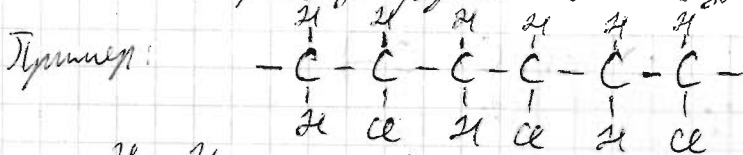


# Полные полимеров.

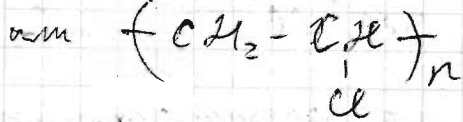
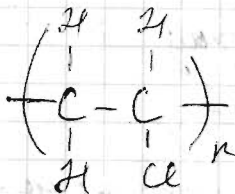
Будем изучать способы получения полимеров.

Взглянем на способ получения полимера и разветвления, гомополимера и сополимера.

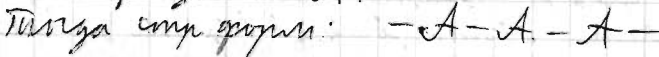
Полимер - длинная цепь, состоящая из множества повторяющихся групп атомов (звеньев)



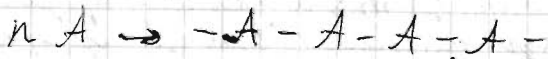
поливинилхлорид



Свободный радикал звено: A.



Полимер получается из мономеров винилхлорид - сополимер.



повторяющееся звено (мономерное звено)

∃ 2 способа получения полимеров.

- 1) полимеризация
- 2) поликонденсация

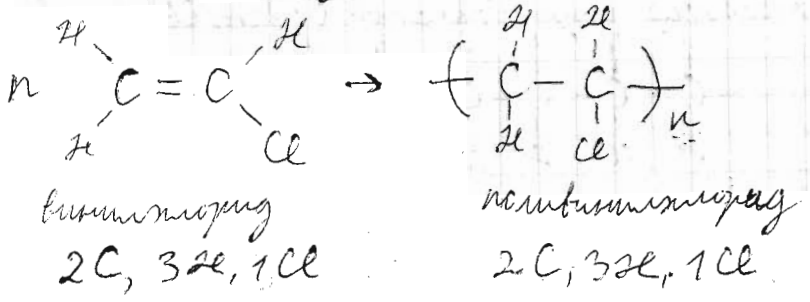
## Полимеризация.

Это способ получения полимеров, при котором один мономер превращается в полимер. Пример в резиновом шланге. Принцип: один мономер превращается в полимерный центр.



Характерные признаки полимеризации:

- 1) наличие мономеров с двойной связью
- 2) хим. состав мономеров полимера совпадает с хим. составом соответствующего звена.



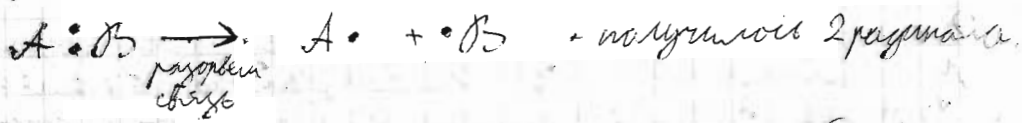
Для полимеризации с группами не реагируют → необходимы активн. центры. Каждый акт центр дает начало новой цепи. Центр записывается в цепь с соответствующим мономером мономера и актив. центром.

В зависимости от вида акт. центра полимеризация делится на 2 типа: радикальная (акт. центр - радикал) и ионная (акт. центр - ион)

Радикальная полимеризация.

Радикал - неустойчивая частица, несущая неспаренный электрон.

Пути исп. соед. из 2 радикалов A и B.



Радикалы очень активны (реакционноспособны) они стремятся обрести свои электроны с группами неспаренных электронов (радикалы)



# Свойства равновесной полимеризации

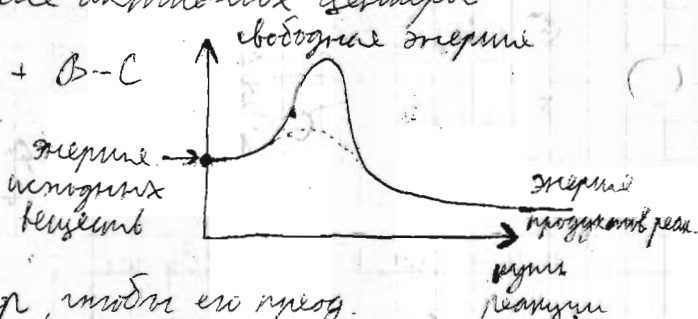
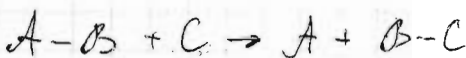
1) Уменьшение объема

2) Рост цепи

3) Обрыв цепи

4) Передача цепи

1) Эно-образование активных центров



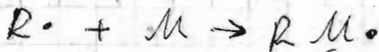
Энергия барьера, чтобы его преодолеть при комнатной температуре.

это связано с наличием свободной энергии активации. Энергия барьера можно уменьшить

Для этого процесса используют катализаторы, которые легко разлагаются на радикалы.



Вторые стадии - присоединение первой молекулы мономера.



образуются радикалы роста.

Дальнейший рост происходит - это непрерывная реакция полимеризации:  $R \cdot + \cdot R \rightarrow Y$ .

Этот процесс может протекать только в цепи и не может идти параллельно, т.е. если один радикал связан в атомарном, то другой уже не связывается (молекулы мономера на 5-6 порядков больше). Это - "эффект мертвой цепи".



Эффективность сваривания  $\eta$  - отношение  
 массы расплава, получ. полимеризацией, к сумме  
 массы расплава, образ. при разрыве инициатора.

$$\eta = 0,6 \div 0,8$$

2 основных способа генерирования свобод радикалов.

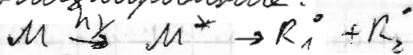
① физический ; ② химический

① радикалы образуются при нагрев. воздуха на молномер  
 (типичных роботах 6-8 не вводится)

1) радиационное иницирование - ионизация излуч.  
 тепловой энергии ( $\gamma$  или рентг. изл.).

Может разорваться крахмалом  $\rightarrow$  связь.  
 $M \xrightarrow{h\nu} M^* \rightarrow R_1^* + R_2^*$  Не могут  
 образовываться и ионы. Контроль  
 такой процесс невозможен. Такой  
 способ применим к  $\forall$  полимеру

2) оптически иницирование.



использ. УФ изл.  $\lambda = 200 \div 400$  нм.

.. молномер, способный поглощать  $\rightarrow$  фото,  
 очень мал.

3) термическое иницирование.

получение полимеризации самопроизвольно  
 или при нагревании. Механизм не вполне ясен,  
 контролировать процесс не удается.

$\exists$  6-ва предельная реакция полимер. при  
 перевозке и т.д. нужно добавлять в молномер.

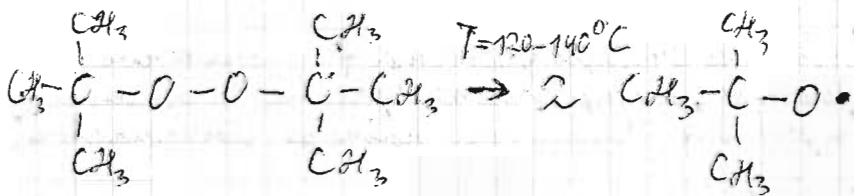
② Этот способ исл. в 90% случаев

Вместо воздуха смесь 6-ва - инициаторы.

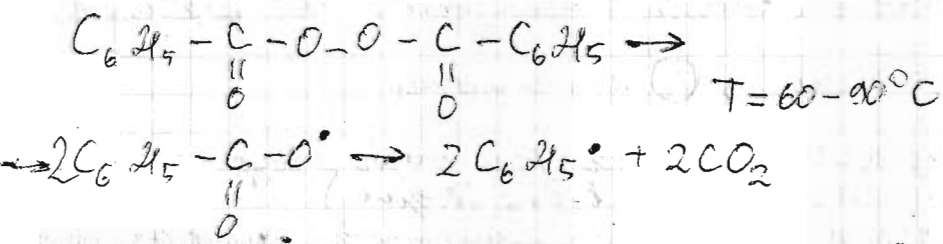
1) термический разрыв инициатора.

Иониз. имеет малую связь и сильн. стрессовые  
 моменты (инд. при разрыве образ. радикалов, а  
 не боятся). Пример:  $R-O-O-R$  - это перекиси

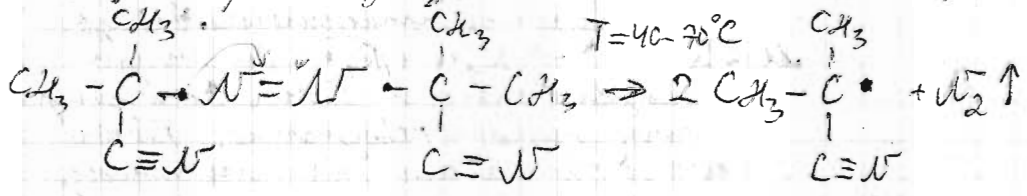
а) перекиси третбутила



5) перенос бензола



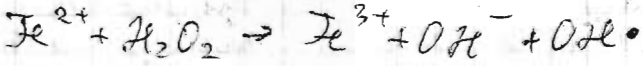
6) гомогенная азосимметричная инициация (ДТХ)



↑ из минимума констант k<sub>1</sub> и k<sub>2</sub>

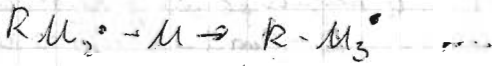
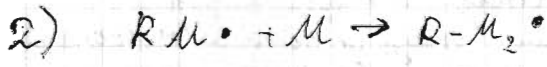
2) симметрично-бисимметрическое инициирование

В ходе окисл.-восст. реакции могут возникать радикалы

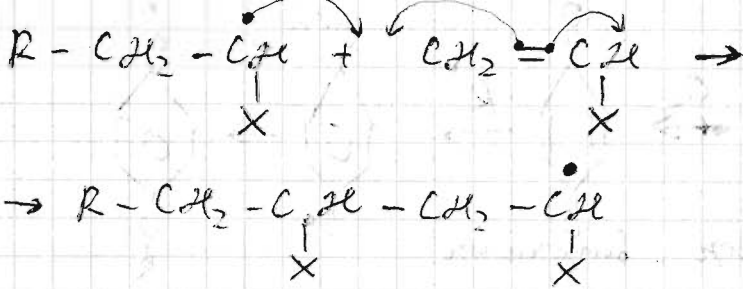


В таких реакциях преобладающее направление, она может протекать при комнатной температуре (30 °C)

Тяжелее определить путь инициации — возможно существование конкурирующей реакции



Типичн. несимметрическое инициирование цепи.

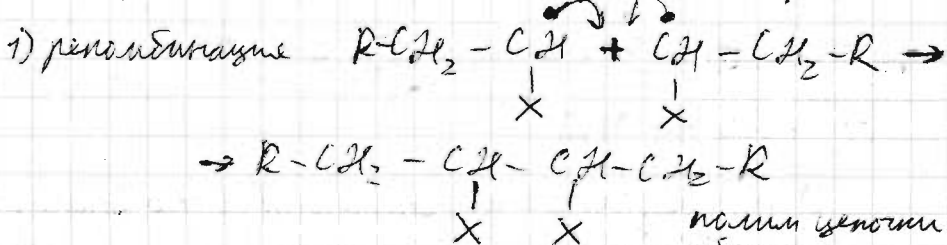


3) Эно-интермедиальные аннигиляционные цепи



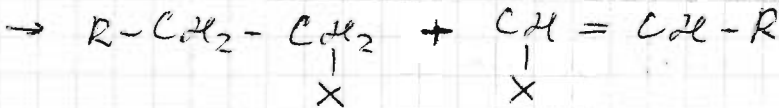
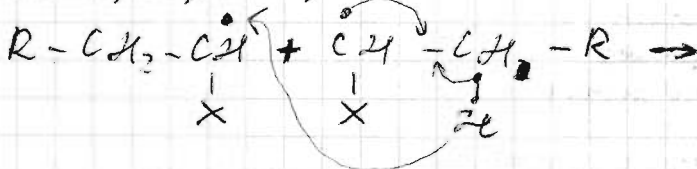
Механизм такой реакции:

1) перенос радикала



нормы цепи  
облегченные

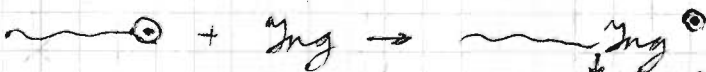
2) генерация радикалов



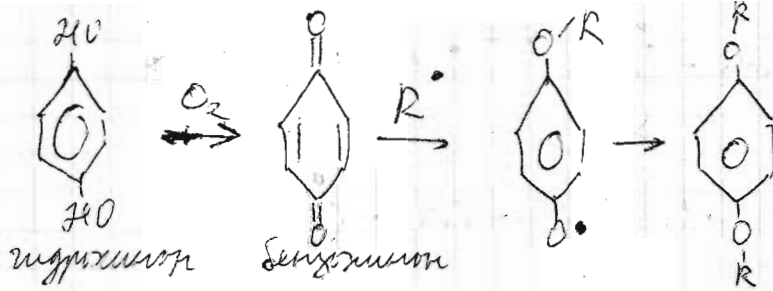
Длина цепи зависит от предвзв. механизма

Если X - большие, то предвз 2),  
Если X - малые, то предвз 1)

3) Обрыв на инициаторах. Возникает при  
побавл. энергии

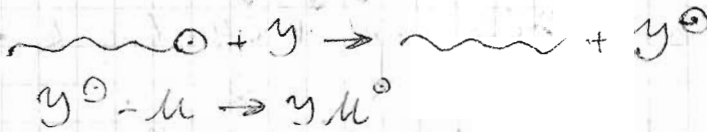


ковал. связь  
полярный радикал  
малоактивен - не может  
возникнуть от себя

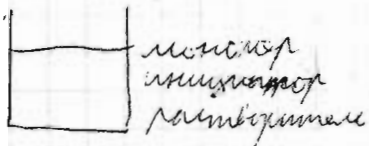


Угнетение радикалов при окислении гидрохиноном

4) - Это переход цепи с центра с атомом на угл.



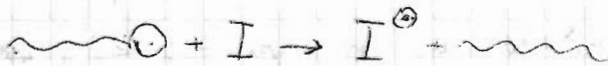
Y - переносчик цепи, с ним более быстро отщепляется атом H<sup>+</sup>.



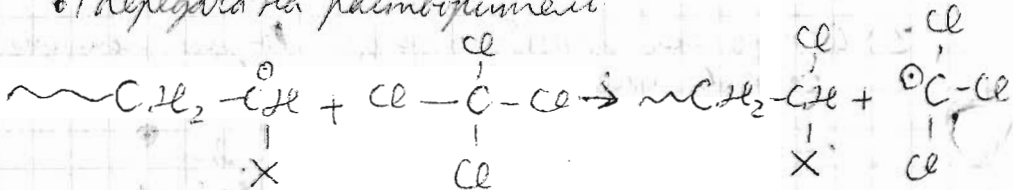
а) передача на метилор



б) передача на винилор

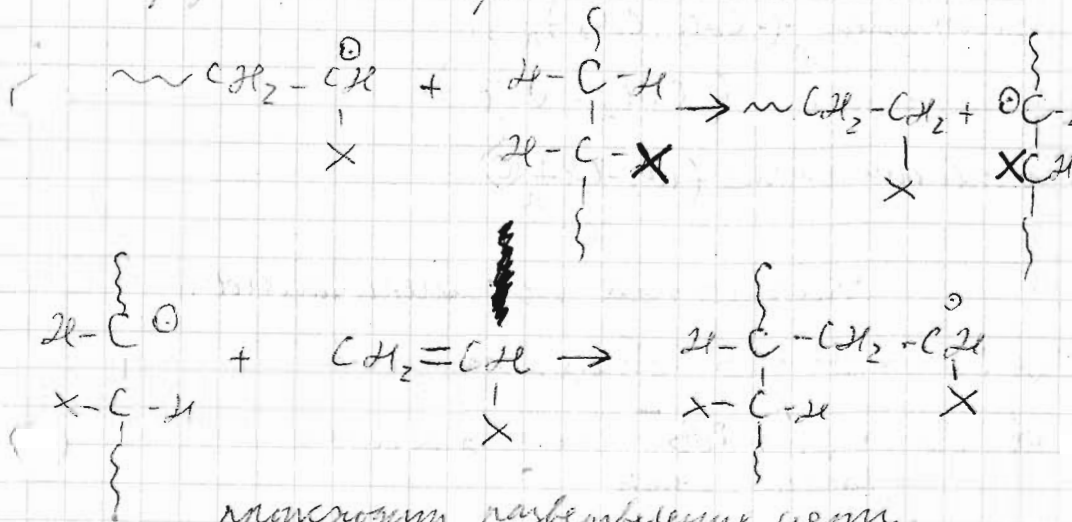


в) передача на растворитель

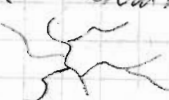


Чем выше проницаемость переноса цепи, тем выше скорость - функциональная способность.

2) передача на полимер.

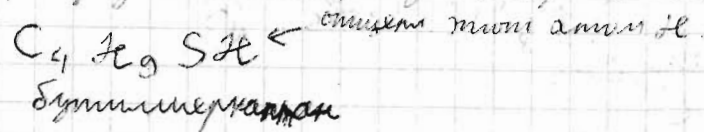


происходит разветвление цепи.  
 это возможно только при радикальной полимеризации.

Разветвл. цепи имеют низкую вязкость. Полистирол.  
 LDPE 

Если начать полимеризацию в растворе, то можно получить гребенчатый переносчик (регулятор молекулярной массы).

г) передача на спейс-группы: регулятор молекулярной массы.

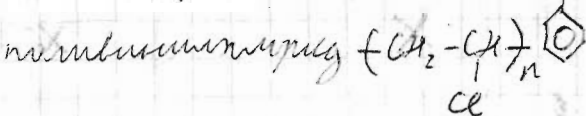
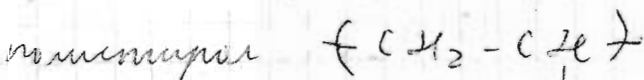


Олефин - к.р. (написать две стадии полимеризации для формирования молекулы)

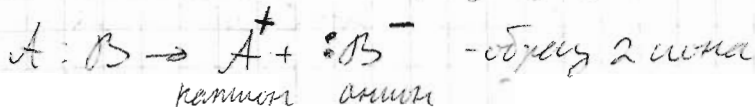
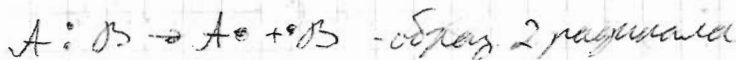
~~Инициаторная - образуется от инициатора~~

Разг. полим. - широкий диапазон и широкий спектр  
 получения полим. Стереохимия: 1) основная цепь  
 полимеризации из активных центров (разветвление  
 полимеров) 2) получение наборов полим. цепей с разной  
 длиной. (широкое молекулярное распределение).

В природе. эти молекулы и их состав 3 примера:

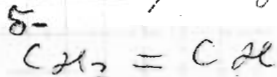


Катионная полимеризация.

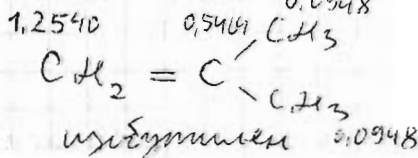
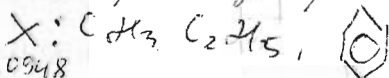


Мономеры: в катионной полимеризации, инициаторы активны, отдают заряд у отщепления аниона слабых связей, катионная реакция при полимеризации.

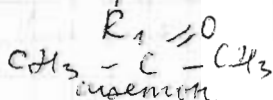
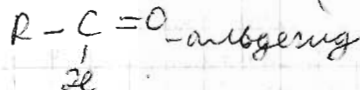
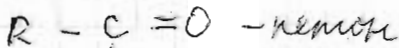
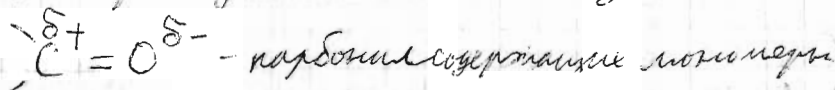
1) Мономеры с двойной C=C связью:



X - центрично-донорный заместитель

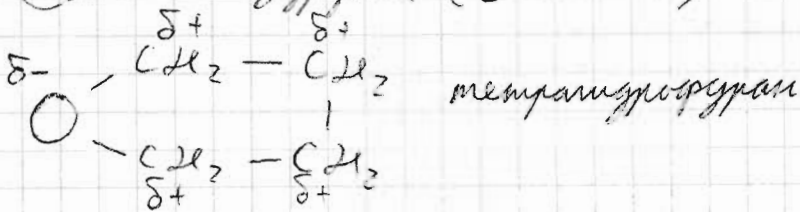


2) Мономеры с двойной C=O связью



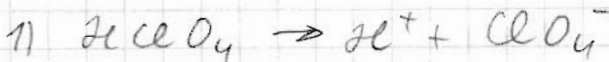
3) гетероциклические молекулы.

циклы состоят из атомов C, H и из групп (O или N)



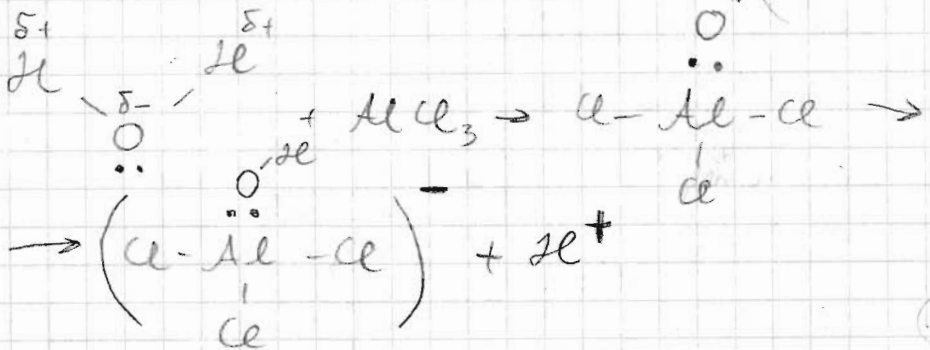
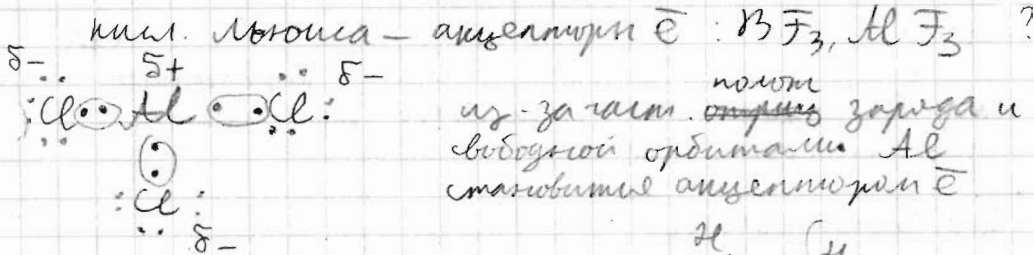
перекрывание орбиталей неполное  $\Rightarrow$  связь более слабая, чем в тех молекулах.

Ионизаторы: как правило, это кислоты. чаще всего - протоны.

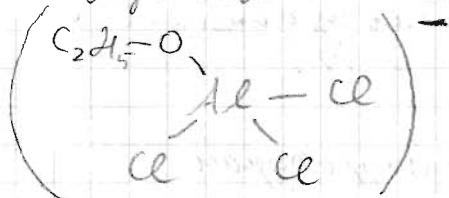


сильная кислота или используют серно-к-ту

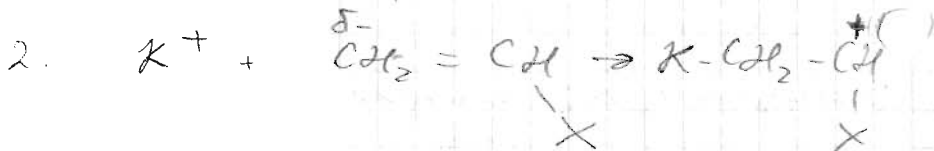
2) комплексы ионов Льюиса (соактиватором или Льюиса - акцепторы  $\bar{e}$ :  $\text{BF}_3$ ,  $\text{AlF}_3$  ?



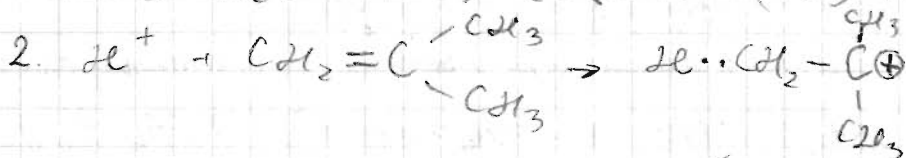
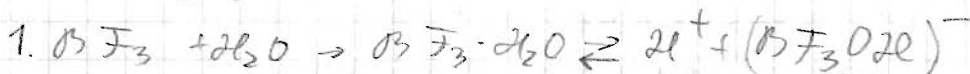
Если введем вогни бязь зми. снрпан, то  
полн ене даемнн ррнвонон



### 1) Ионизирование.

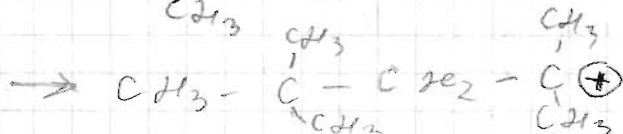
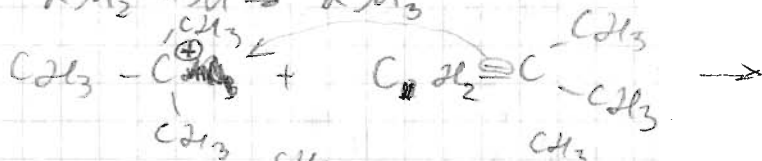
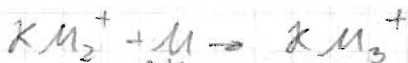


Две изобутилена:





карбокатион очень активен, т.к. имеет 3  
зам. и огу так же

### 2) Рост цепи.

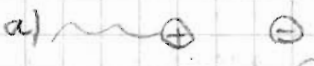





## 3) формы акт центра

- 1) акт центри и противополож платон в разств  
 независим — свобод ион
- 2) распол. вблизи, но окруж обл. растворяет  

 салвантно-раздел.  
 ионная пара
- 3) контактная ионная пара иониз. воды и  
 расп в некой потки
- 4) поляризованная ковал. связь  


Реакцию старательно проводить так, чтобы был  
 свобод. ион. Менять форму акт центра  
 можно ~~изменяя~~ ~~двумя~~ ~~или~~ ~~менее~~ ~~растворимый~~  
 или размер противополож.

- а)   — в этом случае заряды не  
 могут приблизиться  
 друг к другу: связь не  
 может образоваться

Поэтому так же и та, как HCl для этой реакции  
 не пойдёт

- б) Растворитель: 1) полярность  
 2) сольватирование способн.

- 1) расств. — невр. среда с дием. протониз.  

$$E \sim \frac{e^2}{\epsilon a}$$
 вода  $\epsilon = 80$  — почти расств.  
 бензол  $\epsilon = 2$  — невр. расств.  
 при  $\epsilon \uparrow$  акт центри  $\rightarrow$  свобод. ион

2) салыб. способи - способ образ салыбватимно оболонки

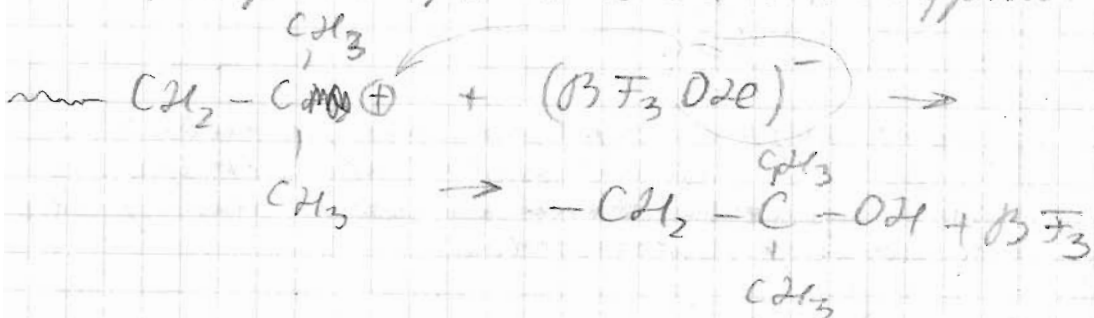
В мал раств выгоуще имеют вод ионы (так лоним легче привед)

В малом раств выгоуще имеют салыбватимно оболонку или лонимант пару

3) Обрыв цепи - илгуз акт центров.

два акт центри взаим не будудут

обрыв процес редно путём взаим акт центри с противополоной или электрофи



До конца реакции сохрани все акт центри

4) Передача цепи

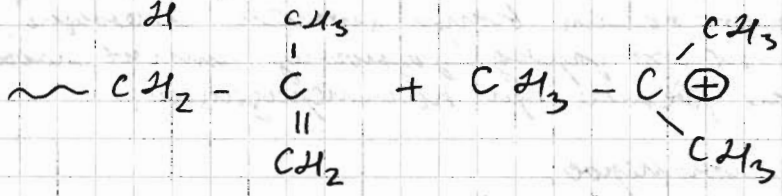
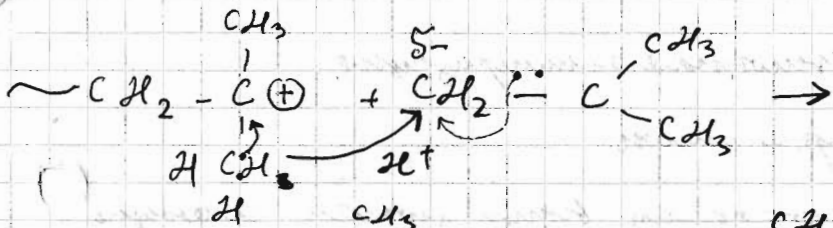


L-переносчик

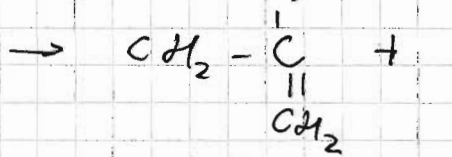
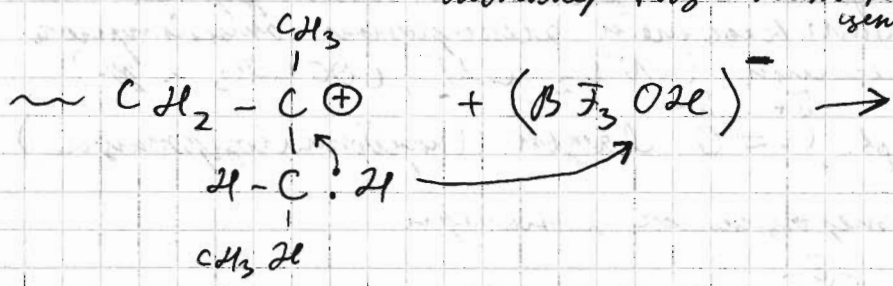
( $\text{L}^{\oplus} + \text{M} \rightarrow \text{LM}^{\oplus}$   
 мономер, противоион, растворитель,  
 специально введенные в-ва (регуля.  
 молекул. массы))

Передачи на полимер нет - образ только  
 линейные цепочки,

Для изобутилена L обычно полимер или противоион



ант. цепочка переносит на  
второй мер, возникает новая  
цепочка.



переносимые  
инициатора - это след.  
реак. с мономером и дает начало  
новой цепочке

Ант. цепочки - либо на конце длинных цепей, либо  
на конце коротких цепей, либо в  
инициаторе.

Реакция полимеризации изобутилена пролежит при  
T ~ -100°C, за секунды. Полимер является  
единственным продуктом, не пропуская газ → он  
перо делают шпаны.

# Анионная полимеризация.

Анион. цепной - анион

~~цепной~~

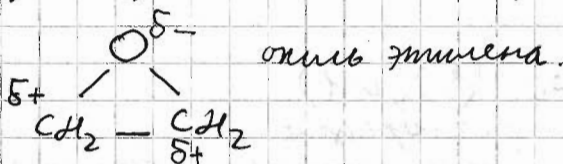
→ анионного полим. ветвь логична, имеющие частичный отриц. заряд у отриц. атомов слаб. связи, которые растут при полимеризации.

∃ 3 класса мономеров.

1) С дв. C=C связью и мал. отриц. заряд, который может вводится электроно-акцепторного заместит. ( $\text{NO}_2$ ,  $\text{CN}$ ,  $\text{COOC}_2\text{H}_5$  и др.)

2) С дв.  $\overset{\delta+}{\text{C}}=\overset{\delta-}{\text{O}}$  связью (карбонилсодержащие)

3) Гетероциклические мономеры



Инициаторы - либо щелочные металлы, либо их производные ( $\text{Li}$ ,  $\text{Na}$ ,  $\text{K}$ , металлоалкилы -  $\text{LiC}_2\text{H}_5$ , амиды -  $\text{KNH}_2$ )

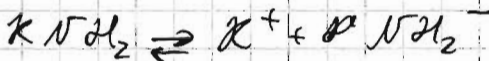
Стадии анионной полимеризации.

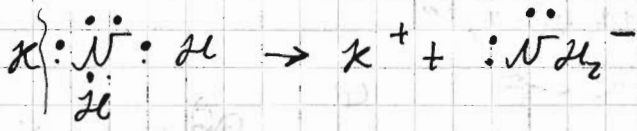
1) Иницирование. - возникновение анион. центров.

∃ 2 вида иониз.

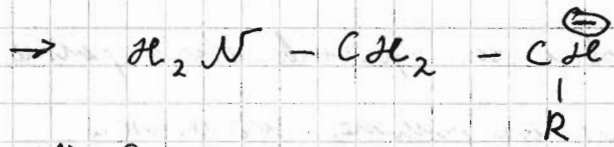
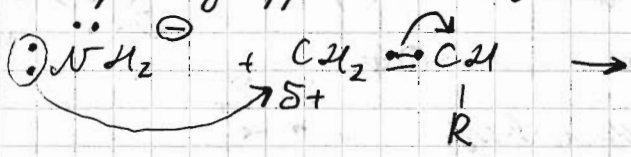
а) иониз. с привл. иницирующего аниона

1. распадимиз. с образ. ионов

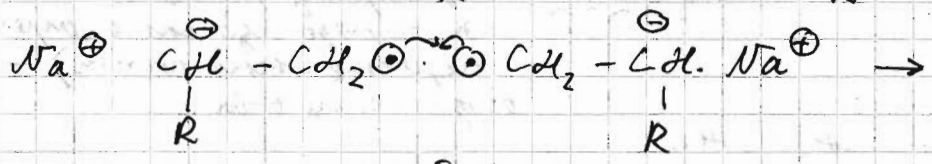




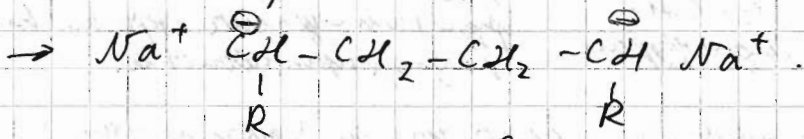
2. Типовой. групп. амин к молек. водон.



5) Сегментация амина (сильно ионизирующая среда)

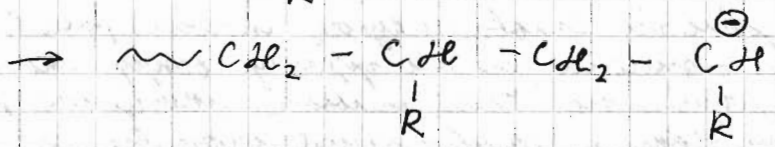
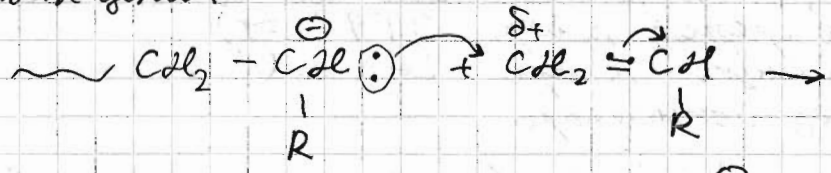


пероидизация



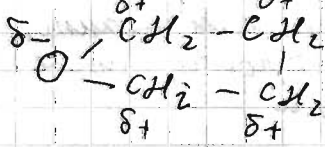
амин. группа - на двух концах - молек. Сегментация водородом.

2) Поим цепи.

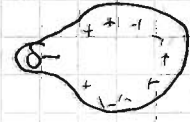


Взаимодействие амин. группа с катионами.

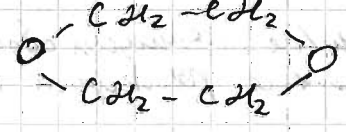




такой раств. хорошо самбвсам  
протимоном и много самбвсам  
ант. центров



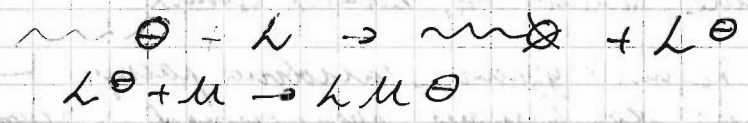
Другой раств. - диоксиды



3) Обрыв цепи - иезубеете ант. центров.

Вантоной полимер обрыва не проиходит  
Колм. ант. центров сохраняется (вперед. гл.)

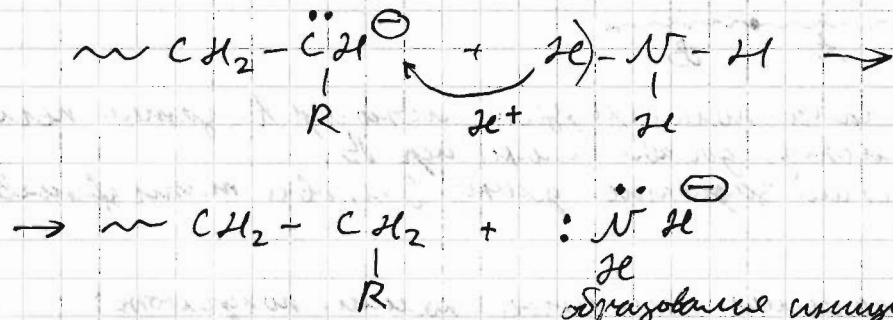
4) Передача цепи - перенос ант. центра с одной  
молекулы на другую.



L - мономер, растворитель или спец. вез. в-во

Передача на полимер нет  $\rightarrow$  полу. только ант.  
молекулы.

Передача на растворитель:



из-за образ ант. центр  
образ. только короткие цепи.

Образование симметрич

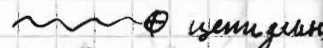
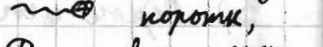

Если подобрать раств. а лизком макс, то от них  
нельзя отщепить протоны, то передача не будет.


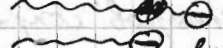
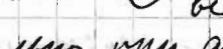


В том случае образ "живучие полимеры" — ант. полимеры цепи, сохраняют способность к росту после полимеризации мономеров.

Условие полимер. на "живых цепях":

- 1) отсутствие реакций обрыва.
- 2) отсутствие реакций передачи.

Если передача есть, то ант. центры  — центр цепи,  — короче,  — ант. центре.

Если передачи нет, то    — все центры живые

Условие м.д. вытормозно при анионной полимер.

Использование полим. на "живых цепях"

- 1) Полу. полим. с узким молекуляр. распр. — при условии: скор. взятия ант. центров >> скор. слипания цепи.

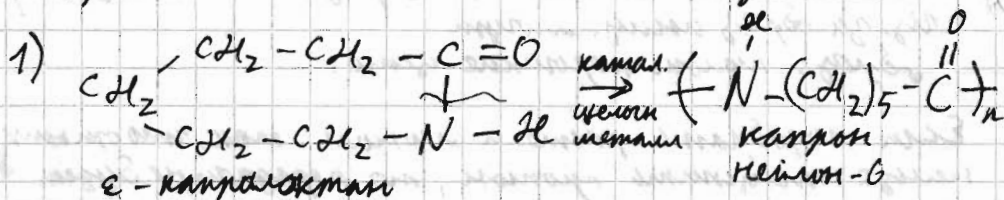
$$D_n = \frac{[M]}{[I]} - \text{средняя степень полимеризации}$$

- 2) Полу. блок-сополима заданного строения

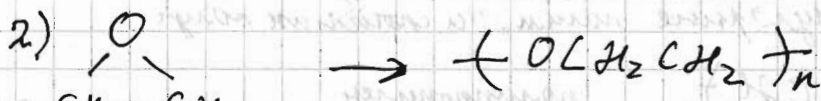


начала полимеризуем мономер А, затем постепенно вводим мономер В, тогда задавать длину блоков и тип звеньев.

В промышленности анионной полим. получают:

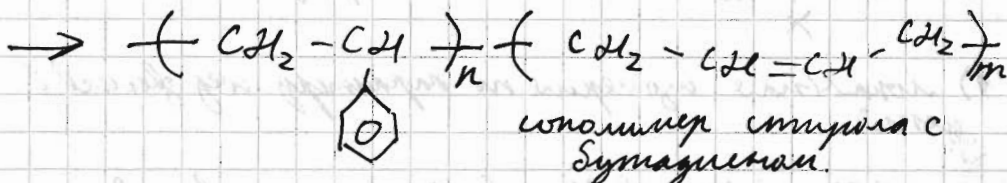
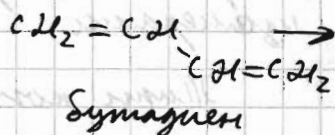
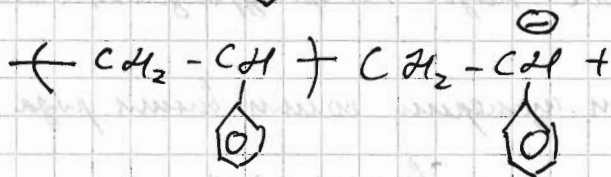
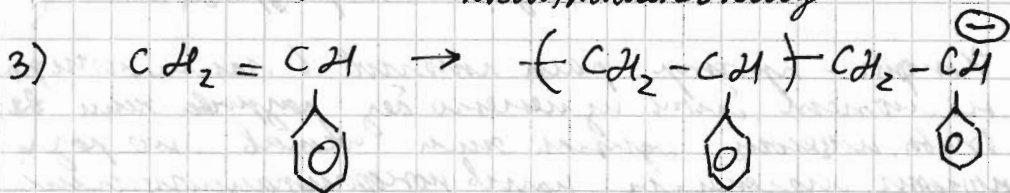






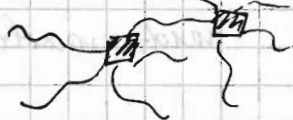
олигоэтилен

полиэтилен  
полиэтиленоксид



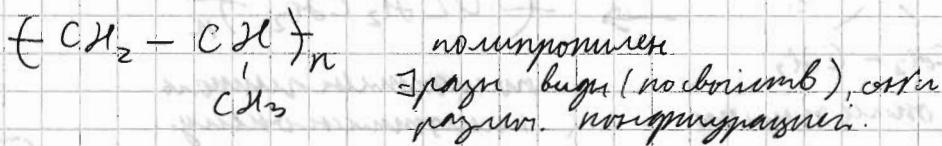
сополимер стирола с  
Супрагеном

Это сетка узлами, состоит из полистирола  
(полипропил-матрикс, супраген-резина)



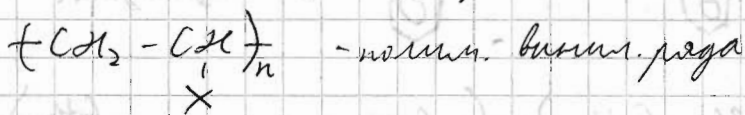
при нагревании шнурки  
разделяются и можно  
извлечь форму изделия

Стереорегулярные полим. и способ их полим.

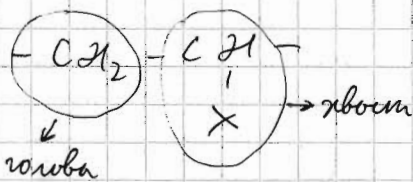
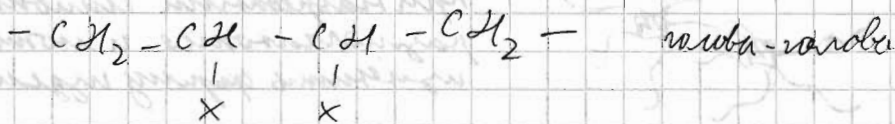
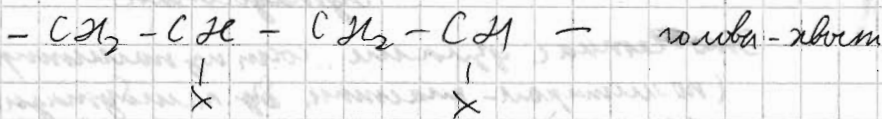


Конформ - просторная часть атома в моле, которое не может быть изменено без разрыва или сдвига связей. В-ва, ищущих одинаки или состав, но разн. конформ. молекулы разн. конформационными измерениями.

Плани конформ. измерения полим. высшего ряда



1) локальная измерения по параметру сосед звеньев в цепи



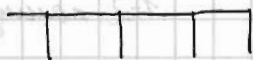
Обычно при анализе преоб. типа голова-хвост, при изоции полим. больше или меньше монои типа при разн. полим. звеньев (преоб. голов-хвост).

из-за того что замещ X стереоцентра не имеет групп-группы

2) пространственные (стереоизмерение)

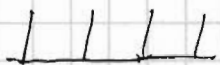
Характериз. простор. располо. замест. относ. основной цепи.

разн. ори. цепь в пространстве - полимеризация:

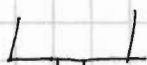


Если заметит разн. по одну сторону от полим. цепи, то полим. - изотактический.

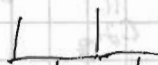
Если заметит разн. по разн. сторон и черед. между собой, то полим. - синдиотактический.



изотактич.



атактический



синдиотактич.

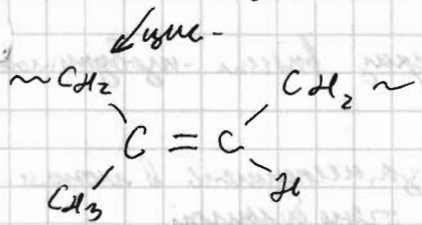
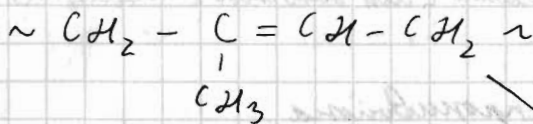
Если заметит разн. по одному, то полим. - атактический.

Стереорегулярные полим. - полим., звенья которых из имеют одинак. или строго чередуюсь простран. ориентацией.

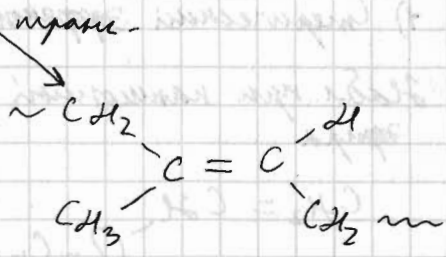
Разн. ори. вост. цепи полимеризация уже изн. неволе ( без разрыва или связи ).

Стереорегуляр. полим. может кристаллизоваться. Полипропилен при комн. темпер. кристаллиз. в частично кристалл. сост,  $t_{пл} = 176^\circ\text{C}$ , он предст. собой жесткий пластик. Атактический полипроп. кристалл. не может  $t_{стеклования} = -20^\circ\text{C}$ .





1,4 цис-полиизопрен  
натуральный каучук  
лучший эластичный материал

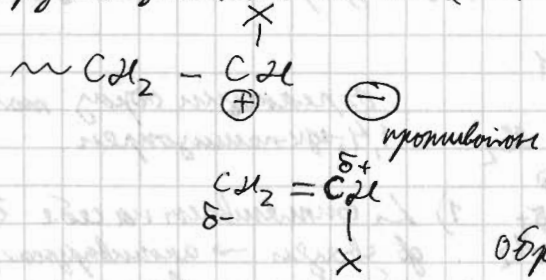


1,4 транс-полиизопрен  
гуммаперла  
жесткий, неэластичный материал



### Получение стереорегулярных полим.

### Координационная ионная полимеризация.



мономер, ионная пара и активный центр и противоион.

Образование комплекса из:

- 1) активного центра
- 2) противоиона
- 3) мономера.

При этом ионная пара приводит к появлению определенного образа.

Процесс ионной полимеризации, в котором стадия разрыва связи в мономере предшествует образованию коорд. комплекса мономер-противоион-акт. центр, называемый координация ионной полимеризации.

Форма акт. центра - координационная ионная пара

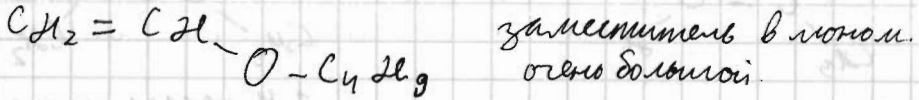
Если ионная пара имеет полярную связь, то м.д. ион.

Обычно ~~катализатор~~ ионной полимеризации.

Примеры коорд. полимеров с ион. обменом и ионизацией ионной группы

1) Стерический эффект пропивоина.

Набл. при катионной полимеризации винил-изобутилового эфира

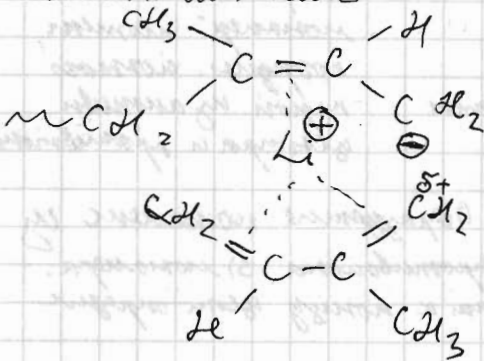


Если ион. на ионизатор  $BF_3 \cdot H_2O$ , то полимер малый пропивоин и полимер будет амальгам.

Если ион.  $BF_3 \cdot C_2H_5OH$ , то полимер изотактич. полимер. Все замест. распол. по одну сторону от полимер. цепи. Форма перен. полимериза. неизвестна.

2) Комплексообразующая способность пропивоина

Набл. при анионной полимеризации изопрена с ионизатором-металлом литием



В реакции образ. только 1,4-полиизопрен.

1) Li оттягивает на себе  $e^-$  дв. связи  $\rightarrow$  активированы обе двойные связи, поэтому полимер 1,4 полиизопрен

2) Li замес. по одну сторону от дв. связи (цик-поиск) фиксирует атомы Li



Щелоч. металлы среднего размера не оказывают стереорег. действия (они не полимеризуются в узких полн.)

Влияние растворителя: форма или тетра-конт. ионная пара  $\Rightarrow$  раств. неполярный и неактивизирующий. Реакция с изопреном сильно протек. в Benzole.



Небольшая добавка ПТФР порождает стереорегул. эффект.

В полиэтилене нет попереч. зв. связи, необж. влечь катализ. коорд. по отношению к полимер. Это - катализ Цингера - Давида.

Цингер получил лин. полиэтилен

Давид получил стереорегул. полипропилен и полибутен

1963 - Нобел. премии по химии.

Полиэтилен получил только при радиц. полимер. там есть передача на полимер. образ разветвл. полиэтилен. лин. молекулы образ прочную структуру.

Пример:  $\text{TiCl}_4 \cdot \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$   
кристалл

Деятельные катализ. неизвестно.

~~изучены~~

Тип связи  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  образ амфибные центры.

Тип реакции определяет размер мономеров.

Катализ. не обязательно должен быть кристалл.

Возможны - металлоорганич., неалквалирующие в-во. (герман или берил)

$\text{TiCl}_4 \cdot \text{AlR}_3 \rightarrow 1,4$  цис-полиизопрен  
триалкилалюминий

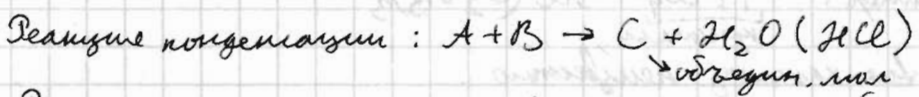
$\text{Ti}(\text{OR})_4 \cdot \text{AlR}_3 \rightarrow 1,4$  транс-полиизопрен

# Поликонденсация.

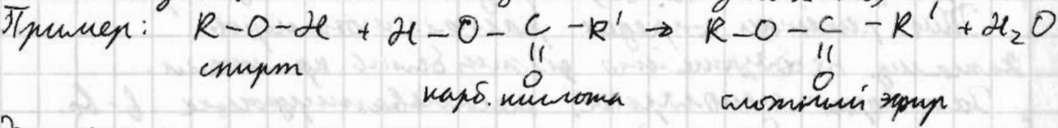
2-ой способ получ. полим.: полимеризация и поликонденсация  
 70% прим. полим. — из полимеризации — рост цепи при  
 присоед. мономеров по одному к концу цепи; поли-  
 состав звена полим. такой же, как мономер.

Три поликонд. звана  $\forall$  n-мерн:  $M_i + M_j \rightarrow M_{i+j}$ ;  
 поли состав звена отлич. от поли состава мономера —  
 выделяется низкомолекулярный продукт.

Опред: поликонд. — процесс получ. полимеров, в котором  
 рост макромол. происх. путем хим. звани молекул  
 мономеров друг с другом, с n-мерами, кананиванием в  
 ходе реакции, а также молекул n-меров между собой.  
 Поликонд. сопрыв. отщепление выделяем. низкомол. свед.

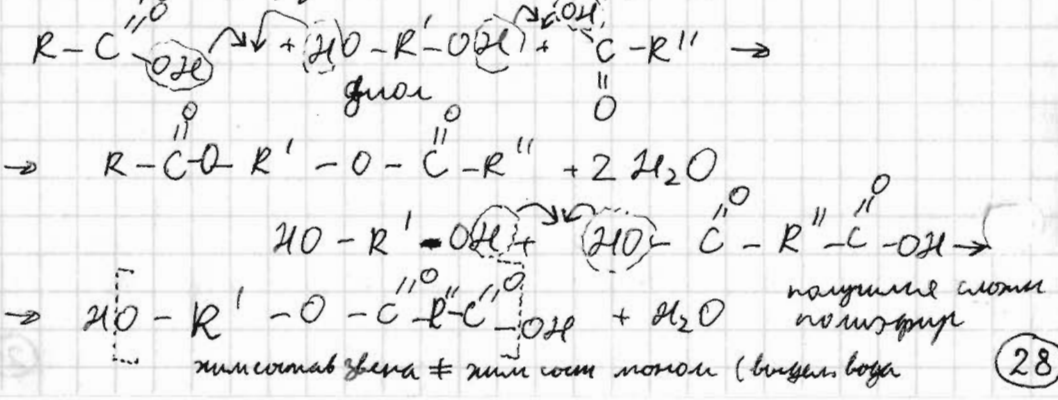


Реакция конд. — реакция, в которой мол. обьед. между  
 собой, и одновременно отщепл. выдел. молекул  $H_2O$ , чаще  
 всего — воды. (В основе синтеза белков и нукл. к-т)



Это — реакция этерификации.

Функциональная группа — часть мол. или полим. в-ва,  
 определяющая его принадлежность к тому или другому  
 классу свед, имеющие характерную реакционную способн.  
 в хим. групп. групп в мол. — её функциональность.



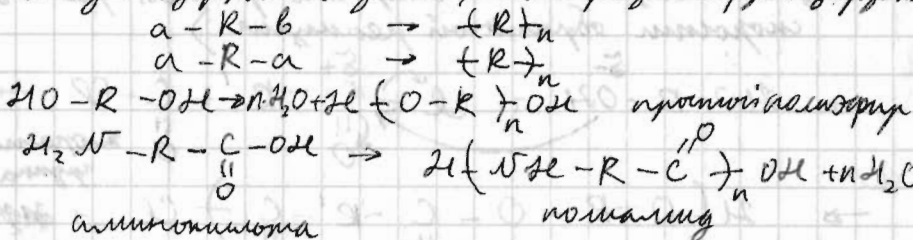


Условие полимеризации: функциональность каждого из реагентов  $\geq 2$ .

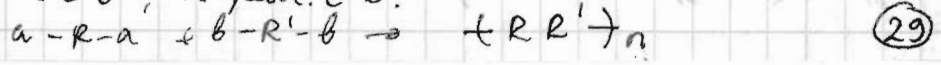
Функциональные группы: формула	название	класс соед.	пример
$-OH$	гидроксильная	спирты	$C_2H_5OH$
$-NO_2 - \overset{\overset{O}{\parallel}}{C} -$	карбонильная	кетоны	$CH_3 - \overset{\overset{O}{\parallel}}{C} - CH_3$ ацетон
$- \overset{\overset{O}{\parallel}}{C} - \underset{\underset{OH}{\mid}}{C} -$	карбоксильная	карбоновые кислоты	$CH_3COOH$ укс. к-та
$- \overset{\overset{O}{\parallel}}{C} - O -$	эфирная	эфирные	
$- O -$	простая	простые	
$- NH_2$	аминная	амины	
$- \overset{\overset{O}{\parallel}}{C} - NH - \underset{\underset{H}{\mid}}{N} -$	амидная группа (первичная)	амиды	

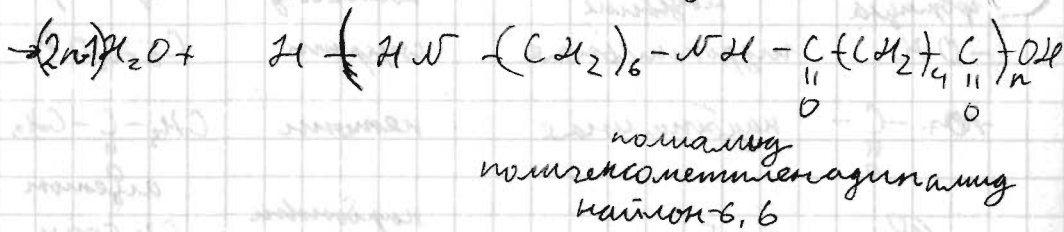
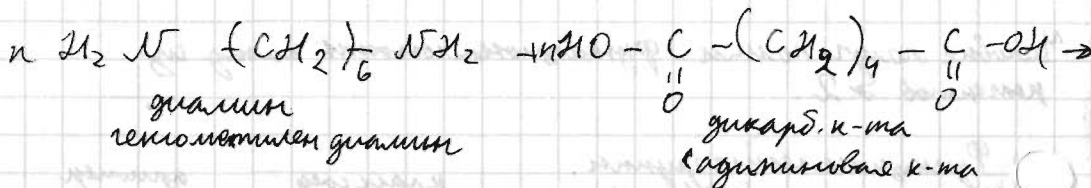
Классификация реакций полимеризации.

1) по числу мономеров: а) гомополиконденсация — в ней участвует только один мономер; мономер может содержать как одну, так и разные функц. группы



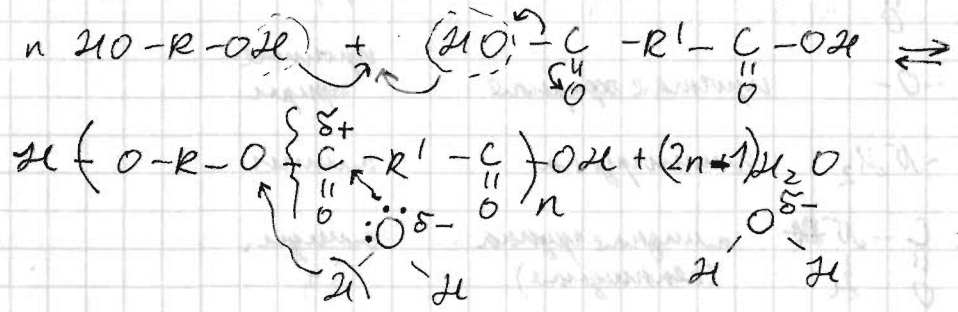
б) гетерополиконденсация — в реакции участвуют 2 мономера  
 $a-R-a + b-R'-b$  : а не реат с а ; в не реат с в ; а реат с в.





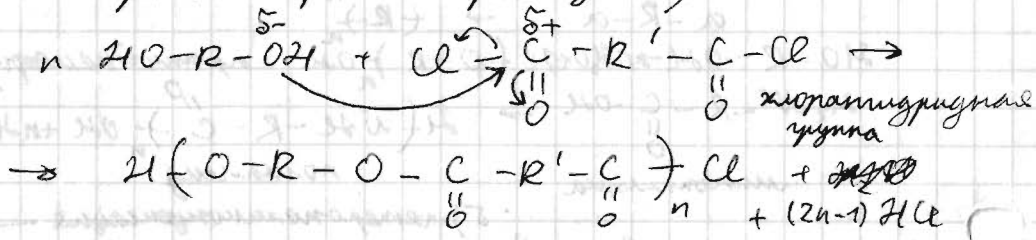
2) по термодинамич. характеристикам реакции

а) обратимая - протекает в обоих направлениях



в такой реакции довольно сложно ее получить; нужно испарять воду

б) необратимая - протекает только в одном направлении (скорость прямой реакции > скорости обратной реакции)



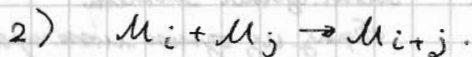
хлорамиды очень активны, взрывчатое вещество. Бурно (со взрывом или горением).

В реальных полимерах видны 3 стадии:

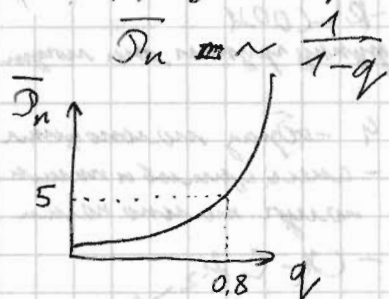
- 1) образование реакционных центров
- 2) рост цепи
- 3) прекращение роста цепи.

1) Реакц. центры - функциональные группы с катализат.

В реакции полимеризации или катионит ( $H_2SO_4$ )



формула Карозера:  $\bar{P}_n$  - степень полимеризации (число звеньев в цепи)  
 $q$  - вероятность превращения (доля прореагир. функционал. групп)

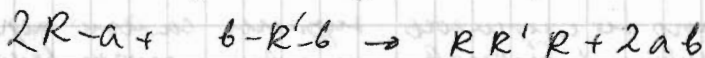
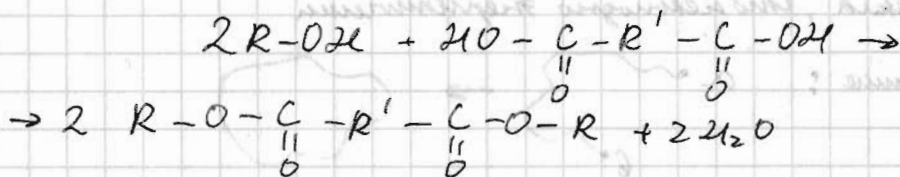


При  $q = 99,5\%$   $\bar{P}_n = 200$ .

Полимер полученный по этому рецепту прореагировали почти все функциональные группы.

В жид. состоянии  $\bar{P}_n < 1000$ .

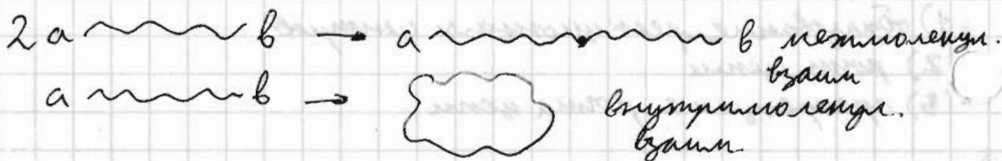
- 3) а) прекращение образования макромолекул при полной дезактивации групп группами
  1. при помощи монофункционал. вед



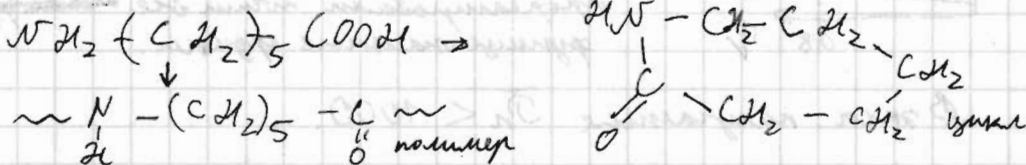
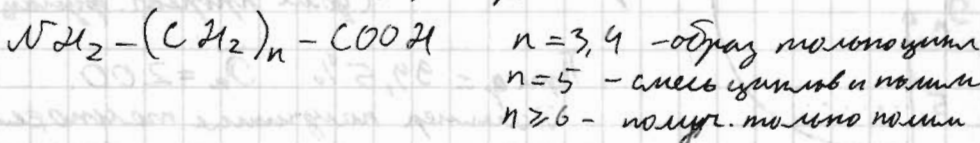
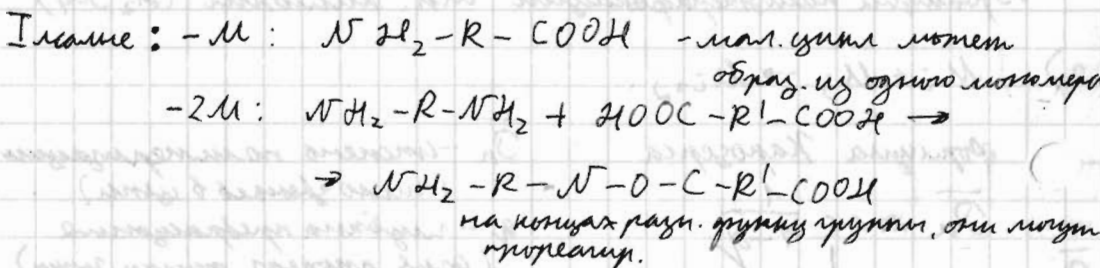
примем монофункционал. групп есть почти всегда (это особенность материала), b-ва нужна ацилат

монофункционал. вед - стабилизатор при малых

## 2. реакция циклизации



циклы бывают малые и большие



устойчивы только 5-6-7-членные циклы в мал. циклах 2 атома не перекрываются; в больших циклах заместители могут попасть внутрь цикла, что невозможно в переносимости

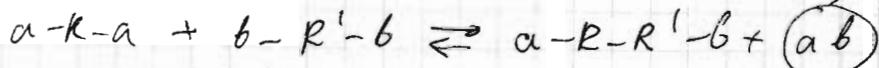


чтобы этого не случилось, циклы сильно перекрываются. полимеры гибкие (обычно в размахе) — тогда вероятнее встретиться группа группа от другой цепи выше, чем от своей соседней.

Полностью избежать больших циклов невозможно.

5) превращение образ. макромолекул при сопроп. активн. гр. гр.

1. достижимые т.д. равновесие



2. неэквивалентность соседних мономеров



3. повышение вязкости в ходе реакции, что делает реакцию групп неэквивалентными

(для соседних мономеров нет коротких цепей.  
нужно исп. расплав.

→ это приводит к очень высокой вязкости

при полимеризации всегда есть малые молекулы, или диффузидировать в вязкой среде не столько, такой проблемы нет.

Методом поликонденсации можно получить полимер с  $\forall$  ами. формулой; полимериз. получить некоторый полимер нельзя

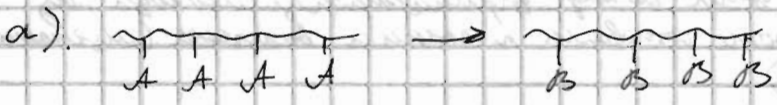
# Химическая модификация полимеров.

- ⇒ полим., которые можно получить только модификацией уже полученных макромолекул:
- 1) синтетические полимеры, для которых макромолекулы не существуют
  - 2) новые полимеры на основе полимеров природного происхождения.

Реакции хим. модиф. разделяются на две

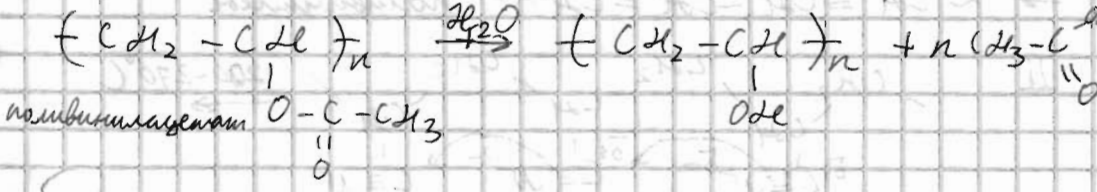
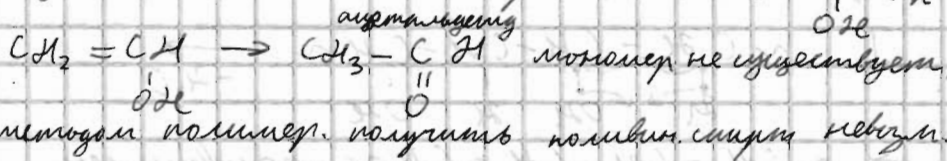
- 1) реакции с изменением степени полимериз. (это можно разделять или не раз. с др.)
- 2) реакции без изменения степени полимериз.

- 1): а) полимераналогичные превращения  
 б) внутримолекулярные превращения

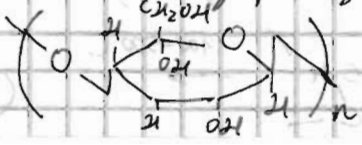


Полимераналогич. превр. - хим. реакции боковых групп, групп или отдельных атомов в цепи, протекающие без разрыва или связи боковых групп и с сохранением строения её скелета.

## I Получение поливинилового спирта $\left[ \text{C}_2\text{H}_4 - \underset{\text{OH}}{\text{C}}_2 \right]_n$

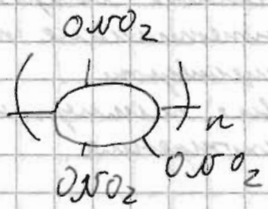
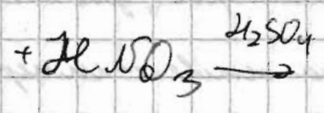
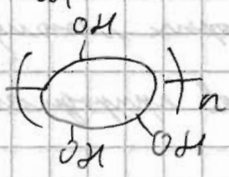
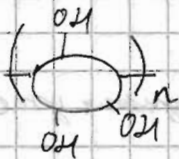


## II хим. модификация целлюлозы (полимер природ. происхождения) в-модификация





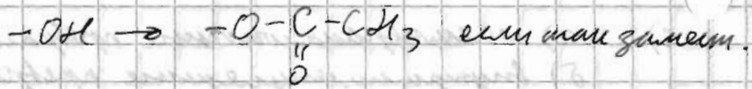
1845 Менделеев синтезировал целлюлозу с азотной и серной кислотами и получил взрыв.



В недостатке  $\text{HNO}_3$  получ. нитроцеллюлоза, взрывчатое в. в. в. и пропитка и волокна.

тринитроцеллюлоза, взрывчатое в. в. в.

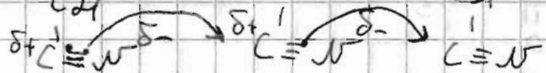
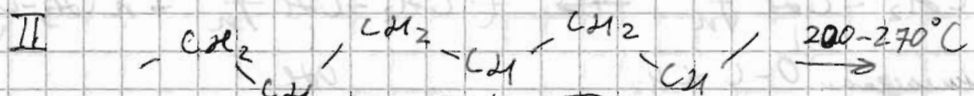
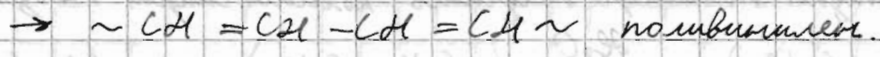
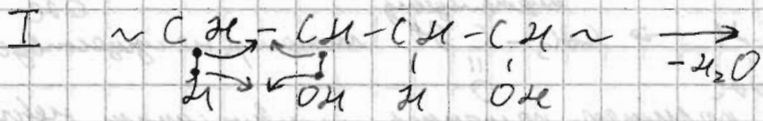
(при  $t \sim 80-90^\circ$  - взрывчатое)



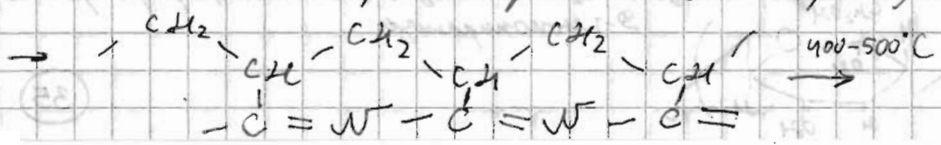
все OH взяли, но получ. триацетатцеллюлоза, из нее тоже готовят пленки и волокна (ацетатный шелк)

Синтетически получить целлюлозу очень сложно, поэтому основ. способ получ. производ. целл. - хим. модиф.

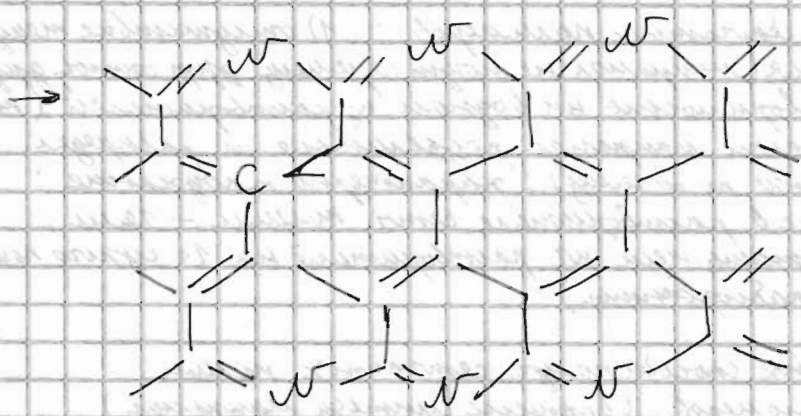
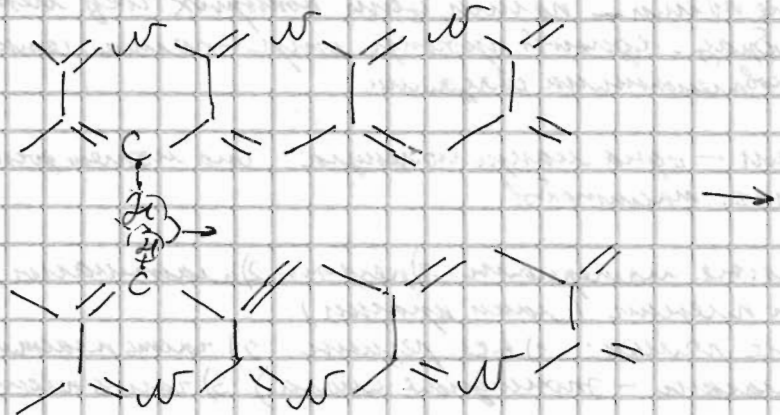
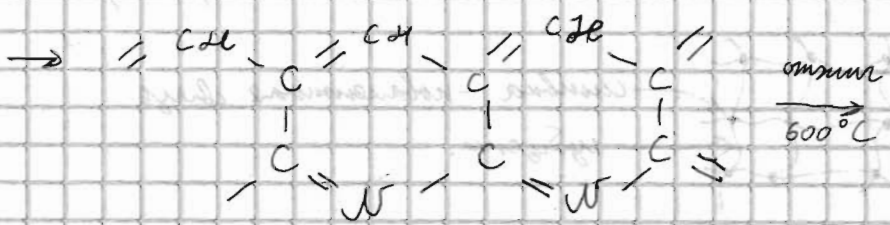
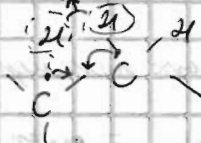
5) Внутримолекуляр. превр. - хим. превращ. с угасанием функции групп одной и той же макромолекулы, приводящих к изменению строения скелета от. целл.



полмакроиминия (имитирует шерсть)



AAZ



высокопрочные волокна, по прочности превосходят сталь, но в 8 раз легче.

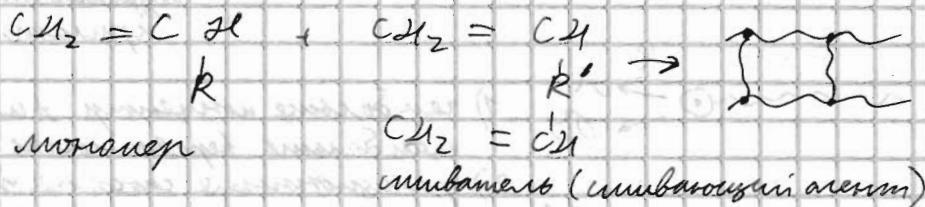




Сопреж. дв. связи не подходят, при раскрытии одной связи группа теряет активность:  $C H_2 = C H - C H = C H_2 \rightarrow$

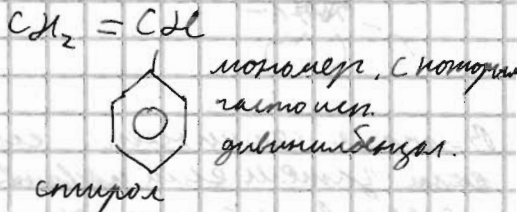
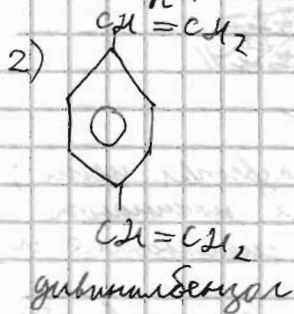
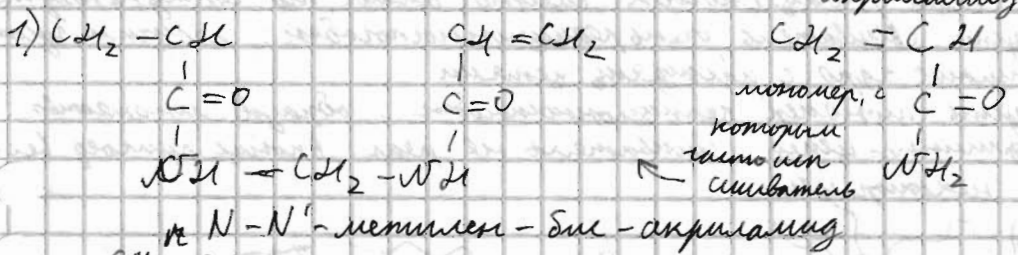
Необходимо 2 двойные связи, способные реагировать независимо друг от друга.

Тем более, очень часто инициатор полим., поэтому инициатор сополимеризуется

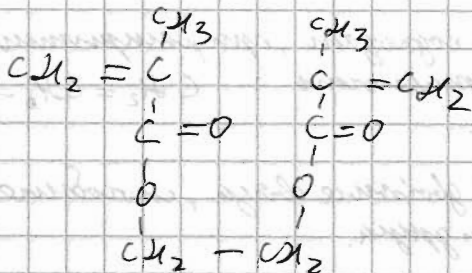


Меньше соотнош. между моном. и инициатором, можно увеличить длину субъединиц.

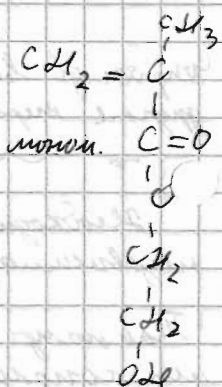
Самые распр. инициаторные агенты:



3)



диметакрилат этиленгликоле  
B



гидроксиэтилметакрилат  
A



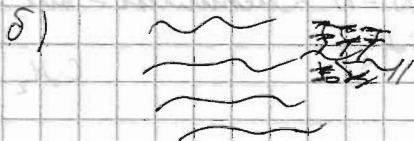
- 1) чем больше концентр. A или B, тем больше вероятность реакции
- 2) реакционная способность (вероятность реакции при столкновении)

обычно берут мономер и инициатор так, чтобы реакц. способность у др. звена была примерно одинаковой, тогда путь реакции будет зависеть только от концентр., что позвол. регулировать длину цепочек.

Если реакц. способн. сильно отлич. по сетке не получим.

1) Пусть инициатор очень реакционноспособен: получим короткое здро с разрывом цепи

2) Пусть мономер реакционноспособен: образ. множество длинных цепей, инициатор не реал, в конце привод. все к некот. цепи



В начале сетки нет; есть только разрыв. цепи; далее затем если разрыв. макромо. начинаются перекрывающиеся, то разрыв. макромо. инициатора и образуют сетку.

Плюс целеобразования: сетка образовалась во всем объеме. В этот момент Э много макромо. (золь), которые еще не подход. к общей сетке



гель

гель растворили  $\rightarrow$  в раств.  
этн макролин. выходят во  
внешн. раствор. Если поле  
это выливать сетку и сравнить  
с весом ~~поли~~ макрол. полимер,  
то можно увидеть, образ. м. сетки  
из всех макрол.

в след. раз - к/р.

тип: реакция полуж. полим. сетки  
 (аналогично полуж. мкм, но 2 реакции  
 роста: с мотком и с сшивателем)  
 реакция полимеризует.  
 реакция сшивателя нагнетает серой  
 возможно, также определите.  
 прил: возможно, не будет

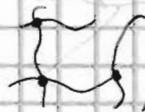
### Деревья полимерных сетей.

Идеально сетку получить нельзя.  $\exists$  3 вида деревьев:

1) непрозрачивавшие двойные связи и свободные концы



радикалами медленно  
диффундируют внутрь сетки



применя -  
реакции обрыва  
цепи

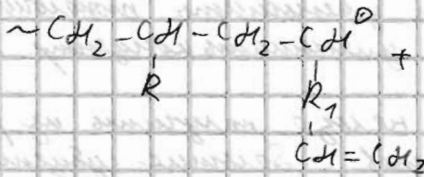
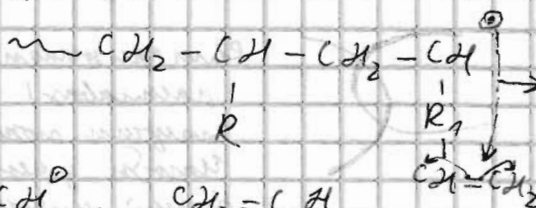


от этих деревьев можно  
субабавить большие отщипавшие

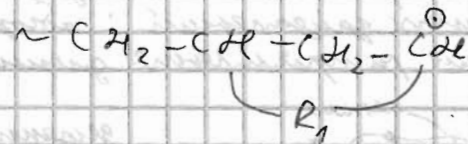
2) цепи



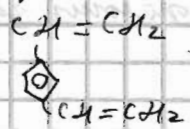
а) малые цепи



реакция с мотком,  
не имеет

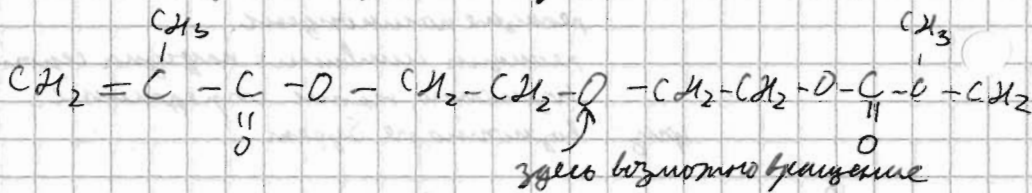


Чтобы субавить от малых цепей, нужно  
подобрать известную группу  $\text{R}_1$   
Пример жесткого сшивателя: дивинилбензол

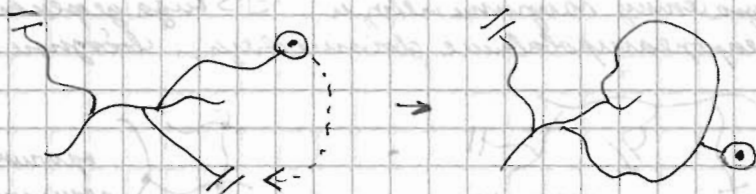




Пример гибкого штифта (образует цепи много мал. сегм.)  
 диметакрилат диметакрилат

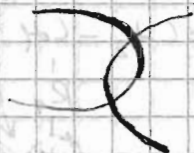


б) Большие петли.



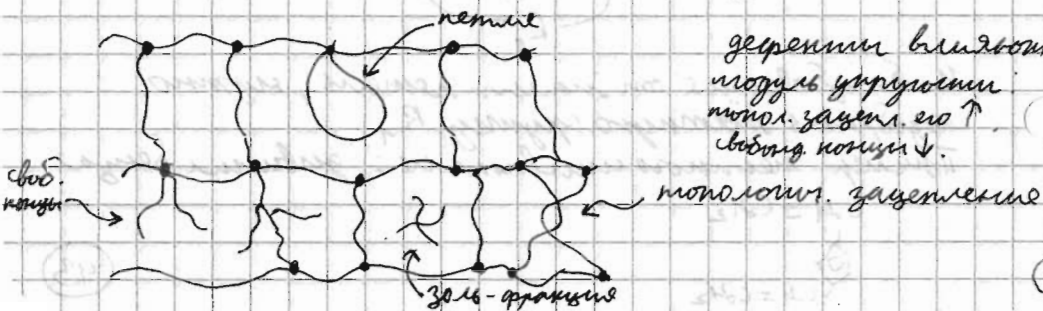
чтобы уменьшить число больших петель, нужно использовать растворы с большой концентрацией мономеров.

3) топологические зацепления.



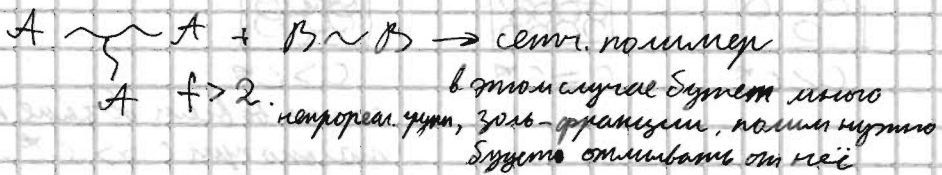
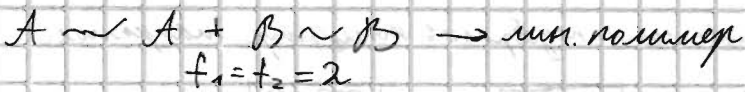
Если при таком зацеплении (объём в растворах) образуется штифт, то получим тополог. зацепление. Чтобы уменьшить тополог. зацепл., нужно увеличивать концентр. мономеров.

Без супероборудованн нельзя получить из раствора с высокой конц. мономеров; большие сегменты не получ. из-за многотысячных зацепок; оборудованн закаливают растворитель путем равномерного движения цепи

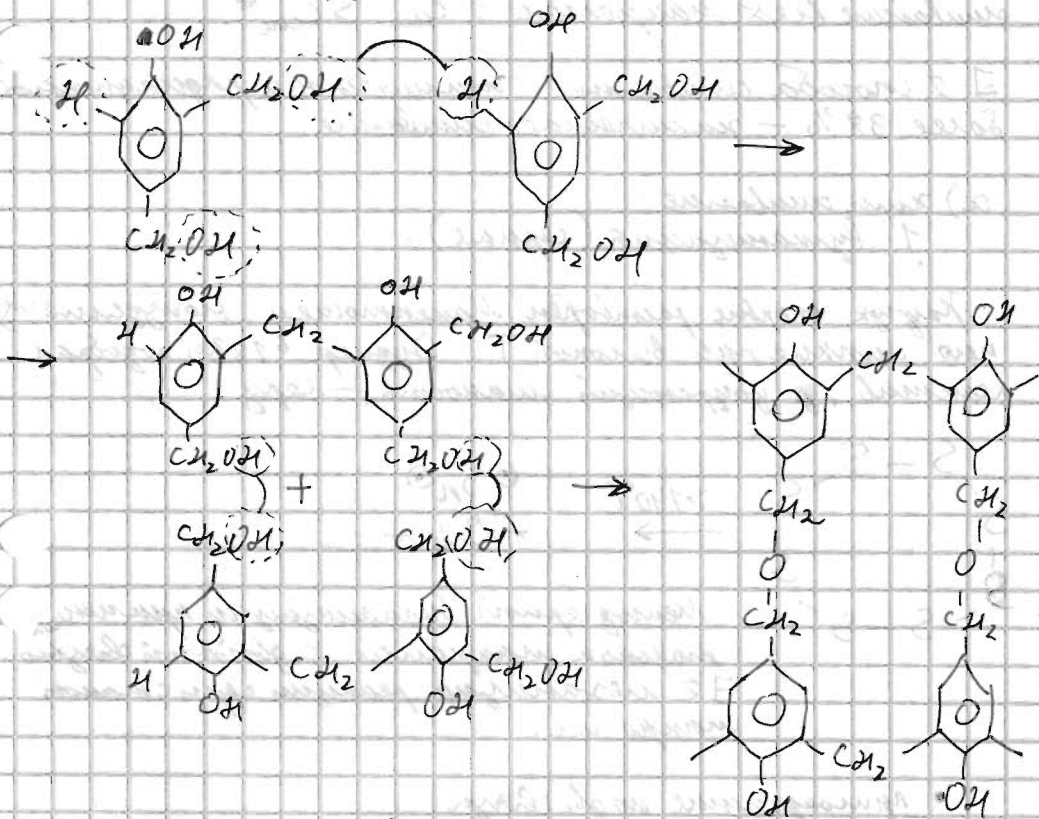


депрессия влывотна  
 модуль упругости  
 топол. зацепл. его ↑  
 свобод. цепи ↓.

1) б) Поликонденсация



пример: фенолформальдегидная смола.

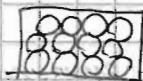
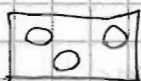


реакцию проводят в 2 стадии: 1 - получение линейных  
 олимерных цепей 2 - зашивание в формулу и сшивание



## 2) Сшивание полимерных макромолекул

Важно правильно подобрать концентр макропол.



сетка во всем объеме получится только при  $C >> C^*$ .

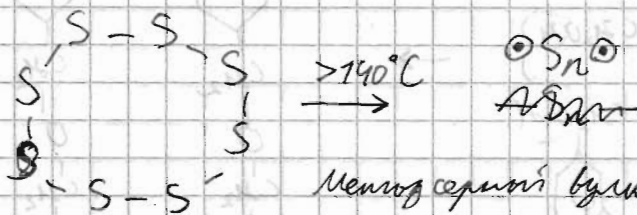
Концентр. сшивателя должна быть достаточна для сшивания всех макропол:  $C_{сш.} > C_{сш}^*$ .

∃ 2 способа сшивания: химическое и радиационное. Более 98% — химическое сшивание.

а) хим. сшивание:

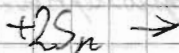
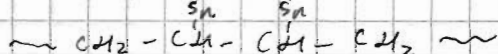
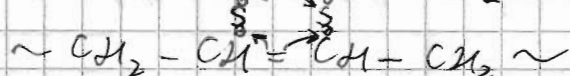
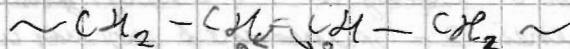
1. вулканизация (серная).

Каучук впервые растворён Маккентошем, полученный из него шпикле при выделении Г. Гуднер в 1839 подобрал реактив, убравший липкость — серу.



Метод серной вулканизации применим только макропол. с двойной связью. ∃ 2 механизма реакции серы с макропол.

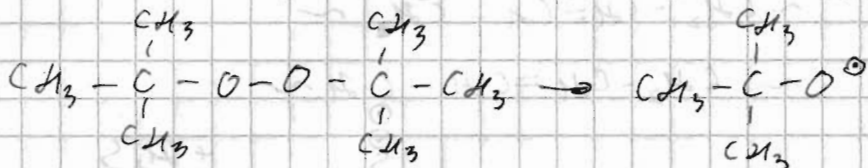
• присоединение по дб. связи





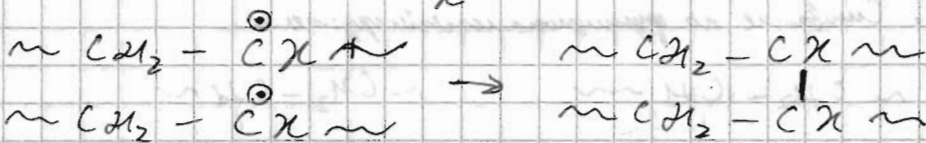
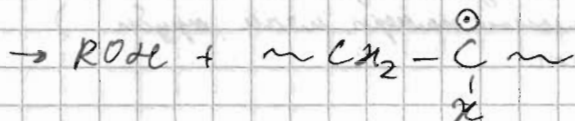
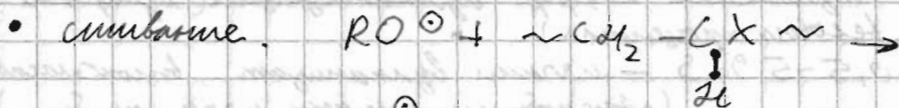
### 3. Перекисная вулканизация.

Исп. если в макромоле нет тиоэф. связей, или другие группы.

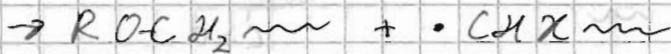
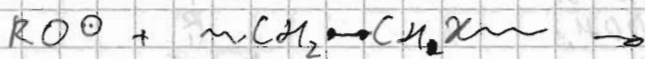


Эти радикалы более активны чем радикалы серы, они могут разрывать  $\text{C}-\text{C}$  или  $\text{C}-\text{S}$

Идет 2 процесса:

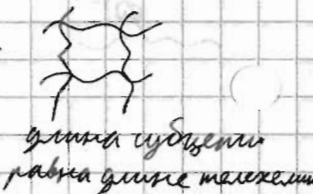
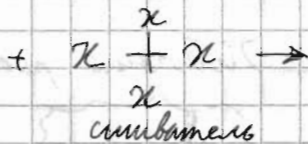
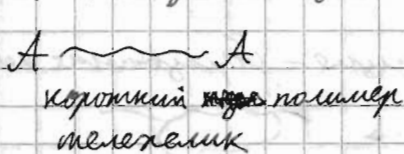


- радикальный разрыв цепи.



происходит деструкция макромолекул.

### 4. Получение идеальных сетей.

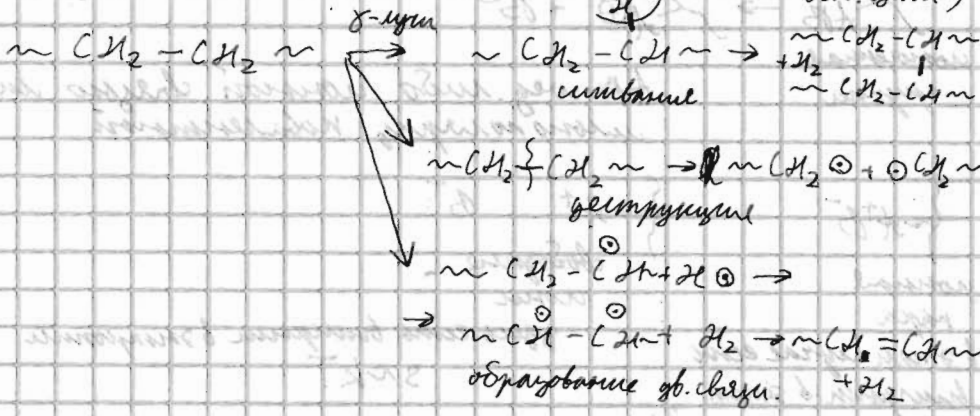


Этот способ используют в лабораториях. малекулы получают анионной полимеризацией.

## 5) радикальные реакции

самые вероятные при сшивании полимеров:

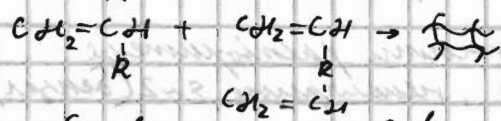
облучение  $\rightarrow$  разрыв связей  $\rightarrow$  сшивание (разрыв C-H)  $\rightarrow$  деструкция (разрыв C-C в осн. цепи)



### Способы получения сетчатых полимеров:

1) из мономеров

а) полимеризация



необх. вещество, содержит 2 гб. связи, полимеры могут реагировать

б) поликонденсация

Если группа  $\text{m} = 2$ , то полимер сетчатый  
Если группа  $\text{m} > 2$ , то полимер сетчатый

2) из полимеров

а) химическое сшивание

- при наличии гб. связей или свободных групп
- при наличии функциональных групп - сшивание по функциям групп

(\*) - в остальных случаях м.п. переключное сшивание

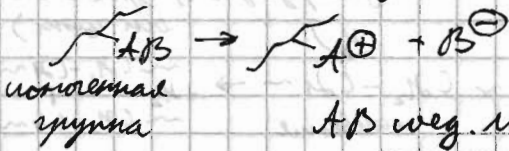
(\*) б) радикальные сшивание м.п. редко, если нет м.п. гб. связей, или групп. групп

(\*) полим. сшивание в этих процессах всегда есть деструкция.

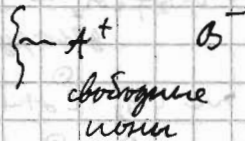
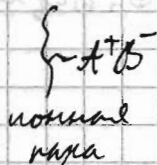
# Заряженные сетки и способы их получения.

Заряды возникают в результате диссоциации ионных групп.

Диссоциация - реакция в-ва на ионы  $NaCl \rightarrow Na^+ + Cl^-$



$A-B$  может либо полностью вступить либо частично. ковалентной



в этом случае если выйдут в эл.ст. энергии:  $E \sim e^2/\epsilon a$

здесь есть выигранный в энтропии  $S \sim kT$

Если  $\frac{e^2}{\epsilon a} > kT$ , то имеем ионные пары - это ковалентный режим

Если  $\frac{e^2}{\epsilon a} < kT$ , то имеем свободные ионы - это полностью ионный режим.

Режим зависит от напряженности растворителя (полярные:  $\epsilon \sim 80$  (вода), неполярные  $\epsilon \sim 2$  (бензол))

Диссоц. процесс. только в полярной среде.

Далее будем рассм. полиэлектролитные сетки.

1) поликатионные сетки (полож. заряд)



2) полианионные сетки (отриц. заряд)





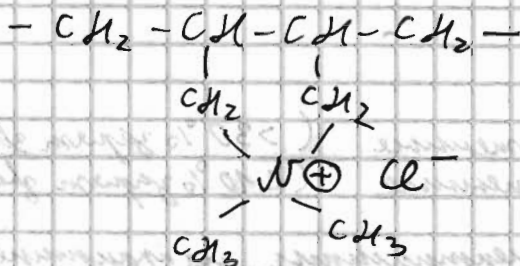
3) полнанионитные (есть как полож., так и отриц. заряды звеньев).

Если положительный заряд звеньев = количеству отриц. зарядов, то противоположны нет.



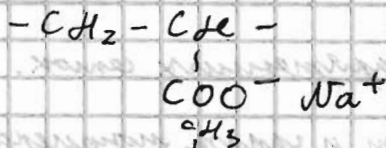
Типичные примеры:

а) катионные звенья.

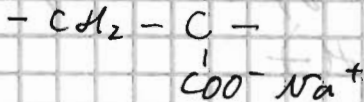


диалкилдиметиламинный хлорид

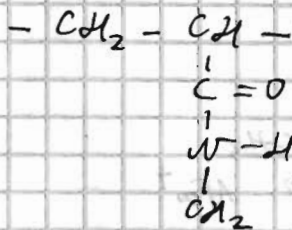
б) анионные звенья



акрилат натрия

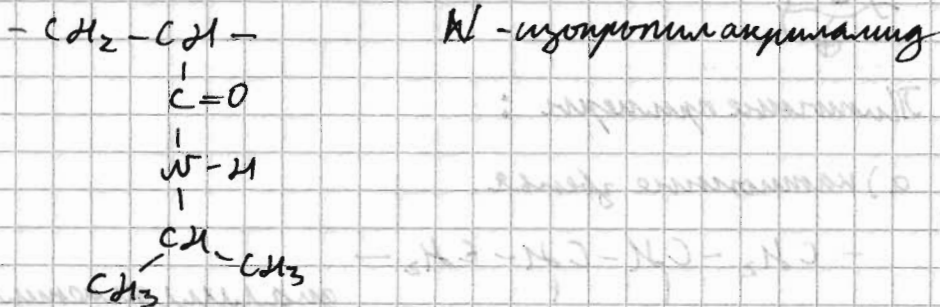
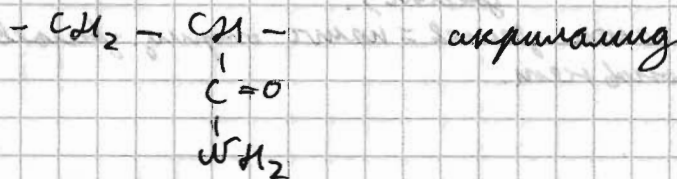


метакрилат натрия



акриламидо-метилпропансульфат натрия

в) незаряженные звенья.

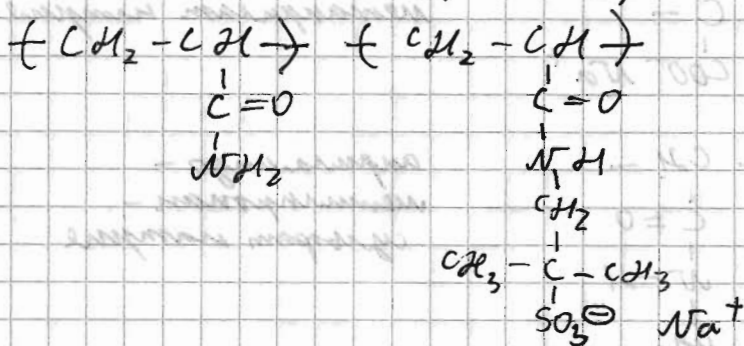


Сетки: сильнозаряженные ( $>30\%$  заряд звеньев)  
слабозаряженные ( $<10\%$  заряд звеньев)

Сильнозаряд полиэлектралитов на практике используются редко (нет равновесия между 20% и 700%)

Способы получения слабозаряженных сеток.

1) сополимеризация незаряд и заряд мономера



мономеры должны иметь близкие строение формул, близки (подачи реакц. способн. ф. связей, одинаков и строение молекул, определ. конъюгацией и др.) (52)



реактивов + получаем равномерную однородную сетку)

У таких сеток а) фиксированный заряд (quenched)  
(положительный заряд звеньев сетки при синтезе)

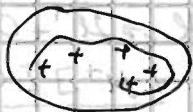
б) изменение топологии (если необходимо сравнить сетки заряд и беззаряд, то нужно, чтобы у них были одинаковые дефекты (сетка петля и непол. заряды); заряд сетка будет иметь другое количество дефектов, чем беззарядная)

беззаряд



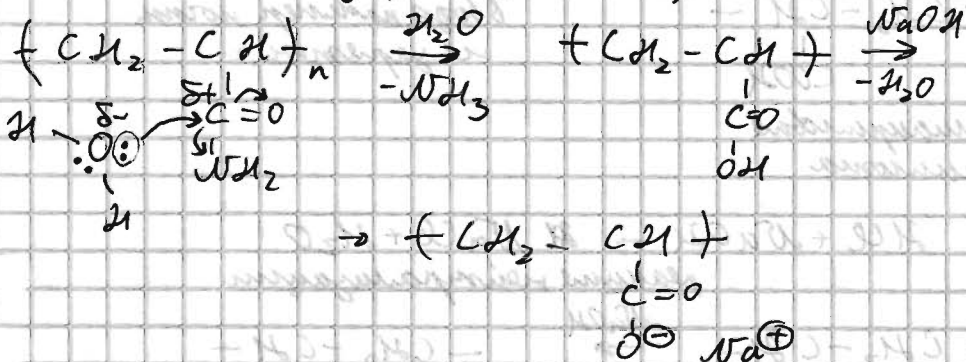
- здесь легче справиться с образованием петель

заряд



- здесь клубки перекрываются раньше и будет больше непол. зарядов.

2) химическая модификация готовых сеток.



Степень заряженности зависит напр. от продолжительности реакции модификации

Такие сетки а) имеют фикс. заряд  
б) имеют меньшую топологию

Такой способ почти не использ., т.к. его сложно контролировать

3) изменение pH для смеси на основе слабой кислоты или слабого основания.

Кислота - соедин. дающее ион водорода при диссоциации  $H^+ \rightarrow H^+ + Y^-$

Сильная кислота:  $HCl \rightarrow H^+ + Cl^-$

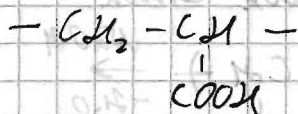
константа равновесия  $K = \frac{[H^+][Cl^-]}{[HCl]} = 10^7 \text{ моль/л}$

Диссоциация практически полная

Слабая кислота:  $CH_3COOH \rightleftharpoons H^+ + CH_3COO^-$

$K = \frac{[H^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = 2 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$

Диссоц. менее 1% карбокс. групп

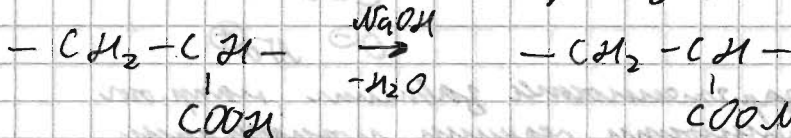


полиакриловая кислота

в воде полимер почти не заряжен.



реакция нейтрализации



все молекулы NaOH реагируют.

акрилат натрия

Кол-во заряж. звеньев = кол-во добавл. мол. NaOH

Прополнение при этом не меняется  
Заряд - микрирование (annealed)

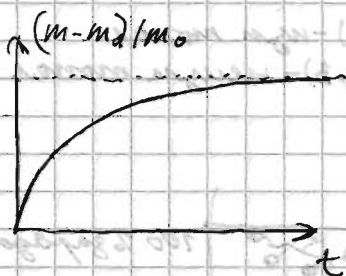


Степень набухания полимерных сеток — количество поглощ. полим. жидк., соотносимое к единице массы или объема полимера:

$$\frac{m - m_0}{m_0}$$

$$\frac{V - V_0}{V_0}$$

$m, V$  — масса и объем надувн. сетки;  $m_0, V_0$  — масса и объем сухой сетки



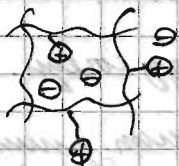
равновесная степень набухания

Если  $V \sim 1 \text{ см}^3$ , то время достижения равнов. ст. набух. — 2-3 недели.

равн. ст. набух. зависит от степени сшивки и количества разветвлений. Чем гуще сетка — меньше, тем ст. равн. ст. набух. больше.

Разрост гели : равн. ст. набух. не более 20  
Зарост гели : до 2000 (это — молекулярные гудки)

Зарост сетки может быть только в вод. раств., гели же всею — в воде.



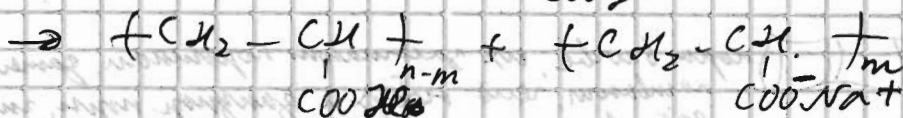
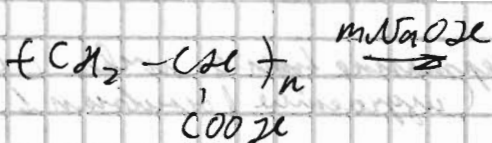
Сильнозрост гели набух. под действием НС отталкив.

Слабозрост гели набух. из-за направленного действия противонов.

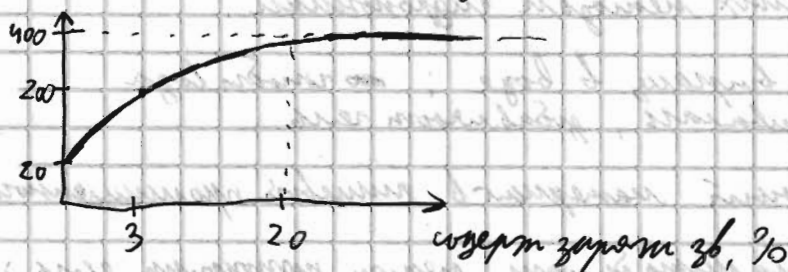
Малые противоны влияют из геля не могут (это вольно зитронийно, но вольно терлония из-за направленного разделение зарядов).

Сеткам непротивны, но зитронийно ~~нет~~ возможен зитронийный выграт при увелич. объема. Противоны оказ. расширяющ. относительное давление на сетки гели.

Полиакрилат. н. тн



Пусть 100 звеньев между сшивк.



От типа групп сшивки эфир почти не зависит.

От типа сшивки зависит прочность геля; при типе набух ~ 2000 г/г как пудра.

Можно делать функциональные гели: оболочка — жесткошитая, внутри часть — резкошитая



реакционно гели с равнотеннадух не более 100.

Применение суперабсорбционных войлоков:

- 1) специальные материалы для абсорбции физиологических жидкостей (разбух повн. 20 лет)
- 2) герметики в строительстве

поверхности бетонных блоков обраб. порошковой гелем, при попадании между блоками воды гели набух и не даёт возможности воде проникать внутрь



3) удержание огня в полове с сильным воздействием (используется в основном в Египте)

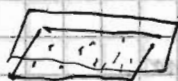


поры в полове, их закрывают порошковой замазкой, целью работы и загрузка поры, что не дает воде улетучиваться в полове линии

4) установка как нитчатых в в две установки, вырабатываемых методом гидропоники.

Расстояние между в воде; ~~не~~ установка в воде не размещивалась, добавляется цель

5) односторонний материал в пищевой промышленности



лампа лампы, между которыми цель: помыть. Внутренняя вода, не дает вилон.

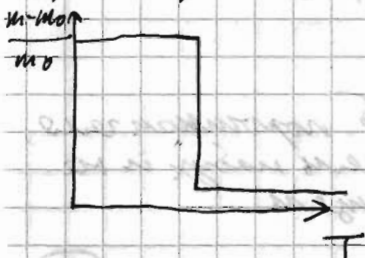
6) коврик для мытья.

7) стелки

8) вода, поддерживающая постоянную влажность (японские разработки).

2) возможность преобразовать колманс

Колманс - сильное уменьшение объема газа в децимил (сотни) раз при незначительном изменении внешних параметров (температуры, объема, растворителя...)



такой переход обратим.

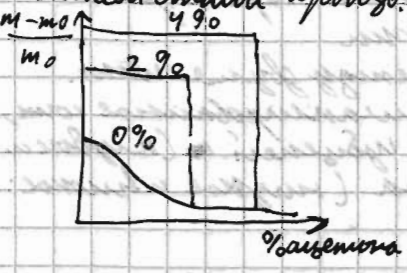
Колманс открыт в 1968 (Дулик и Таммерсон; Эйнштейн наблюдательные работы).

Было показано, что:





Затем ставим пров. соплами. издает и заряд звеньев



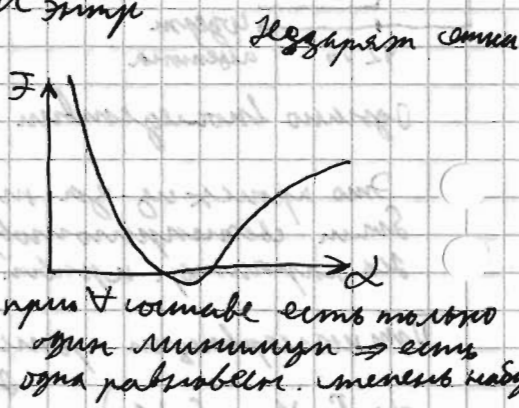
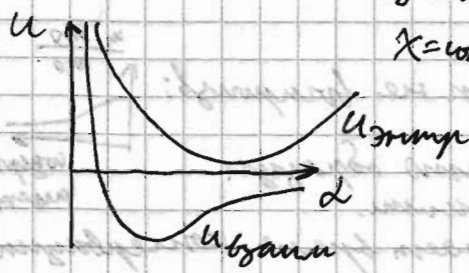
при введ. заряд звеньев :  
 амплитуда колебл. звеньев, почти постоянна  
 лишь в сторону больших кону  
 скажется ; переход вронх  
 скачкообразно.

При введении противосоплов звеньев расширяющ.  
 основной габр.  $\Rightarrow$  раснёт амплитуда колебл.

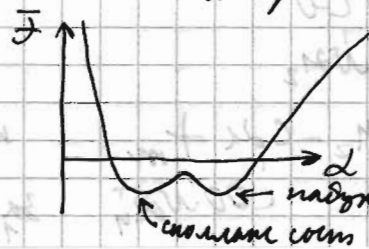
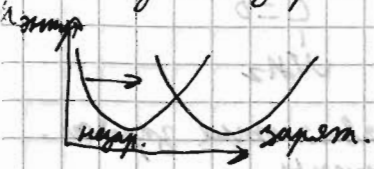
При увелич. % ацетона звеньев примет между  
 звеньями, основной габр. возр. отталки между  
 звеньями, при введении заряд звеньев звенья  
 зорр. отталки, тогда его колебл., нужно больше ацетона

В заряде звеньев перех в скачане. кону провх  
 скачком.

$$F = U - TS \equiv U_{\text{взаим}} + U_{\text{энтр}}$$



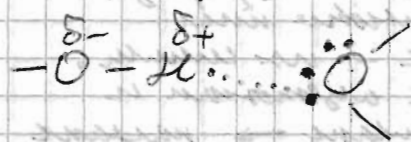
В случае заряд сессии  $U_{\text{энтр}} \rightarrow$





## Расши. водородные связи.

В тех связях могут возникнуть атомы H соед. с электроотриц. атомом (O или N)



Удлинение  
Водородная связь характерна расстоянием между атомами, связанными с H, чем оно больше, тем связь сильнее

Водородная связь имеет направление в пространстве

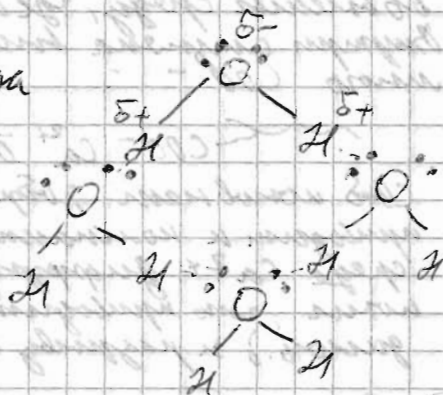


За счет водородных связей стабилизируются молекулярные структуры в жидких и твердых веществах

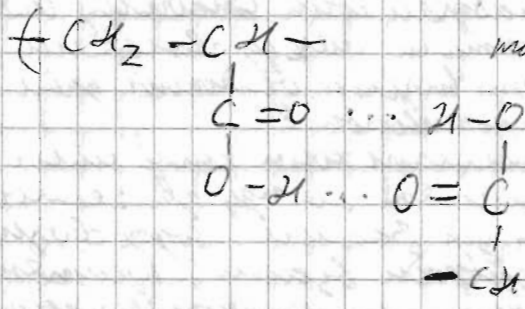
Примеры водородных связей 1) вода

каждая молекула образует 4 водородные связи, имеет сеть водородных связей

$E \sim 3-9 \text{ ккал/моль}$  или  $10 \text{ кДж}$



2) полиамидная нить

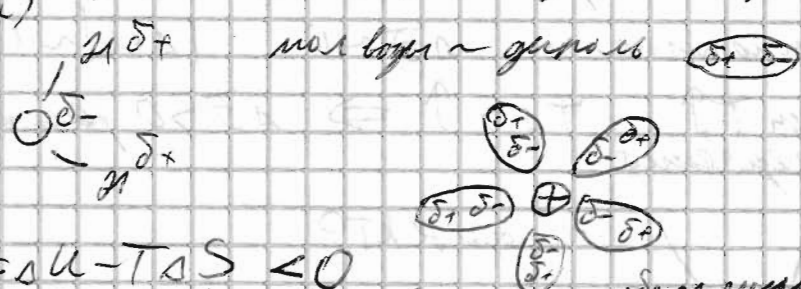


такие водородные связи очень устойчивы, разрушить можно только в процессе иттерия.

Расши. водородные взаимодействия.

Такие связи водородные только в приросте в воде

пусть имеем микроскопические сегм. (состоящие из нескольких микроскопических)



$$\Delta F = \Delta U - T \Delta S < 0$$

растворение в-ва в воде выгодно, при этом  $\Delta U < 0$ ,  $T \Delta S < 0$  (образуются водородные связи).  
 $S_{\text{молекулы}} < S_{\text{ион}}$  из-за индивидуализации молекул на поверхности воды.  
 $|\Delta U| > |T \Delta S|$  - всегда в те случаи, при которых поперек в растворе.

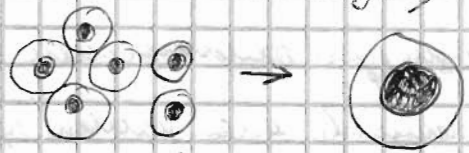
пусть теперь имеем микроскопический сегмент (неполярный)

на его поверхности также присутствуют индивидуализация молекул воды (прим.: 1) сетка водородных связей и становится более рыхлой у мол. микроскопического сегм. 2) локальная гидр. прослойка уменьшена (с 8 до 4-2), что приводит к ослаблению водородных связей, однако не так сильно, как при растворении полярного сегмента).

$$\Delta F = \Delta U - T \Delta S, \quad \Delta U < 0, \quad \Delta S > 0, \quad \text{но}$$

$|\Delta U| < |T \Delta S|$  В результате имеем  $\Delta F > 0$  растворение микроскопического в-ва невыгодно и самопроизвольное не идет.

Правило микроскопического в-ва - не термодинамическое, а кинетическое (мол. не могут преодолеть индивидуализацию молекул воды)

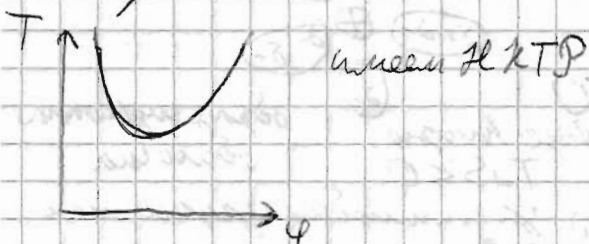


не растворится в воде гидрофобный полимер при нагревании

раств. слабоупругими  $\Phi$  с сег.

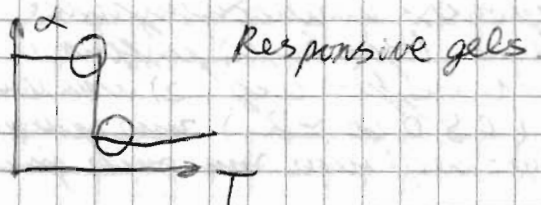
при нагревании  $\Delta F \sim 0$ ,  $|\Delta U| \sim (TAS)$

при  $T \uparrow$   $TAS \uparrow \Rightarrow \Delta F > 0$  разбухание  
гелевые



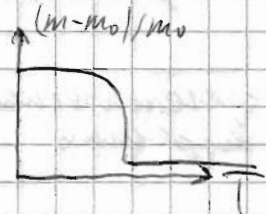
Восприимчивые гели.

небольшим изменением температуры можно  
повлиять на объем геля

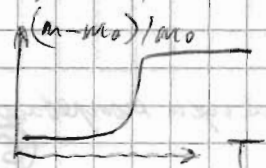


1) гели, восприимчивые к температуре  
(термочувствительные гели)

а) гели, коллапсирующие при нагревании



б) гели, коллапсирующие при охлаждении

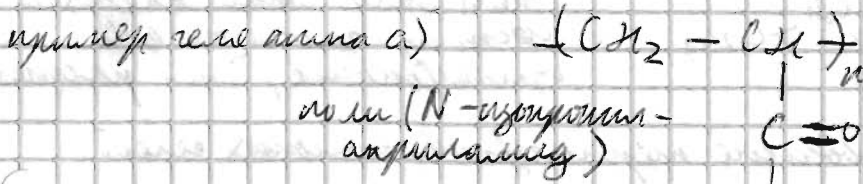


Большинство гелей коллапсирует при  
охлаждении.

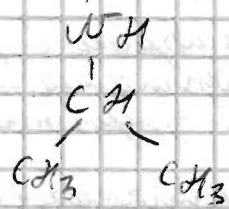


Если сложить все стандартные энтропии транс-изомеров или всех изомеров, то получим - при охлаждении.

Если сложить все стандартные энтропии изомеров по формуле - при нагревании.

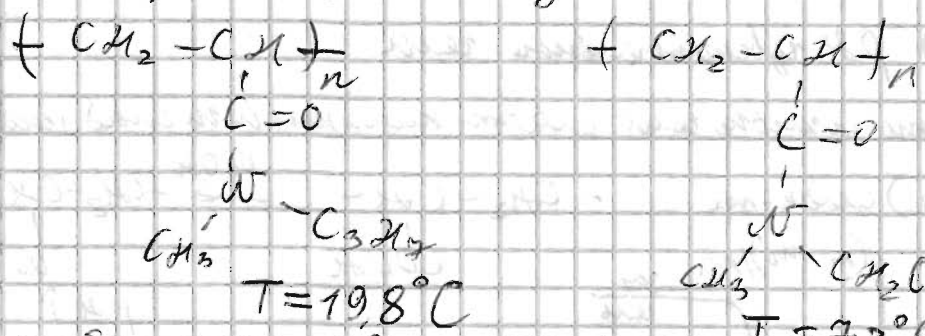


группы, содержат C-H-связи.  
Группы с атомом O и N-полярные



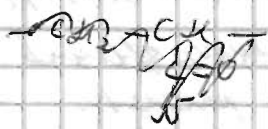
В моле ПНУАА имеют 2 гидрофобных участка и один гидрофильный, при полимеризации цепка набухает, вода - хороший растворитель. Температура  $\approx 32^\circ\text{C}$ .

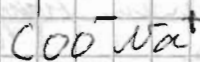
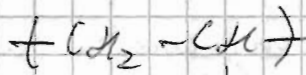
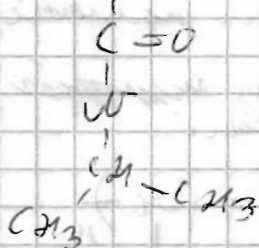
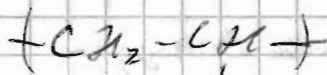
Можно создать цепку с 4 метилами алкана: больше, меньше гидрофобных заместителей.



чем больше гидрофобных заместителей, тем температура выше.

Другой способ изменить  $T_{\text{пол}}$  - введение зарядов звеньев.





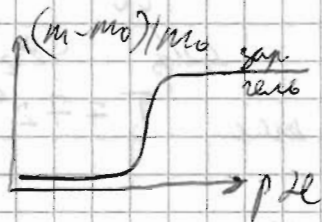
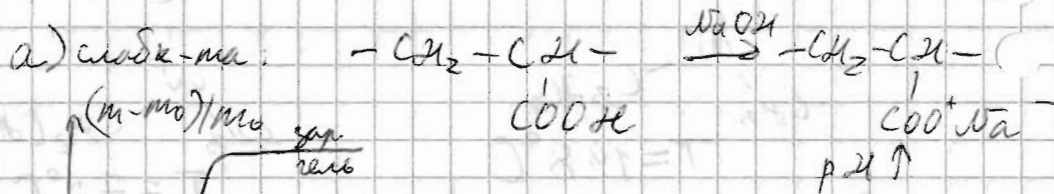
чем больше групп эфир, тем более слабо набухает водная эмульсия при введении щелочей, тогда расчет

Использование термочувствительных смесей:

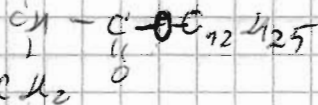
- 1) мембраны с регулируемой проницаемостью (надух и сжатие - большие поры, сжатие - поры закрываются гидрофобизацией)
- 2) капиляраторы с регулируемой активностью капилляр можно связать с сеткой, если сетка надух, то в капилляры и поры проникают и реакция идет, при сжатии реакция идет, при сжатии поры закрываются, реакция не идет.

2) pH чувствительные смесей.

это - полимерная смесь кислот и слабых оснований.



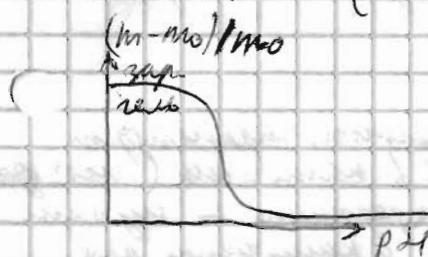
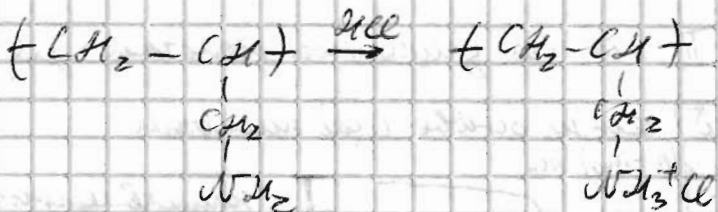
pH перехода можно определить, введя эквивалент щелочи



- при введении таких эфир pH перехода расчет

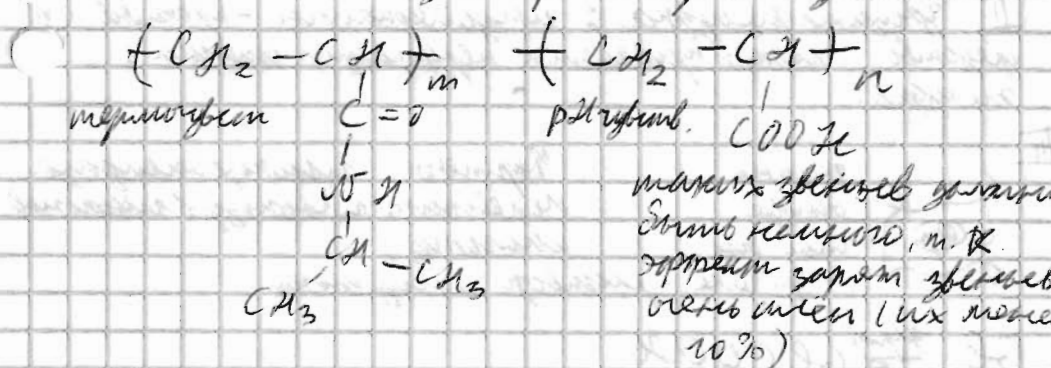


5) слабому



приобрели гидрофобную группу рН  
переход надрезом  
(гидроф. группы слабые электролиты)

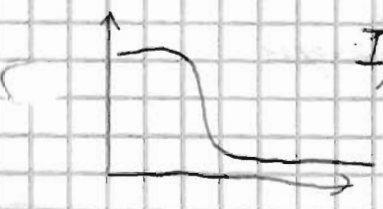
Элем. сочетания рН и терм. чувствител.



Использование рН чувств. групп

- 1) полимерные системы лекарственных средств с целью обеспечения их направленного транспорта
- пероральное введение (его едят)  
рН желудка 1,4, рН кишечника 6,8 - 7,4

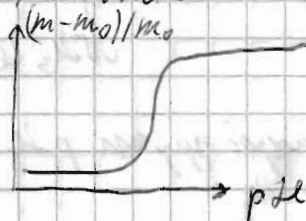
а) тем на основе слаб. окислитель



Использование для транспорта лекарств средств в желудок применяют рН чувств. группы, например, витамин С, который окисляется

II исп. как эмульсионной оболочки для полимера

5) тем же способом над пленкой



I направлением транспорта лекарств в кишечник (исп. при панкреатите - муфта ферментов в кишечнике для пассиваения, или муфта закрывает от к-ли среды желудка)

II эмульсия желудка: ингаляционная - противостоит действию лимфы приводит к перфорации стенки желудка.

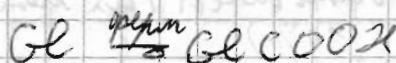
III



является  
основе  
над осн.

в воде - раствор ионизирован

Фермент - гидролизатора, превращает гидролизатора в ионизирован.



чем больше ионов в р-ре, тем больше заряд групп, тем сильнее над водой, тем больше ионизация в воде - это ионизация. порция железа.

3) тем, что в-к действия э. поле.

расширить заряд. цель - поместить на мембрану ионами. → противостоит переносу к катиону - положит. цель - соединяет, другая - над водой ← положительный пластичный цель. Так создают ионные каналы.