышается скорость полимеризации и увеличивается средняя степень полимеризации.

Способы проведения радикальной полимеризации

- в массе (или блоке),
- в растворе,
- в суспензии,
- в ЭМУЛЬСИИ