

ПОЛІМЕРИЗАЦІЯ

В основі синтезу високомолекулярних сполук (полімерів) лежать реакції полімеризації та поліконденсації.

Полімеризацією називають процес з'єднання молекул мономерів, що призводить до утворення макромолекул (речовин, які мають велику молекулярну масу), без виділення побічних продуктів. Будова елементарної ланки в цьому випадку ідентична будові вихідного мономера.

Утворення високомолекулярних сполук за рахунок взаємодії мономерів, що супроводжується одночасним виділенням якого-небудь низькомолекулярного продукту (вода, галогеноводень, амоніак, спирт і ін.) відносять до процесів поліконденсації. Будова елементарної ланки таких полімерів відрізняється від будови вихідних мономерів.

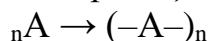
Ці визначення умовні, оскільки є багато прикладів, коли за наведеною ознакою необхідно було б віднести реакцію до процесів полімеризації, тоді як насправді вона є поліконденсацією, і навпаки.

РЕАКЦІЯ ПОЛІМЕРИЗАЦІЇ

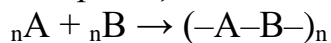
Ненасичені сполуки вступають в реакцію полімеризації. Полімеризацією називається реакція послідовного сполучення однакових молекул у більшій за розміром. У результаті полімеризації утворюються молекули полімеру (високомолекулярні сполуки).

У реакцію полімеризації вступає велике число ненасичених і циклічних сполук шляхом насичення головних валентностей вихідних мономерних молекул у результаті розриву в них кратних зв'язків: $>C=C<$, $>C=C-C=C<$, $-C\equiv C-$, $-C=O$, $-C\equiv N$ або розкриття циклу.

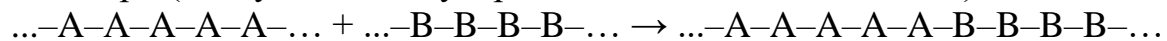
Полімеризацію, в яку вступають молекули однієї речовини, називають *гомopolімеризацією*:



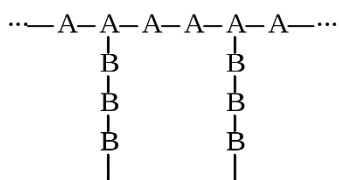
Якщо в реакцію полімеризації вступають різні молекули, її називають *співполімеризацією*:



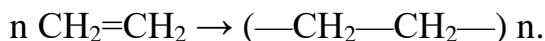
Розрізняють також *блок-співполімеризацію*, коли в реакції беруть участь різні олігомери (сполуки з молекулярною масою від 1000 до 5000):



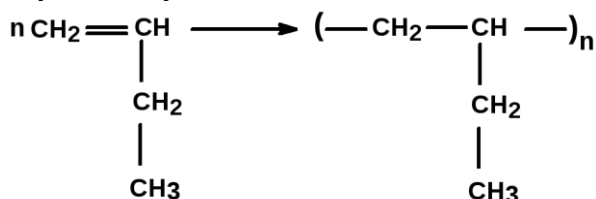
і *прищеплену співполімеризацію* (графтс-полімеризацію), коли до полімерного ланцюга, що складається з одного типу мономерів, прищеплюють відгалуження з інших мономерів, здатних утворювати олігомери невеликої довжини:



Так, за підвищеної температури та тиску (близько 150 МПа) етен полімеризується в поліетилен. Молекули етену з'єднуються в місці розриву подвійного зв'язку:



Полімеризація бутену-1 відбувається за схемою:



Де n – ступінь полімеризації.

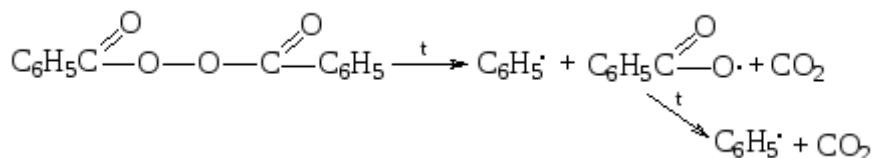
Полімеризація відбувається за різних умов – за звичайної чи підвищеної температури, великого тиску, під дією ультрафіолетового або радіоактивного опромінення, за наявності каталізаторів тощо. Існують два механізми полімеризації: радикальний і йонний.

Механізми полімеризації

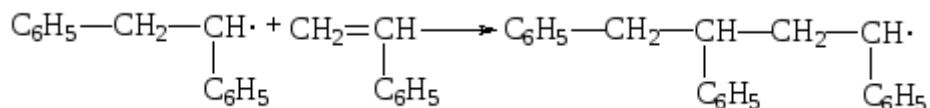
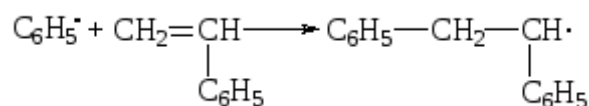
У випадку радикальної полімеризації мономер перетворюється у вільні радикали під дією підвищеної температури, тиску, випромінювання (ультрафіолетового, радіоактивного), ініціаторів, тощо. Ініціатори – це нестійкі сполуки, здатні розпадатися з утворенням вільних радикалів. В якості ініціаторів часто використовують органічні пероксиди. Так, пероксид бензоїлу при підвищеній температурі розпадається на радикали $\text{C}_6\text{H}_5\text{-COO}\cdot$.

МЕХАНІЗМ РАДИКАЛЬНОЇ ПОЛІМЕРИЗАЦІЇ:

- Ініціювання:



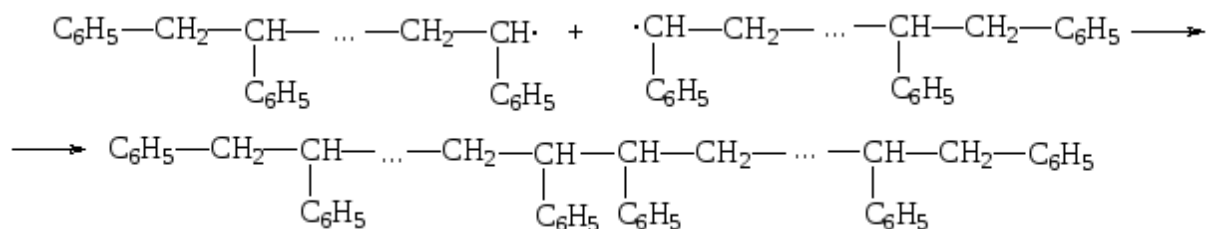
- Ріст ланцюга:



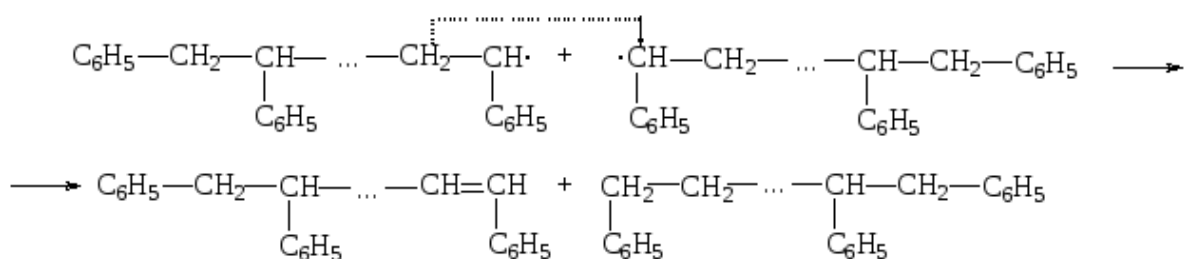
• Зупинка росту:

1) обрив ланцюга

а) рекомбінація

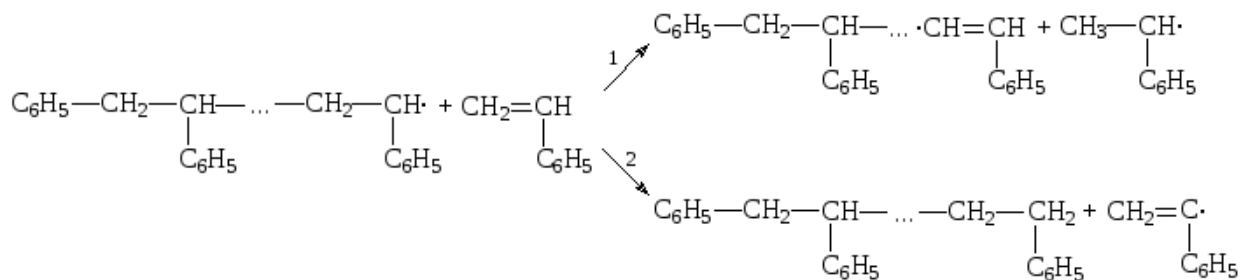


б) диспропорціювання

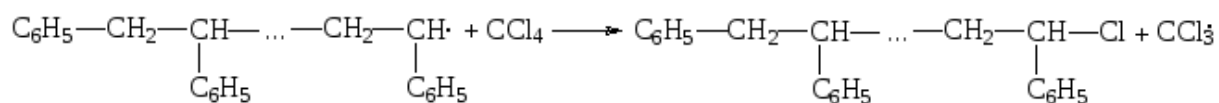


2) передача ланцюга

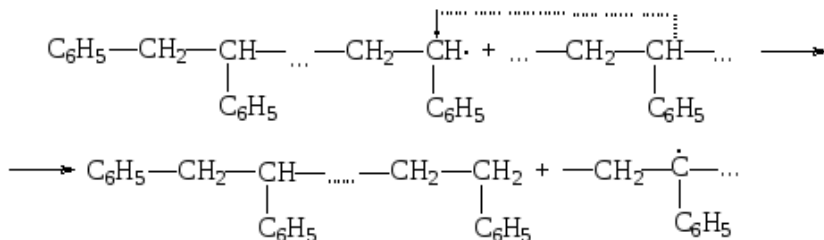
а) передача на мономер



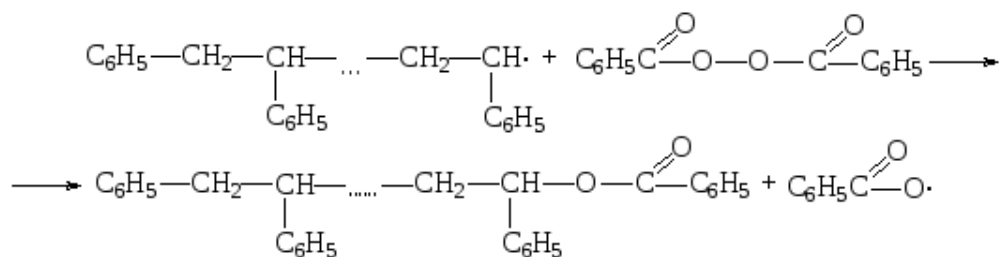
б) передача на молекулу розчинника



в) передача на макромолекулу



г) передача на молекулу ініціатора



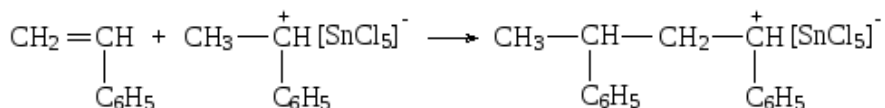
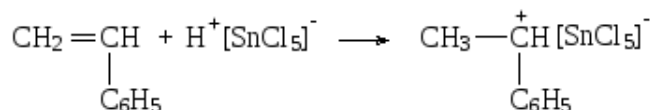
КАТІОННА ПОЛІМЕРІЗАЦІЯ

Катіонна полімеризація відбувається при наявності певних каталізаторів (чи каталізаторів та співкаталізаторів) по такому механізму:

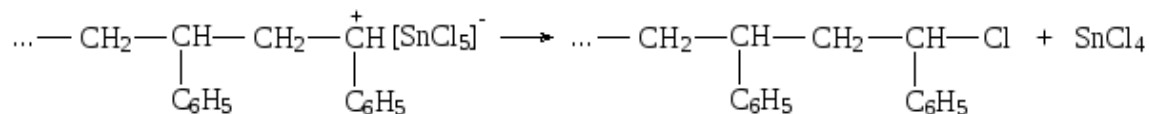
- Ініціювання:

HCl	+	SnCl ₄	→	H ⁺ [SnCl ₅] ⁻
спів каталізатор		каталізатор		

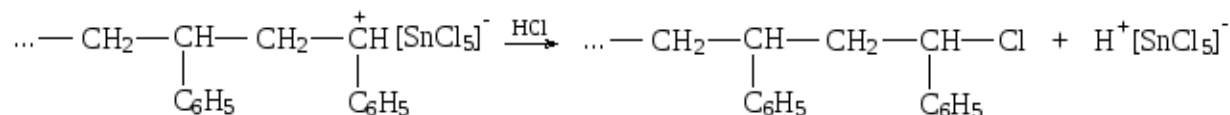
- Ріст ланцюга:



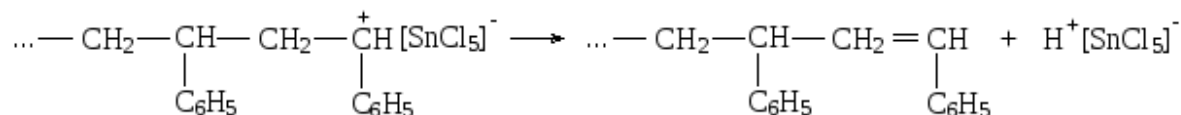
- Обрив ланцюга:



або



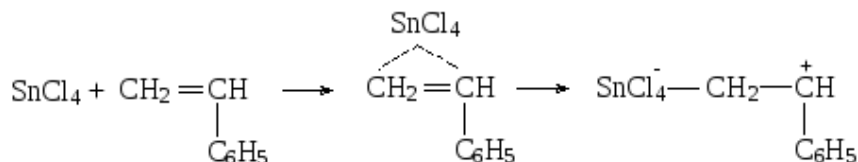
або



Ініціювати катіонну полімеризацію можуть і інші пари каталізатор+співкаталізатор:

Каталізатор		Спів каталізатор		
AlBr ₃	+	HBr	→	H+[AlBr ₄]-
AlCl ₃	+	HOH	→	H+[AlCl ₃ (OH)]-
BF ₃	+	C ₂ H ₅ OH	→	H+[BF ₃ (OC ₂ H ₅)]-

Реакція катіонної полімеризації може відбуватися і без співкаталізатора:



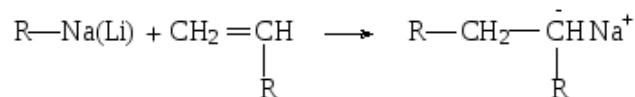
Із наведених вище прикладів видно, що при катіонній полімеризації карбоновий ланцюг є катіоном.

Можлива і так звана аніонна полімеризація (карбоновий ланцюг є аніоном), наприклад:

1) З участю лужних металів

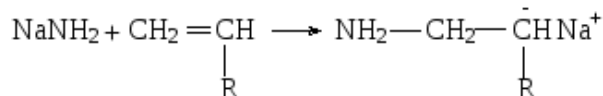


2) З участю металоорганічних сполук

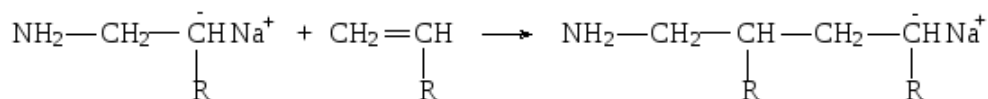


3) З участю натрій амід

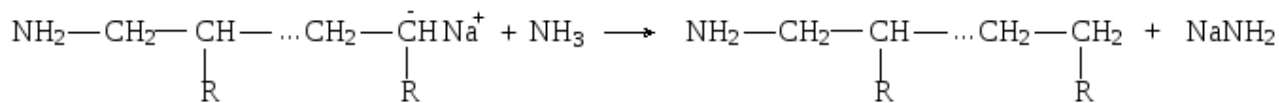
- ініціювання



- ріст ланцюга



- обрив ланцюга



• або



Так відбувається полімеризація акрилонітрилу, метилметакрилату та ін.

Полімери легкі, стійкі до впливу води, кислот, лугів, механічних пошкоджень, не проводять електричний струм (діелектрики), водо- та газотривкі, термопластичні. Термопластичність – властивість тіл змінювати форму в нагрітому стані під дією зовнішніх сил і зберігати її форму у разі охолодження. Ці властивості пояснюються їх будовою та сильною міжмолекулярною взаємодією. Полімери широко використовуються в побуті і техніці. З поліетилену та поліпропілену виготовляють ізоляційні оболонки електричних дротів, кабелів, пакувальний матеріал, тару, пробки, посуд, деталі машин, труби, лабораторний посуд, іграшки. З поліпропіленового волокна роблять тканини (подібні до вовни, шовку, льону, бавовни), сітки, канати тощо.

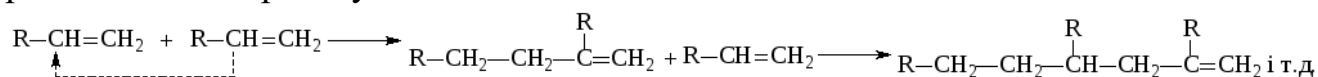
Обов'язковими стадіями полімеризації є ініціація мономера, ріст ланцюга макромолекули і обрив цього ланцюга:



Полімеризацію поділяють на *ланцюгову* і *східчасту*. При ланцюговій полімеризації вихідні продукти цього процесу не є стійкими молекулами і не можуть бути ізольовані. Кінцевим продуктом є речовини з великою молекулярною масою:



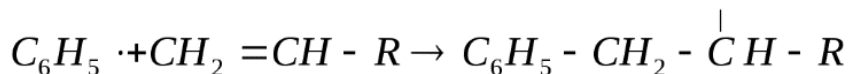
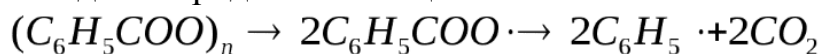
При східчастій полімеризації продукти реакції можуть бути ізольовані на різних стадіях процесу:



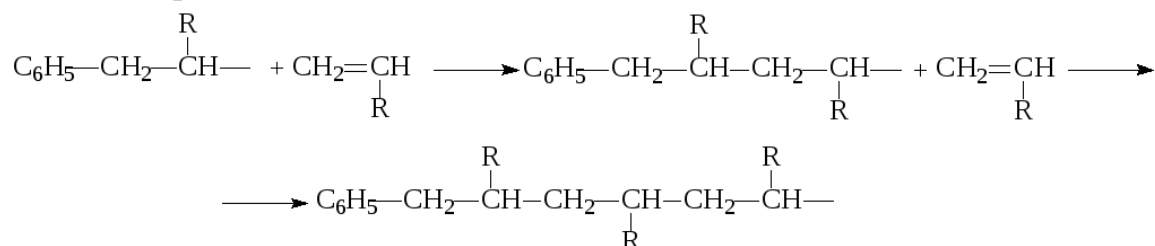
Механізм реакції. Залежно від умов проведення полімеризації процес може протікати за радикальним або іонним механізмами.

Радикальна полімеризація викликається (ініціюється) речовинами, здатними в умовах реакції, а також під дією теплоти і світла, розпадатися на вільні радикали (пероксиди, персульфати, азо- і діазосполуки й ін.). Радикали ініціаторів входять до складу молекули полімеру, утворюючи його кінцеву групу. Обрив ланцюга відбувається при зіткненні кінцевої групи полімеру з молекулою регулятора росту ланцюга, який спеціально додається, або за рахунок реакцій рекомбінації і диспропорціонування.

I стадія – зародження ланцюга:

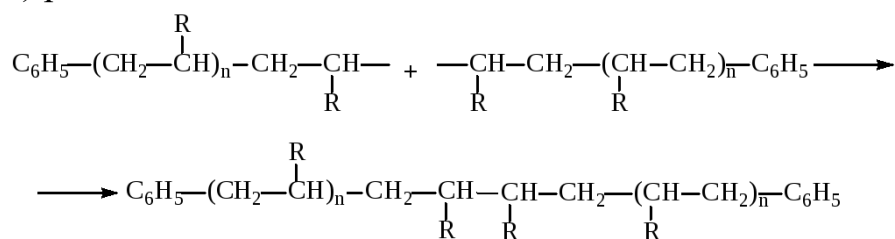


II стадія – ріст ланцюга:

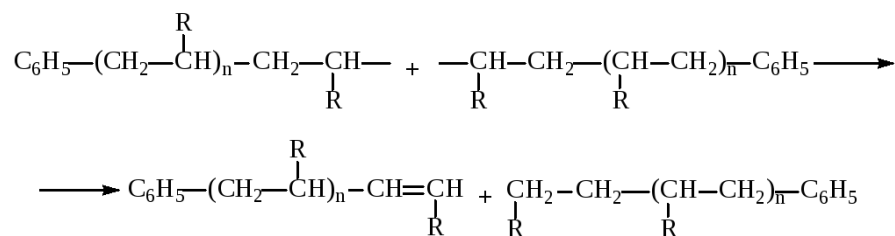


III стадія – обрив ланцюга:

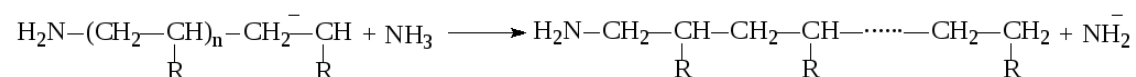
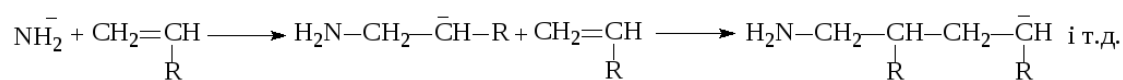
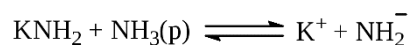
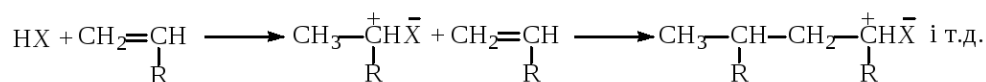
а) рекомбінація:



б) диспропорціонування:



Іонна полімеризація протікає завдяки утворенню з молекули мономера реакційноздатних іонів у присутності каталізаторів (кислоти, каталізатори Фріделя-Крафтса, лужні метали, амідні цих металів, металорганічні сполуки, комплексні каталізатори Циглера-Натта й ін.). При іонній полімеризації каталізатор регенерується і не входить до складу полімеру. Іонна полімеризація може відбуватися як за ланцюговим, так і за східчастим механізмом. Залежно від природи каталізатора розрізняють полімеризацію катіонну (ріст ланцюга здійснюється карбкатионом) і аніонну (ріст ланцюга здійснюється карбаніоном):



Умови проведення реакції.

Полімеризація в блоці. Процес проводять без розчинника з використанням каталізаторів іонної полімеризації, розчинних в мономері. Якщо полімеризацію ведуть до повного перетворення мономера, то одержують моноліт (блок), що має форму судини. Складність проведення процесу пов'язана з необхідністю швидкого відведення теплоти, яка виділяється в реакції.

Полімеризація в розчині. В цьому випадку може бути реалізовано два варіанти: а) мономер і полімер розчинні в рідині, в якій проводиться полімеризація (лаковий спосіб); б) розчинний тільки мономер, а полімер, що утворюється, випадає з розчину і може бути відокремлений фільтруванням.

При такій полімеризації застосовують радикальні ініціатори і каталізатори йонної полімеризації, розчинні в реакційному середовищі. Перевага цього способу – легкість відведення теплоти, недолік – складність відокремлення від розчинника і необхідність грануляції полімеру.

Полімеризація в емульсії. Це найпоширеніший промисловий спосіб добування полімерів. Полімеризацію проводять у рідкому середовищі (найчастіше у воді), в якому не розчиняються ні мономер, ні полімер. Для стабілізації емульсії, використовують мило (олеати, пальмітати, натрієві солі ароматичних і високомолекулярних жирних кислот), а також полівініловий спирт, карбоксиметилцелюлозу й деякі інші речовини. Цей тип полімеризації, як правило, ініціюють водорозчинними низькотемпературними ініціаторами. Разом з ними в систему вводять регулятори – буферні речовини (гідрокарбонати, фосфати, ацетати лужних металів) – для підтримки постійного значення рН середовища. При емульсивній полімеризації продукт утворюється у вигляді дрібних гранул. Перевага цього способу – легкість відведення теплоти і одержання продукту з високою молекулярною масою. Недолік – необхідність відмивання полімеру від стабілізатора.