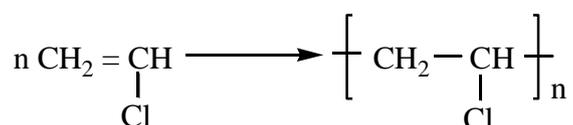


Химия ВМС

Как самостоятельный раздел химической науки стала развиваться в 30-х годах. Основоположники этой науки Г. Штаудингер, У. Карозерс, В. А. Каргин, П. П. Шорыгин, В. В. Кортак.

Всё более крупным потребителем полимерных материалов становится строительная отрасль. Использование ВМС позволяет не только расширить ассортимент, но и улучшить качество строительных материалов. Это поливинилхлоридный линолеум и облицовочные плитки из ПВХ или ПС, тепло -, звуко - изолирующие перегородки из вспененных пластмасс, канализационные и водопроводные трубы и т. д.

Основные понятия в химии ВМС



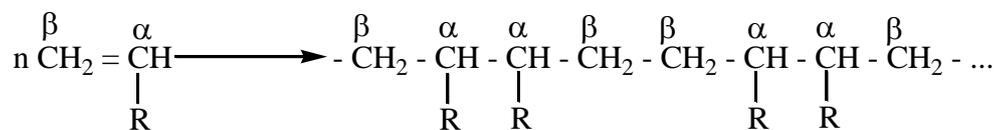
винилхлорид – мономер макромолекула,
а отдельный фрагмент – это элементарное звено.

M (полимеры) = M (элементарное звено) · n (степень полимеризации)

В зависимости от n – бывают олигомеры и высокополимеры.

В зависимости от характера размещения элементарных звеньев в макромолекулярной цепи различают регулярные и нерегулярные полимеры.

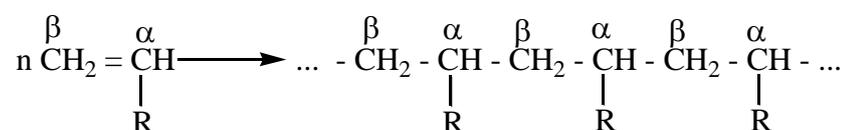
Молекулы мономера винильного типа могут присоединяться двумя путями:



«голова к голове» α, α

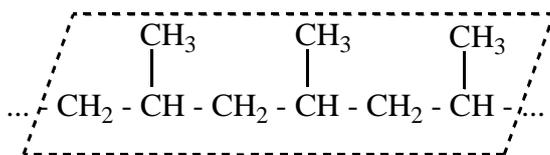
«хвост к хвосту» β, β

или по типу α, β «голова к хвосту»

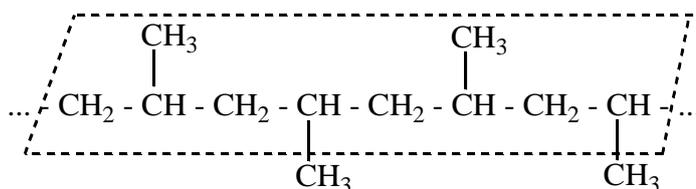


При α, β - присоединении

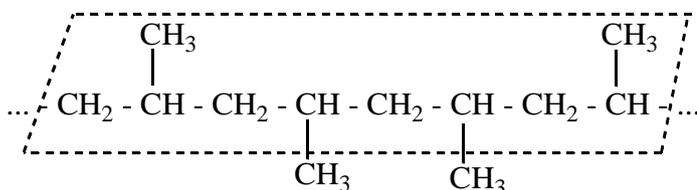
В зависимости от расположения заместителя R в плоскости молекулы различают следующие стереорегулярные полимеры:



изотактический полипропилен (все R по одну сторону)



синдиотактический (попеременное чередование)



атактический (беспорядочное чередование)

Стереорегулярность полимера определяет его физико-механические и эксплуатационные свойства.

Например, высококристаллические, изотактические, синдиотактические полипропилены – механически - и тепло-стойки, их применяют как конструкционный материал.

Неупорядоченный атактический полипропилен – мягкий материал, похожий на каучук. Его пока применяют (показано, что можно применять) в качестве модифицирующей добавки в асфальтобетон.

Иногда макромолекулы ВЛЕС состоят из разных элементарных звеньев, тогда различают:

гомополимеры ... - A - A - A - A - A - A - ...

сополимеры ... - A - B - B - A - C - A - B - ...

нерегулярные

... - A - B - C - A - B - C - A - B - C - ...
регулярные

блоксополимеры ... - A - A - A - B - B - B - C - C - C - ...

Полимеры могут быть линейными, разветвленными (привитые сополимеры) и сетчатыми:

... - A - A - A - A - A - ... линейный полимер;

$$\begin{array}{c} \text{A - A - A - A - A - A - ...} \\ | \\ \text{... - A - A - A - A - A - A - ...} \end{array}$$
 разветвленный гомополимер:

$$\begin{array}{c} \text{B - B - B - B - ...} \\ | \\ \text{... - A - A - A - A - A - A - A - ...} \\ | \\ \text{B - B - B - ...} \end{array}$$
 разветвленный привитой сополимер:

$$\begin{array}{c} | \\ \text{B} \\ | \\ \text{... - A - A - A - A - A - A - A - ...} \\ | \\ \text{A - B - A - A - A} \\ | \\ \text{B} \\ | \end{array}$$
 сетчатый полимер.

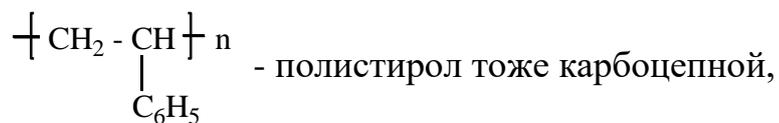
Классификация и номенклатура

1. По методам получения все ВМС делятся на три группы:

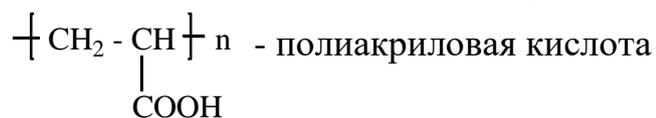
- природные (белки, целлюлоза, натуральный каучук);
- синтетические (полиэтилен и т. д.);
- искусственные (полученные химической модификацией природных полимеров, например, эфирные целлюлозы – ксантогенаты, ацетаты).

2. По химическому составу все ВМС делятся на:

- гомоцепные:



цепь построена из одних атомов углерода.



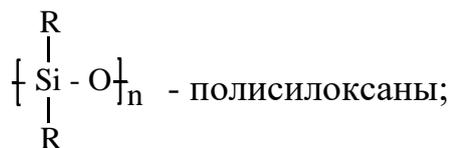
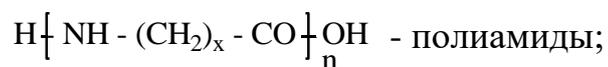
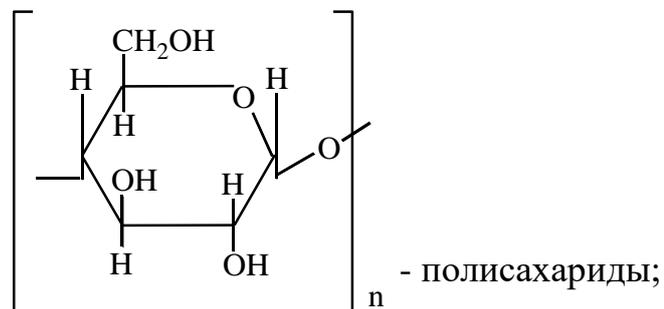
↑

гомоцепные, но не карбоцепные!

↓



– и гетероцепные:



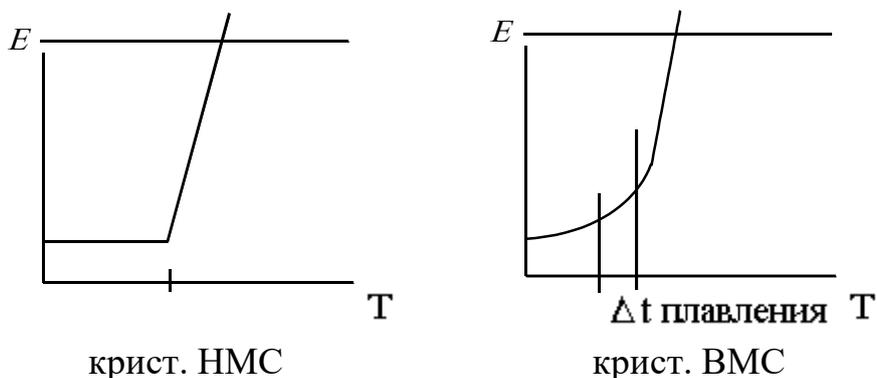
Номенклатура:

Названия карбоцепных полимеров составляется из названия мономера и приставки поли -. Гетероцепные названы по названию класса соединений и приставки поли-.

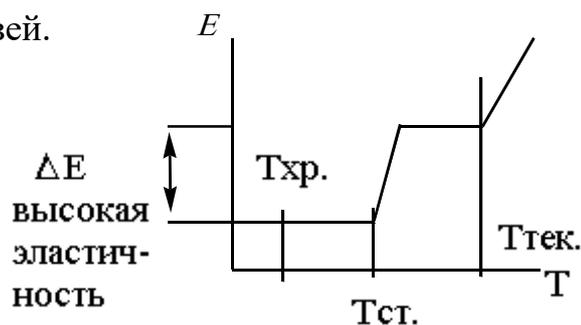
Отличительные особенности ВМС

С точки зрения химии нет принципиальных отличий между одинаковыми классами НМС и ВМС. Принципиальное различие в физических свойствах:

1. Методы идентификации и очистки, известные для НМС - перекристаллизация и определение температуры кипения – не подходят для ВМС;
2. ВМС растворяются медленнее, НМС и растворению всегда предшествует набухание;
3. Вязкость слабоконцентрированных растворов ВМС аномально высокая, гораздо больше вязкости концентрированных растворов НМС;
4. ВМС могут резко менять свойства при добавлении малых количеств веществ;
5. ВМС плавятся в широком диапазоне температур.

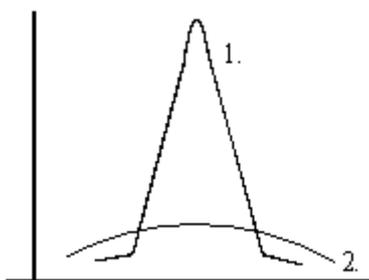


6. Для ВМС характерно новое физическое состояние – высокоэластическое, обусловленное гибкостью цепи и системой межмолекулярных водородных связей.



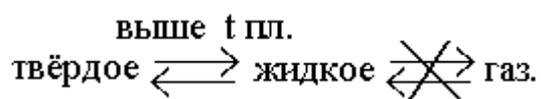
7. В отличие от НМС ВМС под действием механической нагрузки деформируются не сразу, а с течением времени – «упругое последствие».

8. Молекулярная масса полимера – среднестатистическая величина.



Полимер 1 более однороден, чем полимер 2. У него более узкое молекулярно-массовое распределение по фракциям.

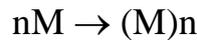
9. В отличие от НМС для полимеров характерны только конденсированные физические состояния:



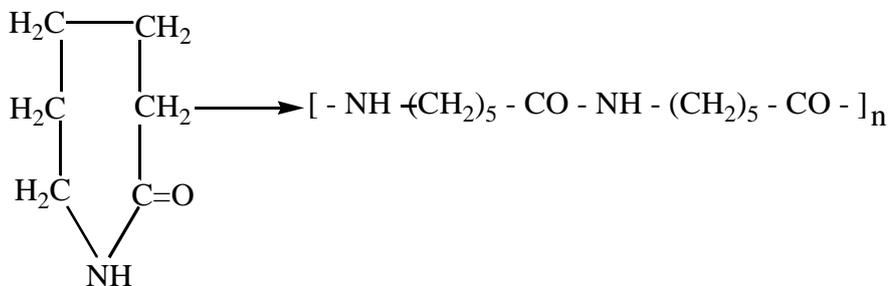
Получение полимеров

Для синтеза ВМС применяются два метода – полимеризация и поликонденсация.

Полимеризация является по существу частным случаем реакции присоединения и заключается в соединении между собой большого числа мономерных молекул, содержащих кратные связи или циклы*, без выделения существенных количеств побочных продуктов, вследствие этого полимер и мономер имеют один и тот же элементный состав:



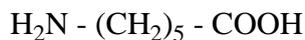
*Полимеризация циклов:



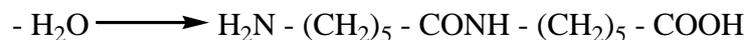
«капролакта́м»

«капро́н»

«капрон» может быть получен и другим способом – поликонденсацией E – аминокaproновой кислоты.



+



E – аминокaproновая кислота

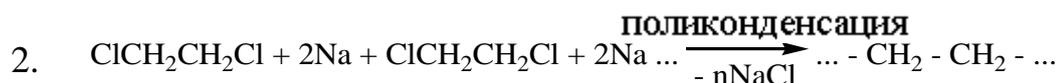
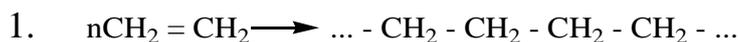
димер

Поликонденсацию, которую можно рассматривать, как реакцию замещения представляет собой процесс образования ВМС, сопровождающийся отщеплением низкомолекулярных побочных продуктов (вода, аммиак, HCl). При этом молекула каждого мономера должна содержать не менее двух функциональных групп (-OH, -COOH, -Cl, -NH₂), способных реагировать с

функциональными группами одного мономера. В отличие от продуктов полимеризации ВМС, полученные поликонденсацией, и мономеры отличаются по элементному составу.

Один и тот же полимер может быть синтезирован двумя методами, например, полиэтилен.

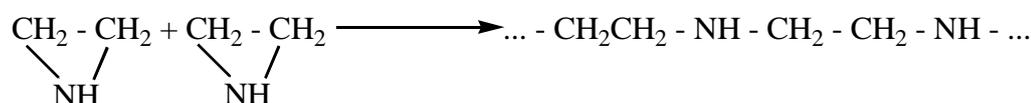
полимеризация



В полимеризацию вступают только соединения, имеющие в своей молекуле кратную связь (C=C), C=O, C≡N, C≡C.



или цикл

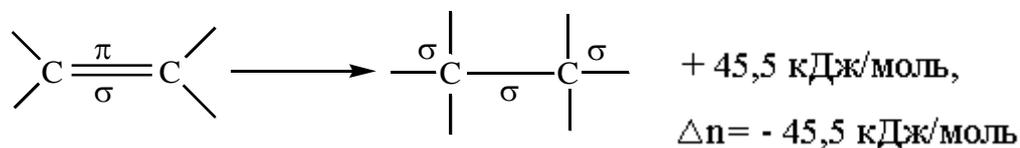


этиленимин

Процесс полимеризации выгоден энергетически.

Энергетика перестройки связи:

(σ+π)



$$E_{\text{C-C}} = 252,5 \text{ кДж/моль}$$

$$E_{\text{C-C}} = 184,5 \text{ кДж/моль}$$

$$- 252,5 + 2 * 184,5 = + 45,5 \text{ кДж/моль}$$

$$2Q^{(\sigma)}_{(\text{C-C})} - Q^{(\sigma+\pi)}_{(\text{C-C})} = Q \text{ х. р.}$$

$$E_{\sigma\text{-C-C}} \text{ ккал} = 83 * 4,1868 = 347,5$$

$$E_{\pi\text{-C-C}} = 63 * 4,1868 = 263,76$$

Как и всякая химическая реакция, процесс полимеризации протекает с разрывом одних валентных связей и образованием других. При этом в зависимости от условий реакции и природы мономеров возможен как гомолитический разрыв, приводящий к возникновению свободных радикалов, так и гетеролитическое расщепление с образованием ионов.

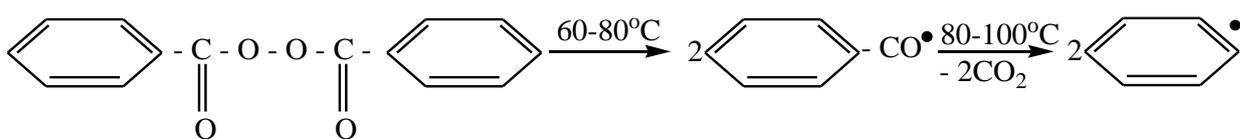
В соответствие с этим различают ионную и радикальную полимеризацию.

Радикальная полимеризация – является типичной цепной реакцией, проходящей в три стадии

I. Создание активных свободных радикалов. Инициирование. Образование первичных радикалов (Инициирование) может быть вызвано действием тепла (термическая полимеризация), света (фото полимеризация), радиоактивного излучения (радиационная полимеризация) и специальными инициаторами (инициированная полимеризация).

На практике полимеризацию обычно проводят в присутствии веществ, легко распадающихся на свободные радикалы в условиях полимеризации. Это, как правило, перекисные соединения, азо и диазосоединения. А в этом случае I стадия состоит из двух актов.

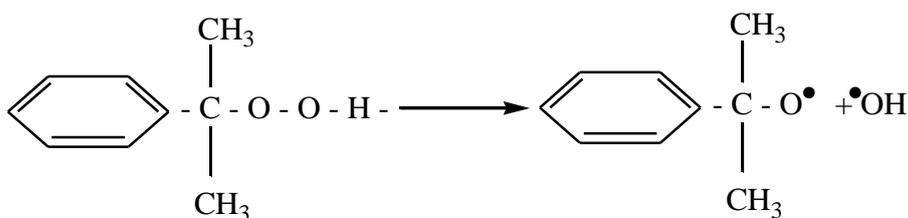
а) зарождение радикала – осколка инициатора



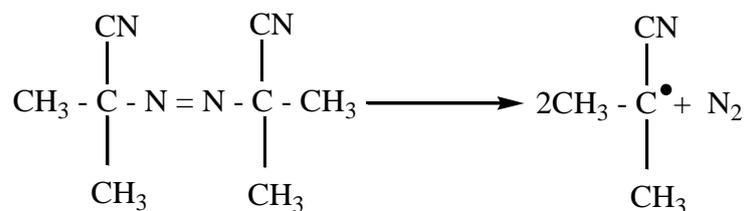
перекись бензола

бензол

радикал - бензил



гидроперекись изопропилбензола

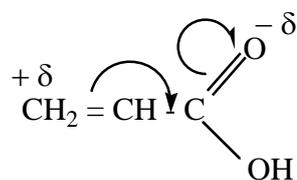


динитрил азодиизомасляной
кислоты

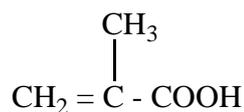
б) взаимодействие с молекулами мономера

Типичные мономеры

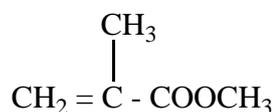
Акриловая кислота (пропеновая)



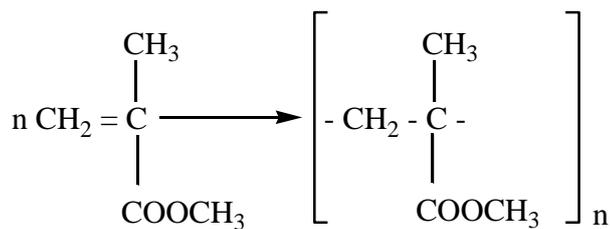
Метакриловая кислота (метилпропеновая)



Метилметакрилат (метилэфир метакриловой кислоты)

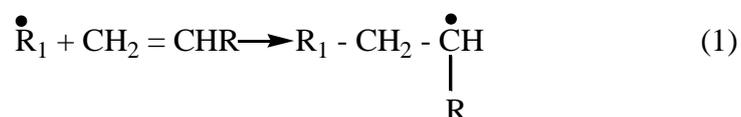


Полимеризация метилметакрилата

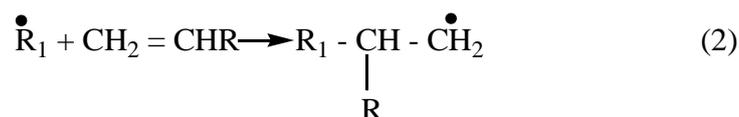


полиметилметакрилат

Полученные свободные радикалы – остатки инициаторов присоединяют молекулы мономера с образованием новых радикалов:



или



*В большинстве случаев строение начального радикала отвечает схеме (1), т. к. она требует меньшей энергии активации, и кроме того при реакциях по схеме (2) имеются стерические препятствия, которые могут быть достаточно велики при значительном объеме радикала R_1 и R_2 .

Отличие! При радикальной полимеризации инициатор расходуется, и макромолекула содержит его осколки, в этом принципиальное отличие радикальной полимеризации от каталитической – ионной полимеризации



Так как I стадия самая медленная, лимитирующая весь процесс.

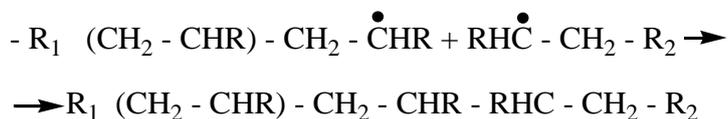
II. Стадия роста макрорадикала



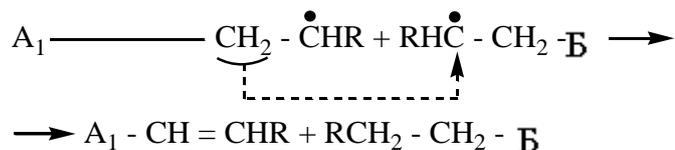
и т.д.

III. Обрыв цепи. Несколько механизмов обрыва цепи. При этом происходит процесс, приводящий к насыщению свободной валентности.

1. Рекомбинация (растущие макрорадикалы присоединяются друг к другу)



2. Диспропорционирование



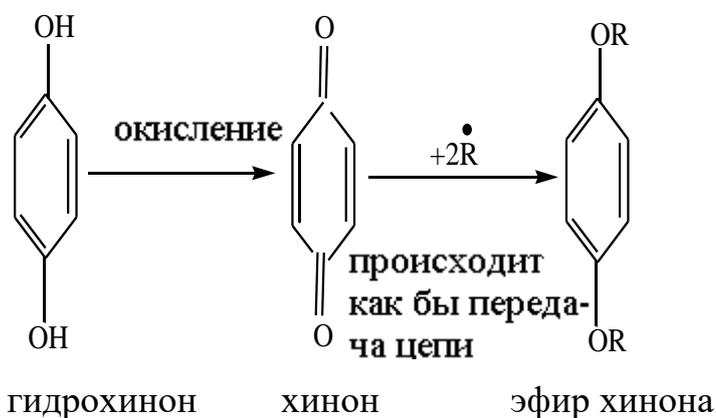
Один радикал насыщается вследствие отщепления Н от другого радикала.

3. Обрыв на инициаторе (продукты распада инициатора присоединяются к радикалу)

Возможен обрыв цепи ещё за счёт передачи цепи, например, на растворитель, на мономер.

Ингибиторы полимеризации

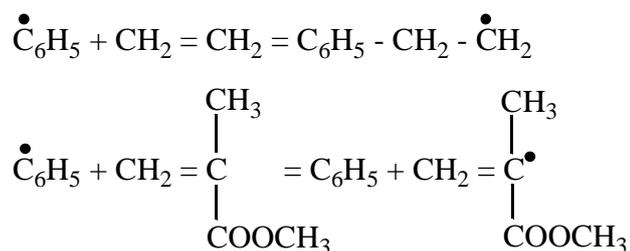
Механизм действия на примере гидрохинона.



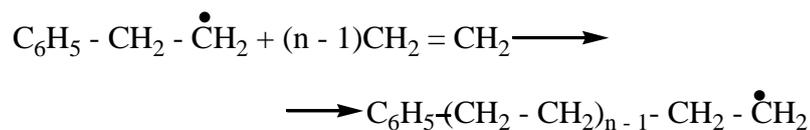
Первоначально гидрохинон окисляется кислородом воздуха в хинон, который, присоединяя свободные радикалы, образует неактивные эфиры гидрохинона.

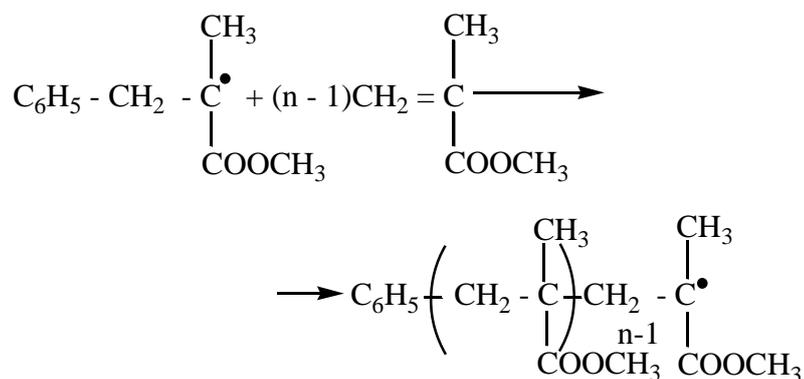
I. Стадия

б) происходит передача неспаренного электрона по цепи

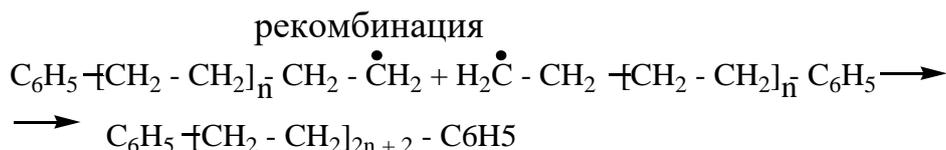


II. Стадия

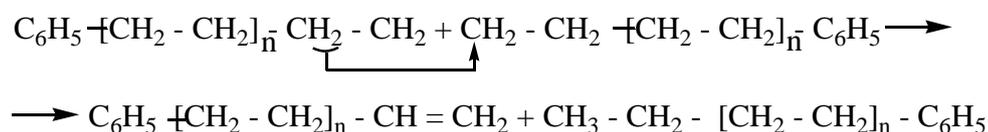




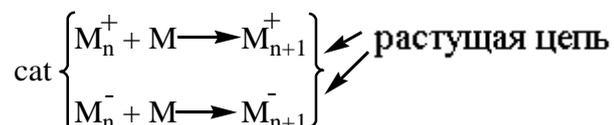
III. Стадия



Также и для полиметилметакрилата диспропорционирование.



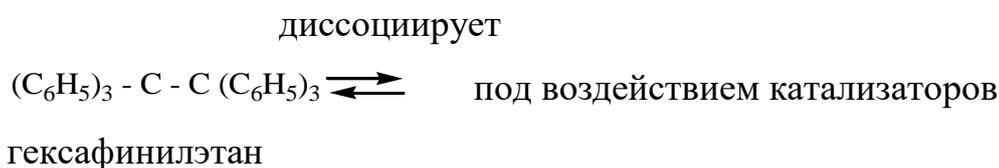
Каталитическая – ионная полимеризация – это также цепная реакция, но в этом случае растущая цепь является не свободным радикалом, а катионом или анионом. В зависимости от знака макроиона.

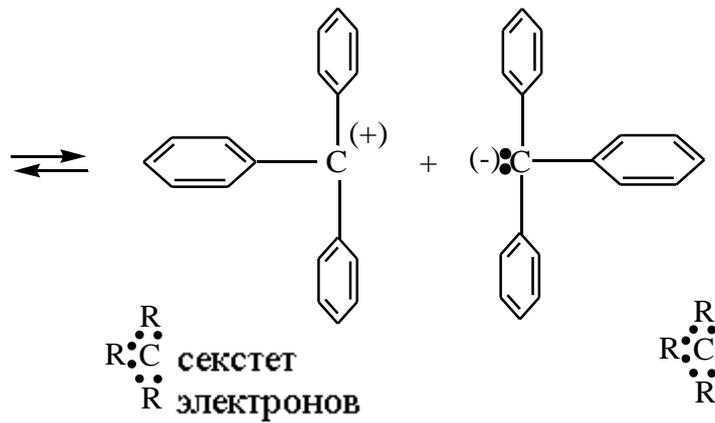


Различают катионную (карбониевую) и анионную (карбанионную) полимеризацию.

Для возбуждения ионной полимеризации вместо инициаторов применяют катализаторы – вещества способные распадаться на ионы, поэтому этот вид полимеризации иногда называют каталитической полимеризацией.

Возможность существования ионов с зарядом у атома углерода была установлена ещё в 1903 г. Вальденом:



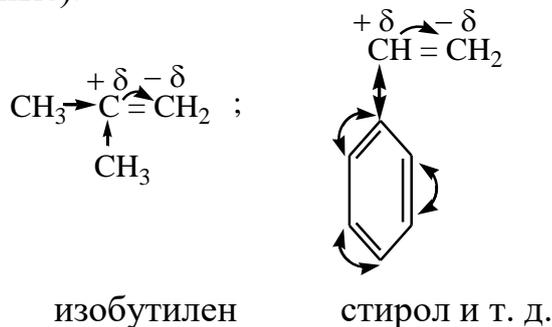


ион карбонил карбонил

неустойчив, только при низкой температуре

Каталитическая катионная полимеризация

Д) Возникновение активного центра при катионной полимеризации связано с потерей одним атомом углерода электрона и образованием карбониевого (+) – иона. Поэтому катионная полимеризация ограничивается кругом мономеров с электронодонорными заместителями (метильные группы, винильные).



изобутилен

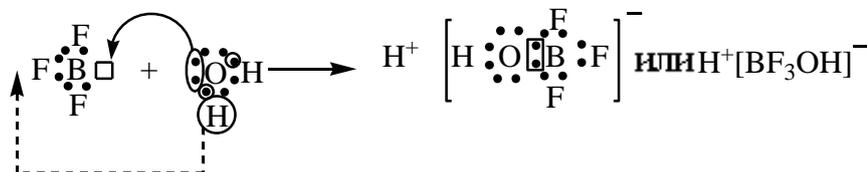
стирол и т. д.

Катализаторы: галогениды металлов – катализаторы Фриделя-Крафтса BF_3 , AlCl_3 , TiCl_4 , SnCl_4 и т. д.

Реакция идет в присутствии сокатализаторов – H_2O и кислот (веществ, являющихся донорами протонов)

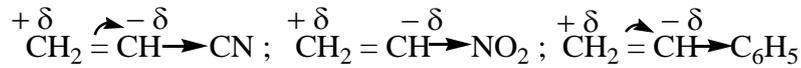
Первая стадия

На первой стадии катализатор реагирует с сокатализатором, образуя комплексную сильную кислоту.



Анионная полимеризация

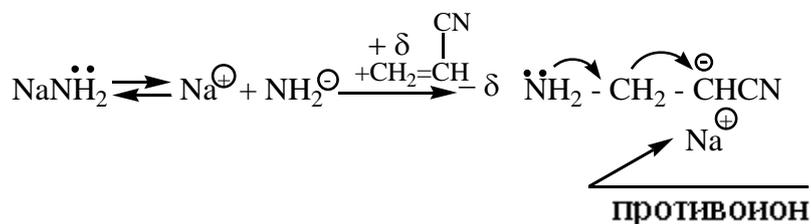
Склонность к анионной полимеризации ярко выражена у мономеров с электронеакценторными заместителями, благоприятствующими поляризации двойной связи:



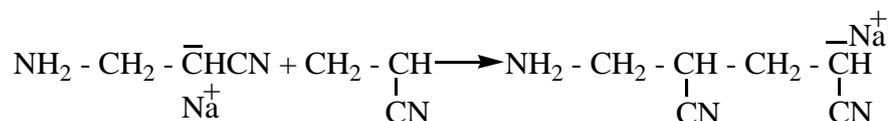
«акрилонитрил» нитровинил стирол
(нитроэтен) (винилбензол)

cat ан полим – вещества – доноры электронов, щедочные Me, основания, амиды и. т. д.

I.



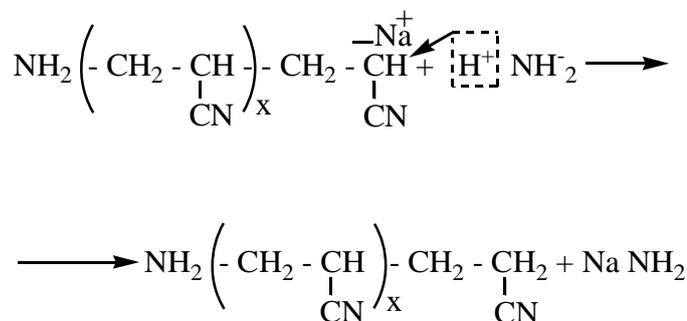
II. Рост цепи. Отрицательный заряд перемещается по цепи.



Наблюдается «внедрение» молекулы мономера между заряженными частицами.

III. Обрыв цепи (путем передачи цепи)

Приблизительно на растворителе – аммиаке.



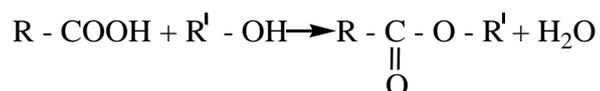
Обрыв цепи путем рекомбинации невозможен из-за наличия зарядов у макроионов.

Поликонденсация

Обязательным условием поликонденсации является бифункциональность соединяющихся мономеров.

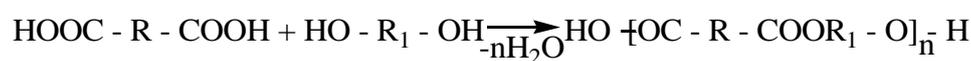
Примером обычной равновесной конденсации является реакция этерификации.

Соединения многофункциональны.



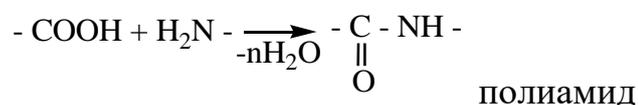
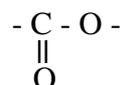
ВМС в этом случае не образуются, т. к. нет групп – COOH и – OH, необходимых для дальнейшего связывания остатков.

В зависимости от типа функциональных групп

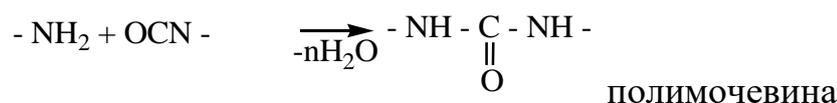


полиэфир

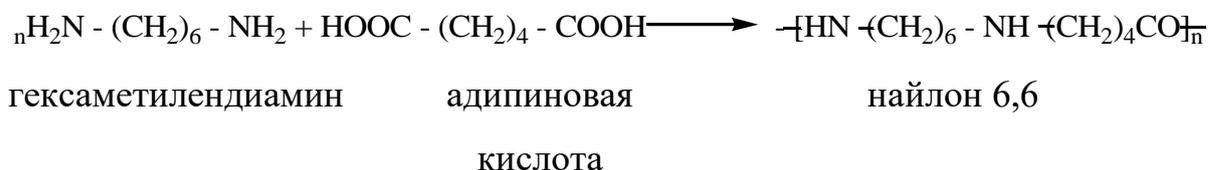
дикарбоновая + диамин
кислота



диамин + диизоцианат

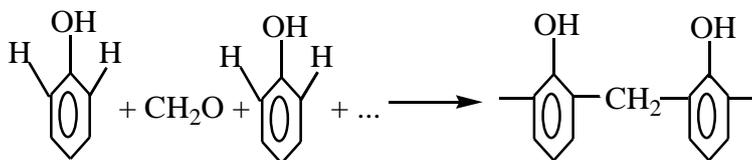


Пример. Получение нейлона 6,6 – полиамид.

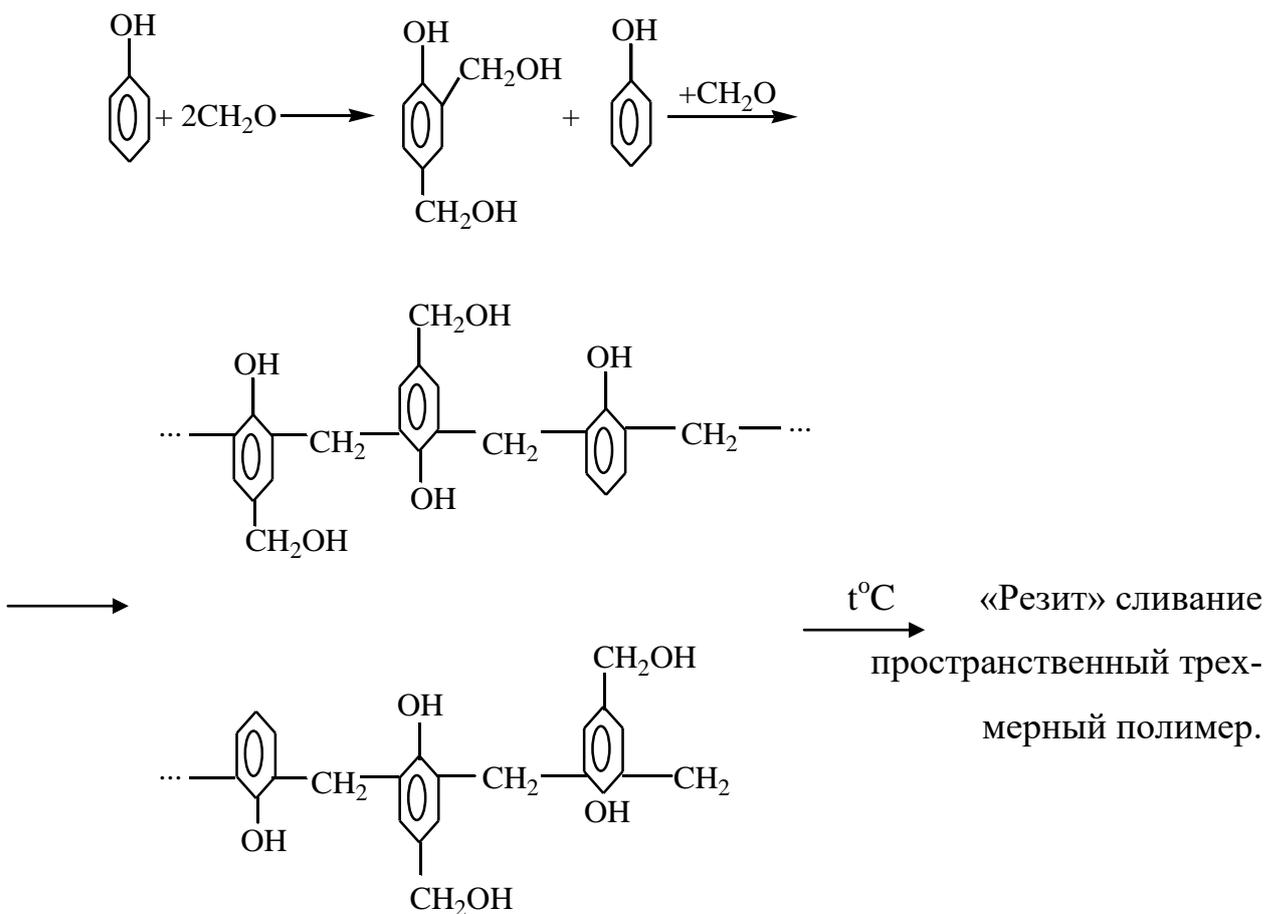
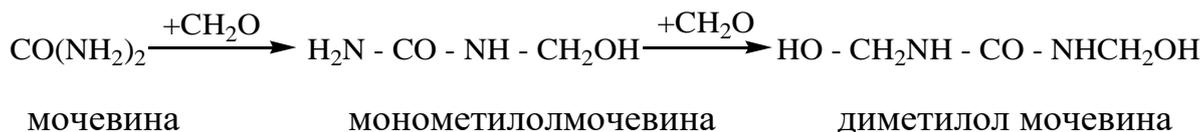


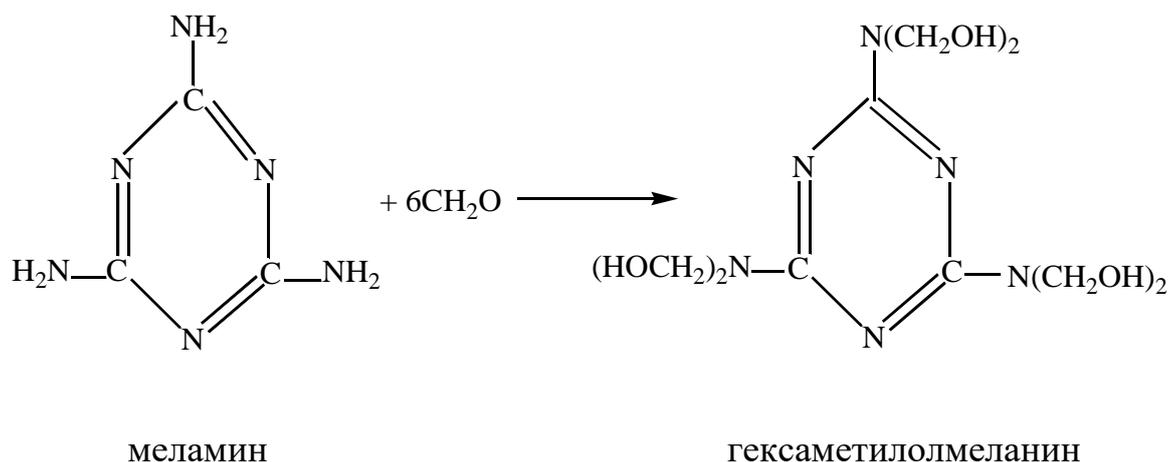
Фенолоформальдегидные смолы

Фенопласты – продукты поликонденсации фенола с формальдегидом или уротропином.



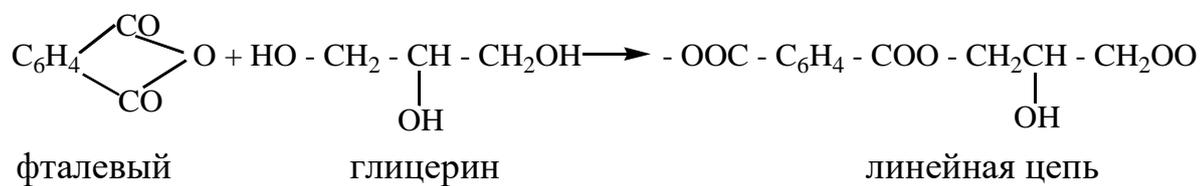
При избытке формальдегида образуются «резолы»

Мочевино-формальдегидные смолы



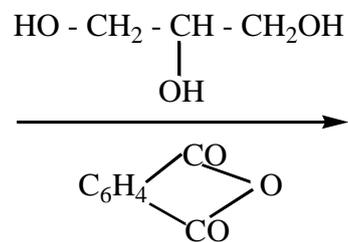
Затем идет поликонденсация за счет реакции метилольных групп друг с другом или с атомами водорода при азоте.

Глифталевые смолы (полиэфирные, алкидные смолы)



и т. д.

и т. д.



до трехмерного полимера.