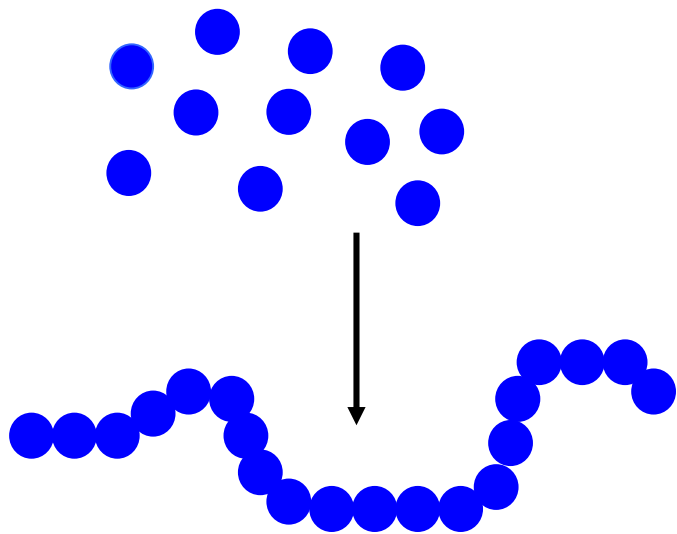


От синтеза макромолекул к получению полимерных материалов



профессор Черникова Е.В.
химический факультет МГУ

Что такое макромолекула и полимер?



Герман
Штаудингер

1922 г. Г. Штаудингер предложил термин «**макромолекула**» – длинная конструкция из атомов, связанных ковалентными связями.

Макромолекула (от греческого “makrós” – большой и молекула): «большая» молекула, молекула полимера, имеющая цепное строение и характеризующаяся высокой молекулярной массой, как правило, превышающей 1000 углеродных единиц



ПОЛИМЕР – это вещество, состоящее из макромолекул, характеризующихся многократным повторением одного или более типов *составных звеньев*, соединенных между собой в количестве, достаточном для проявления комплекса свойств, который остается практически неизменным при добавлении или удалении одного или нескольких составных звеньев.

Полимер =

цепное строение + высокая молекулярная масса

Основная причина появления уникальных свойств полимеров, отличающих их от низкомолекулярных соединений, и выделения полимеров в отдельных класс химических соединений

- **пластичность** (нехрупкость);
- **высокоэластичность** (способность к очень большим обратимым деформациям);
- **адгезивные** (клейкие) свойства;
- **высокая вязкость растворов и расплавов и гелеобразование;**
- **способность образовывать волокна и плёнки;**
- **неизменность свойств при частичной деструкции**

Преимущества полимеров

- ✓ *Отсутствие коррозии*
- ✓ *Малый удельный вес*
- ✓ *Химическая стабильность*
- ✓ *Высокие механические свойства и стойкость к ударным нагрузкам*
- ✓ *Простота переработки*

Какие характеристики макромолекул задают свойства полимеров?

Химический состав

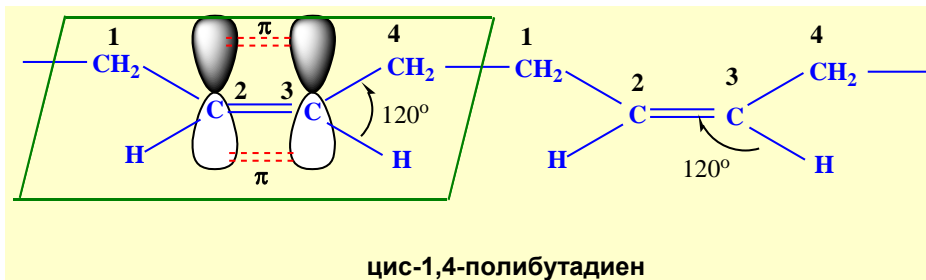
Конфигурация цепи

Молекулярная масса

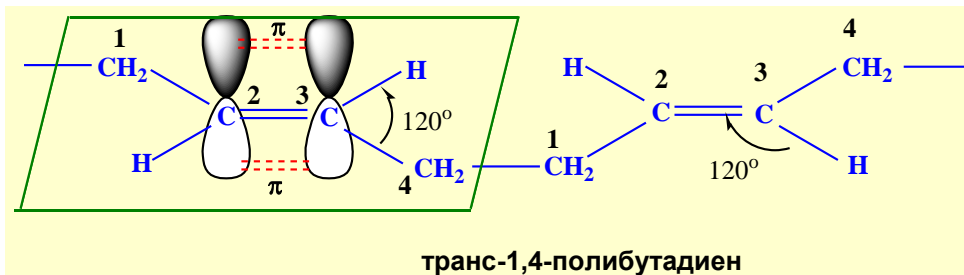
КОНФИГУРАЦИЯ

это последовательность взаимного расположения атомов и атомных групп в макромолекуле, которое **формируется при синтезе полимера и не может изменяться без разрыва ковалентных связей основной полимерной цепи**

геометрическая изомерия

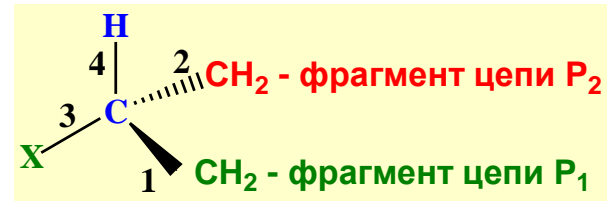
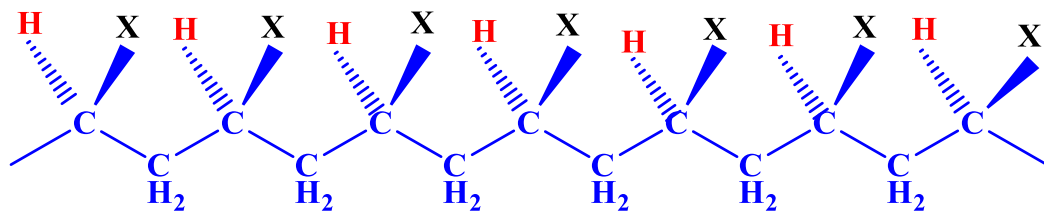


Мягкий на ощупь и при комнатной температуре легко тянется в руках

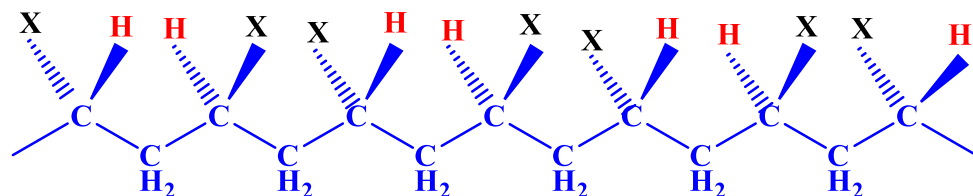


Твердый на ощупь, при комнатной температуре растягивается только при заметной нагрузке

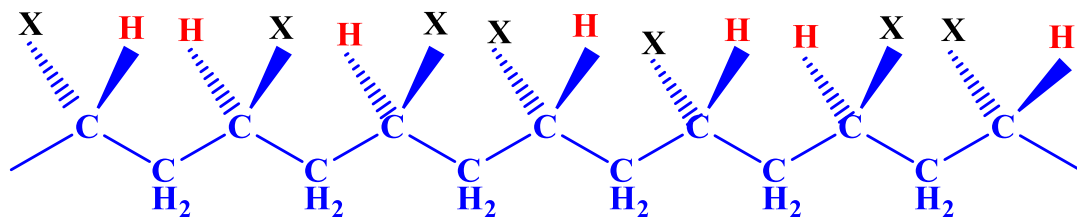
стереоизомерия



изотактический

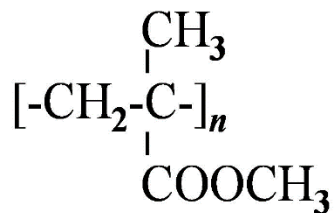


синдиотактический



атактический

СТЕРЕОИЗОМЕРИЯ и СВОЙСТВА



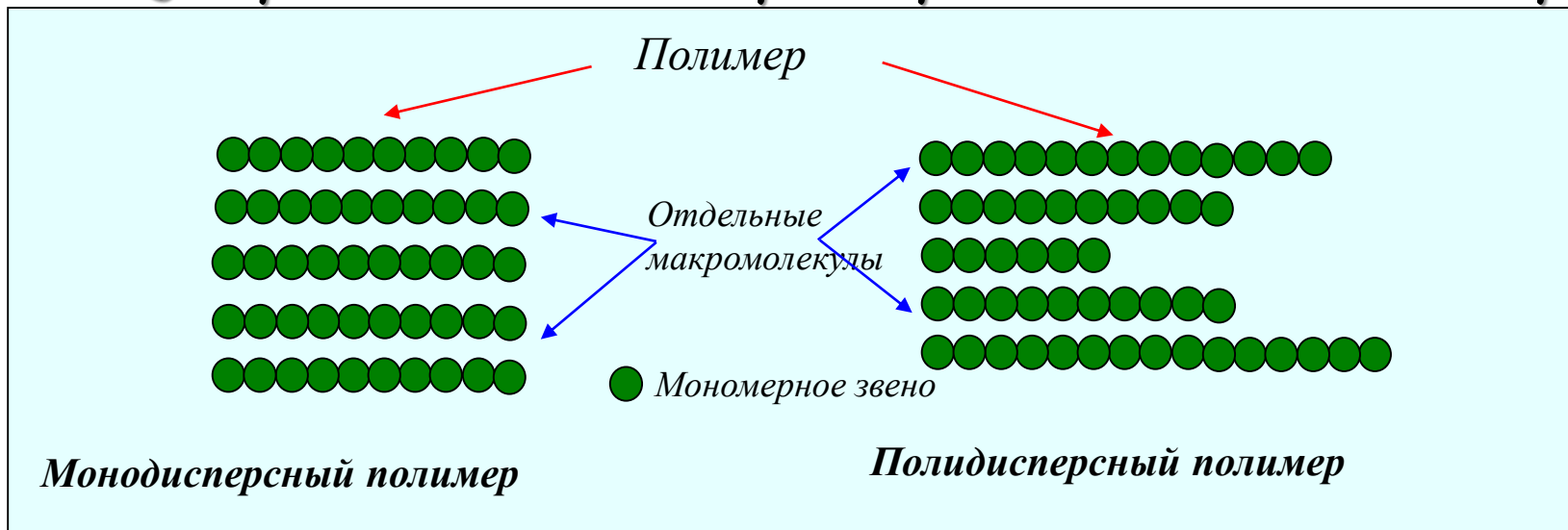
изотактический ПММА (размягчается при 110°C);

синдиотактический ПММА (размягчается при 49°C);

атактический ПММА (размягчается при 106°C).

полиметилметакрилат (ПММА)

Молекулярно-массовое распределение полимеров

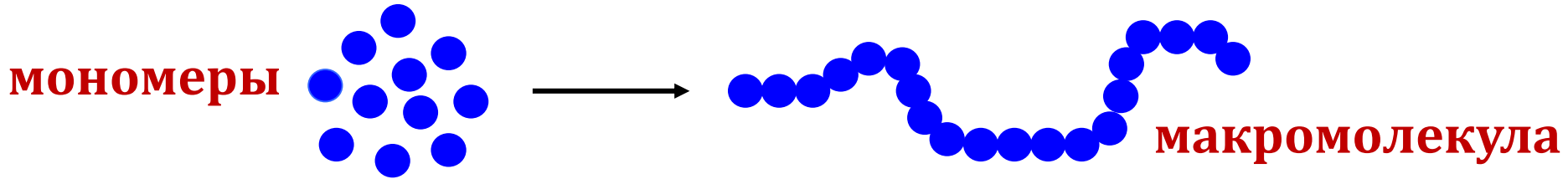


- **МОНОДИСПЕРСНЫЙ ПОЛИМЕР** – это полимер, состоящий из макромолекул одной длины (степени полимеризации) – ТОЛЬКО белки и нуклеиновые кислоты
- **ПОЛИДИСПЕРСНЫЙ ПОЛИМЕР** – это полимер, состоящий из макромолекул разной длины – другие природные и ВСЕ синтетические полимеры

Причины полидисперсности:

- 1 – Случайный характер синтеза (если макромолекулы получены из мономера);
- 2 – Случайный характер деструкции (если макромолекулы получены деструкцией более длинных макромолекул)

Что такое мономеры и какие они бывают?



Мономеры – это низкомолекулярные вещества, которые могут вступить в реакцию друг с другом или с молекулами других веществ с образованием полимера.

**М
О
Н
О
М
Е
Р**

Соединения с кратной связью $C=C$, $C\equiv C$, $C=O$, $C\equiv N$, $P=N$

Циклические соединения

Соединения с двумя и более функциональными группами

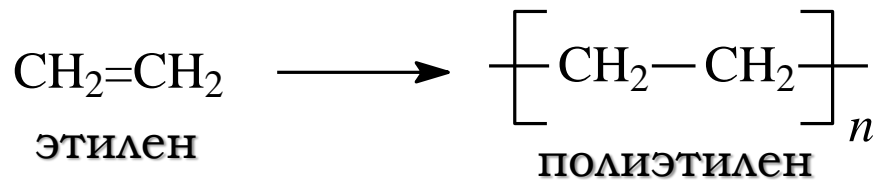
**П
О
Л
И
М
Е
Р**

Размыкается кратная связь и образуются две одинарные связи

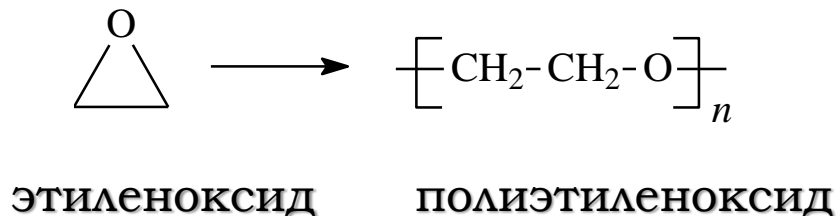
Раскрывается цикл и высвобождаются две одинарные связи

Взаимодействуют две функциональные группы мономеров и образуется одна одинарная связь

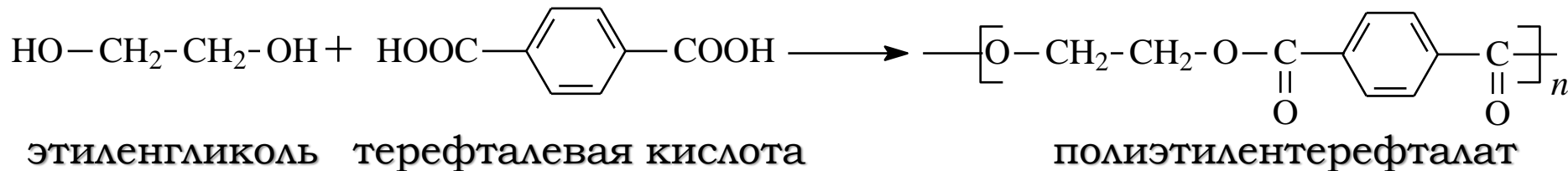
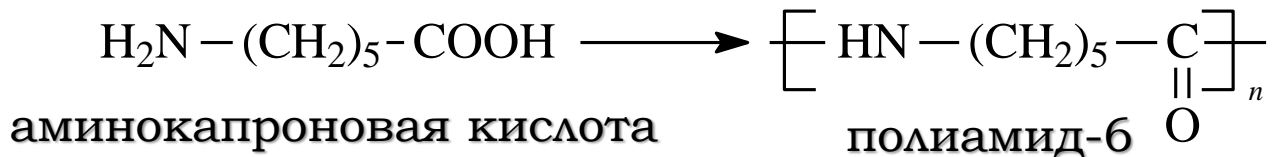
Соединения с кратной связью



Циклические соединения

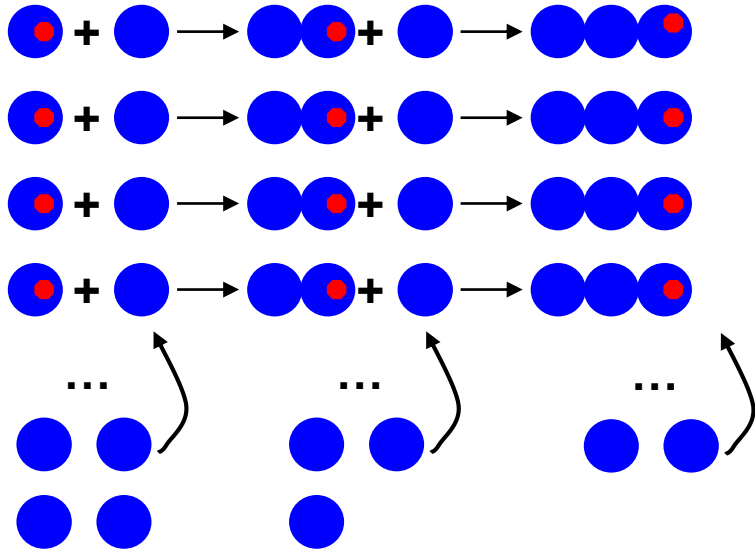



Соединения с двумя и более функциональными группами



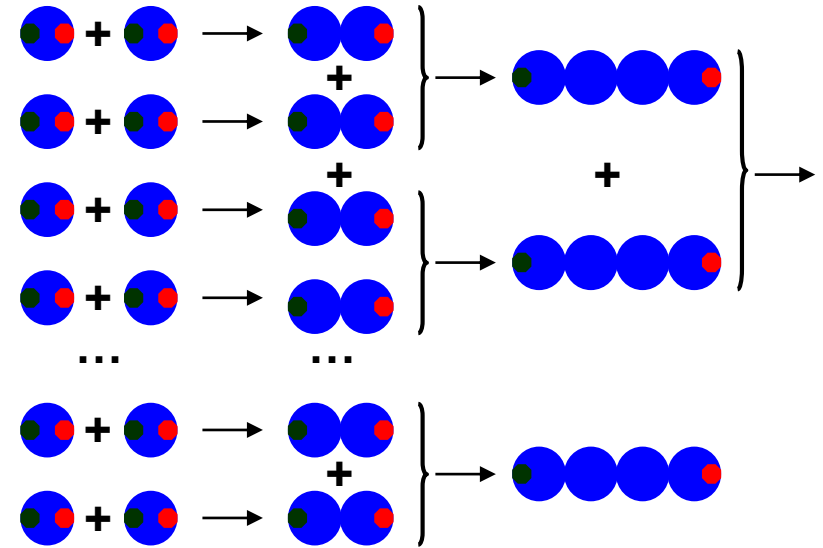
Как образуются макромолекулы?


ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ



химический процесс получения полимеров из мономеров путем их присоединения к активному центру,  находящемуся на макромолекуле, по **цепному механизму**

ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ



химический процесс получения полимеров в результате взаимодействия функциональных групп многофункциональных соединений  по **ступенчатому механизму**

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ – это цепная реакция

Что значит цепная реакция?

- Цепные реакции – сложные реакции и могут состоять из множества элементарных стадий.
- Цепные реакции – химические превращения, в которых появление промежуточной активной частицы вызывает цепь превращений исходных веществ.
- Любая цепная реакция обязательно включает три основные стадии – зарождение цепи (**инициирование**), развитие (**рост**) цепи и **обрыв** цепи.
- Наличие активной частицы или **активного центра** является обязательным условием для протекания полимеризации.

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

В зависимости от природы *активного центра* ● и от механизма *акта роста цепи* выделяют

РАДИКАЛЬНУЮ – активный центр свободный радикал (радикал роста, макрорадикал)

ИОННУЮ – активным центром может быть ион, ионная пара или поляризованная молекула

КАТИОННУЮ – концевой атом растущей цепи несет полный или частичный положительный заряд

АНИОННУЮ – концевой атом растущей цепи несет полный или частичный отрицательный заряд

КООРДИНАЦИОННО-ИОННУЮ – если противоион, входящий в состав активного центра, принимает участие в акте роста, образуя с присоединяющейся молекулой мономера координационный комплекс или циклическое переходное состояние

ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ – это ступенчатая реакция

Что значит ступенчатая реакция?

- Рост цепи происходит путем случайного взаимодействия между собой функциональных групп молекул мономеров и любых n -меров, накапливающихся в ходе реакции.
- Активные центры в поликонденсации отсутствуют.
- Мономеры, также как и n -меры, могут содержать одинаковые или разные функциональные группы.



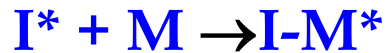
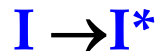
- Потеря функциональности (x, y) приводит к потере способности мономера или n -мера участвовать в образовании полимера.

Отличие полимеризации от поликонденсации

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ	ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ
Цепная реакция присоединения мономера к активному центру	Ступенчатая реакция между функциональными группами n-меров
Не выделяется низкомолекулярное вещество (исключение: диазометан)	Выделяется низкомолекулярное вещество (исключение: полиприсоединение)
Высокомолекулярный продукт образуется сразу	Высокомолекулярный продукт образуется в самом конце реакции
Активные центры выделить из реакции нельзя	Промежуточные соединения стабильны, их можно выделить и охарактеризовать. Они сохраняют свою реакционную способность
Мономер расходуется медленно. Рост молекулярной массы идет за счет присоединения мономера к активному центру.	Мономер исчезает на начальных стадиях процесса. Рост молекулярной массы идет за счет реакций n-меров.

Цепная полимеризация. Общая схема.

1 - Инициирование:



I - молекула инициатора

M - молекула **мономера**

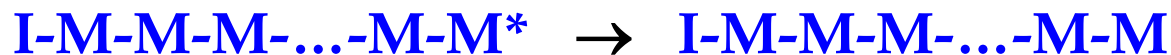
I^* - активированный инициатор

$I-M^*$ - активный центр

2 - Рост цепи:



3 - Обрыв цепи:



$I-M-M-M-...-M-M$ - молекула **полимера**

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

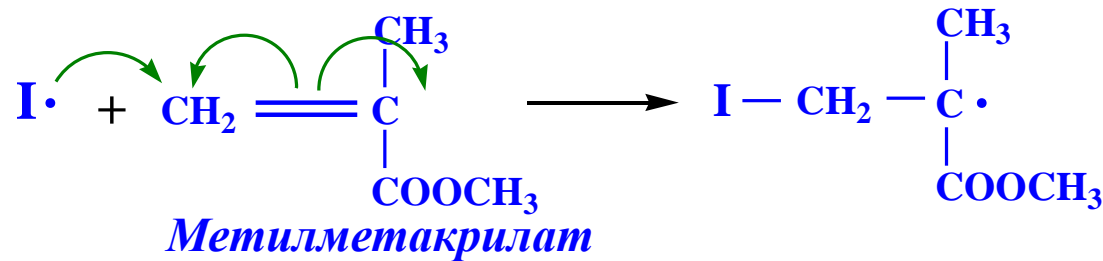
$I-M^\bullet$ РАДИКАЛЬНАЯ

$I-M^+$ КАТИОННАЯ

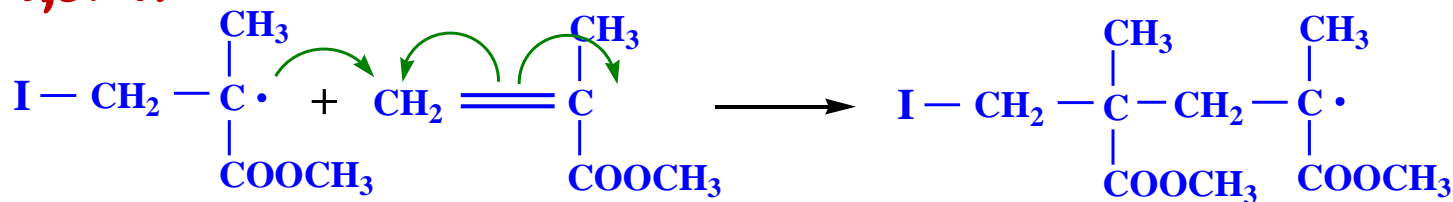
$I-M^-$ АНИОННАЯ

Основные стадии радикальной полимеризации

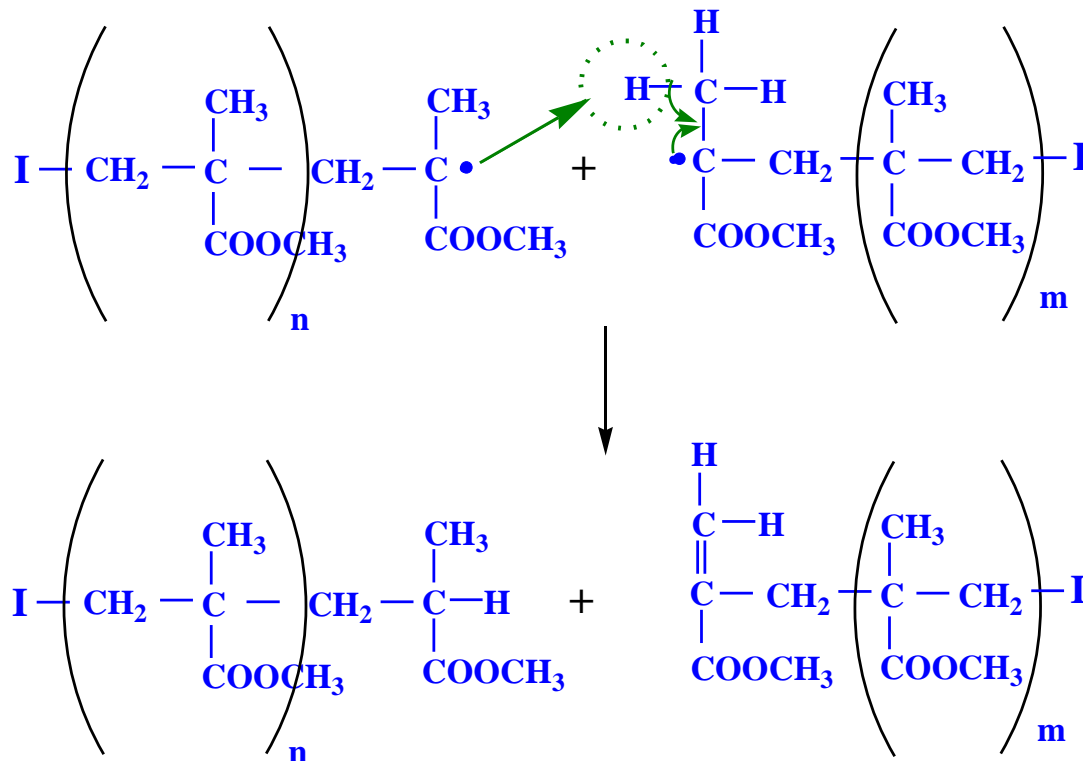
Иницирование



Рост цепи

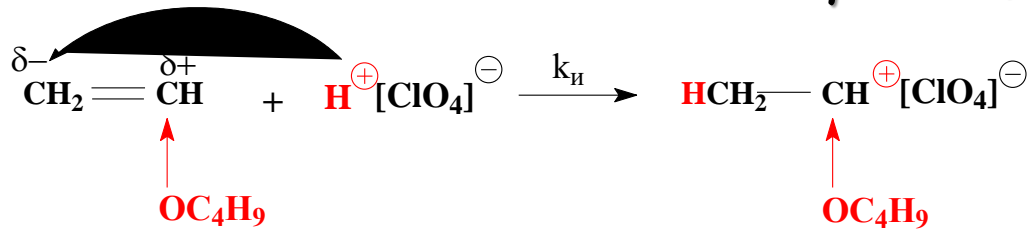


Обрыв цепи

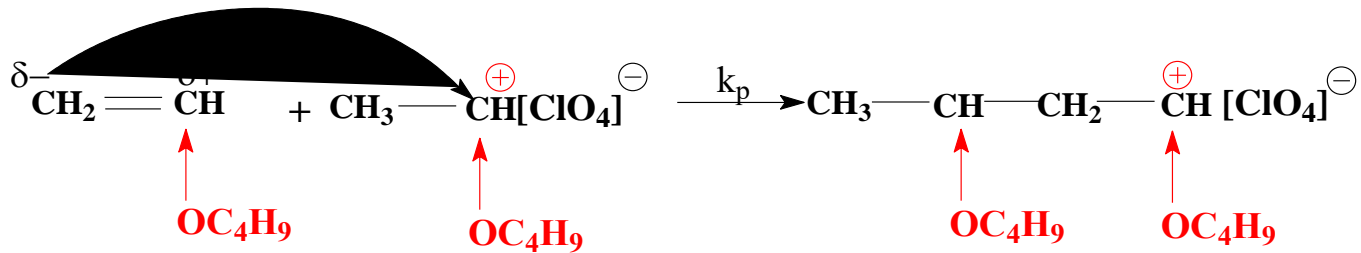


Основные стадии катионной полимеризации

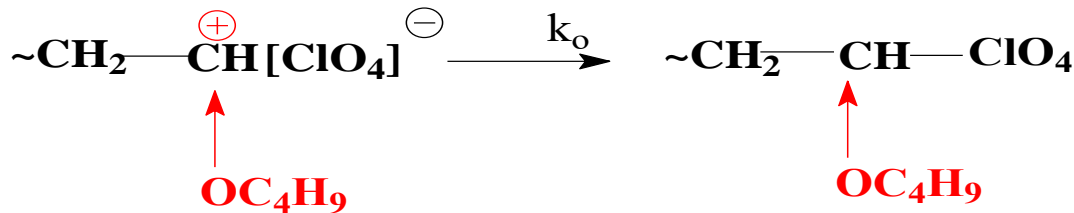
Инициирование



Рост цепи

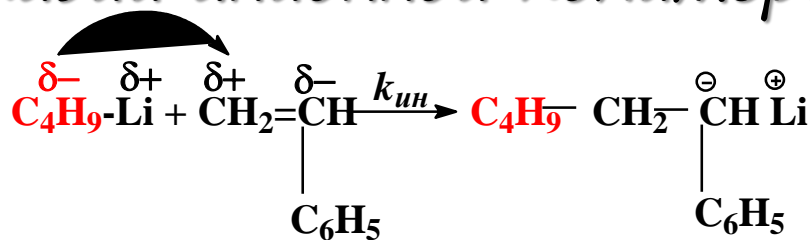


Обрыв цепи

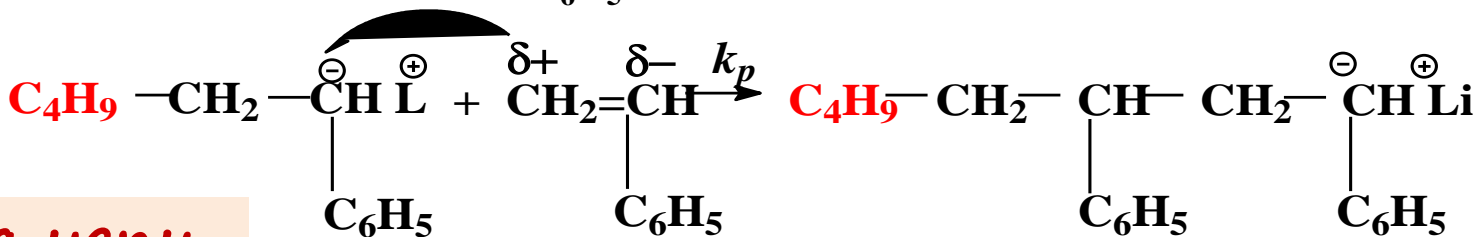


Основные стадии анионной полимеризации

Инициирование



Рост цепи



НЕТ обрыва цепи

Задачи синтеза полимеров:

- получение макромолекул заданного химического состава и строения;
- получение макромолекул заданной конфигурации;
- регулирование скорости химической реакции;
- регулирование средней молекулярной массы образующихся полимеров и ММР.

Какими ключевыми параметрами можно управлять в процессе синтеза?

- Скорость полимеризации
- Молекулярная масса полимера
- Молекулярно-массовое распределение (ММР)
- Конфигурация макромолекулы
- Состав макромолекул (в сополимерах)
- Геометрия макромолекулы (топология)

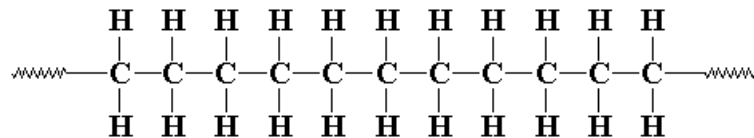
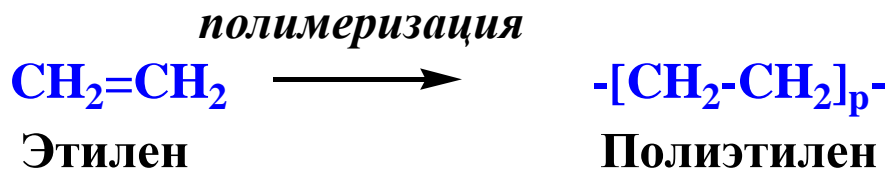
Как это делать?

- Концентрациями мономера и инициатора, температурой, полярностью растворителя (для ионной полимеризации)
- Концентрациями компонентов, температурой
- Выбором механизма полимеризации
- Выбором механизма полимеризации, инициатора и растворителя
- Выбором механизма полимеризации и состава смеси мономеров
- Выбором механизма полимеризации

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ – сравнение

РАДИКАЛЬНАЯ	КАТИОННАЯ	АНИОННАЯ
<p>Скорость полимеризации не зависит полярности растворителя</p>	<p>Скорость полимеризации увеличивается с ростом полярности растворителя.</p>	
зависит от $[M][I]^{0.5}$	зависит от $[I][M]^2$	зависит от $[M][I]$
увеличивается с ростом температуры	может увеличиваться или уменьшаться с ростом температуры	увеличивается с ростом температуры
<p>Молекулярная масса зависит от $[M][I]^{-0.5}$</p>	<p>Молекулярная масса зависит от $[M]$ и не зависит от $[I]$</p>	<p>Молекулярная масса зависит от $[M]/[I]$</p>
уменьшается с увеличением температуры	не зависит от температуры	
<p>Широкое ММР: $M_w/M_n > 1$</p>	<p>Широкое ММР: $M_w/M_n > 1$</p>	<p>Узкое ММР: $M_w/M_n \rightarrow 1$</p>
<p>Макромолекулы регулярного строения получить невозможно.</p>	<p>Макромолекулы регулярного строения можно получить в неполярной среде при правильном выборе инициатора</p>	

Влияние механизма полимеризации на свойства полимера



Полимер № 1 – более 30 млн/тонн в год



Линейный - полиэтилен высокой плотности ($\rho = 0.93 - 0.97 \text{ г/см}^3$) или полиэтилен низкого давления.

Твердый кристаллический полимер, $T_{\text{пл}} = 130 - 140^\circ\text{C}$. Прочность на разрыв – 30 МПа.

Канистры, емкости для растворителей, контейнеры для мусора, обычные ПЭ-пакеты (жесткие, шумящие) выдерживают до 20 кг



Разветвленный – полиэтилен низкой плотности ($\rho = 0.90 - 0.94 \text{ г/см}^3$) или полиэтилен высокого давления.

Мягкий тянущийся преимущественно аморфный материал, $T_{\text{пл}} = 100 - 110^\circ\text{C}$;

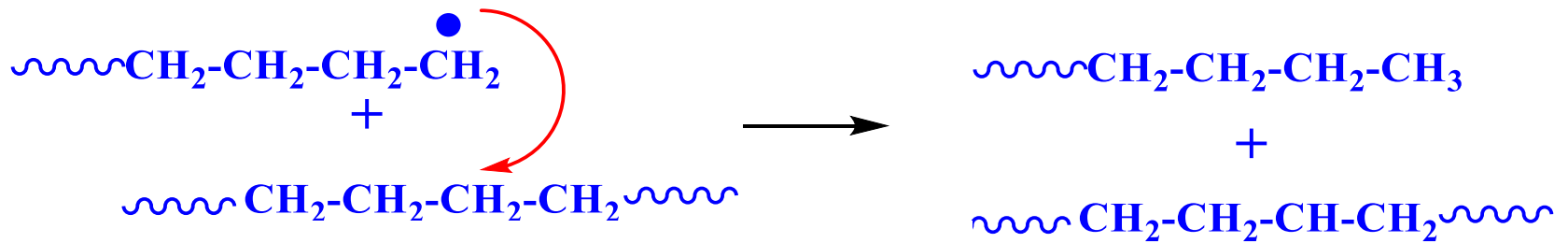
Прочность на разрыв – 15 МПа;

Пленки и упаковочный материал, обычные ПЭ-пакеты выдерживают до 4 кг

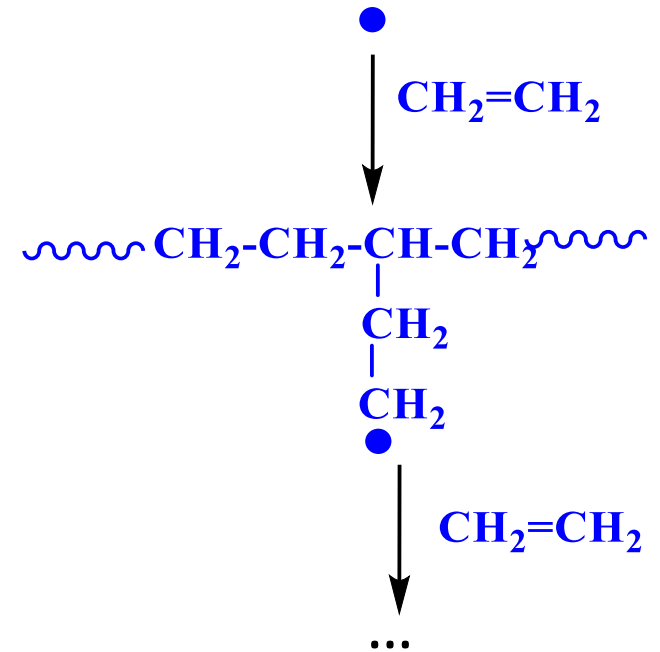


Полиэтилен низкой плотности

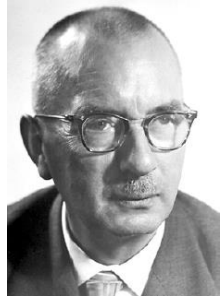
получают **РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ** в присутствии пероксидных инициаторов при 200 – 300 °С и давлении 100 – 350 МПа.



- Этилен образует очень активный первичный радикал, не стабилизированный заместителями.
- Этот радикал стремится перейти в более устойчивую форму – вторичный радикал.
- Поэтому происходит передача активного центра на другую макромолекулу и образование более устойчивого вторичного радикала.
- Образующийся при радикальной полимеризации полиэтилен состоит из разветвленных макромолекул и называется **полиэтиленом низкой плотности**.



Полиэтилен высокой плотности



Карл Циглер,
1953 г. синтез
линейного
полиэтилена

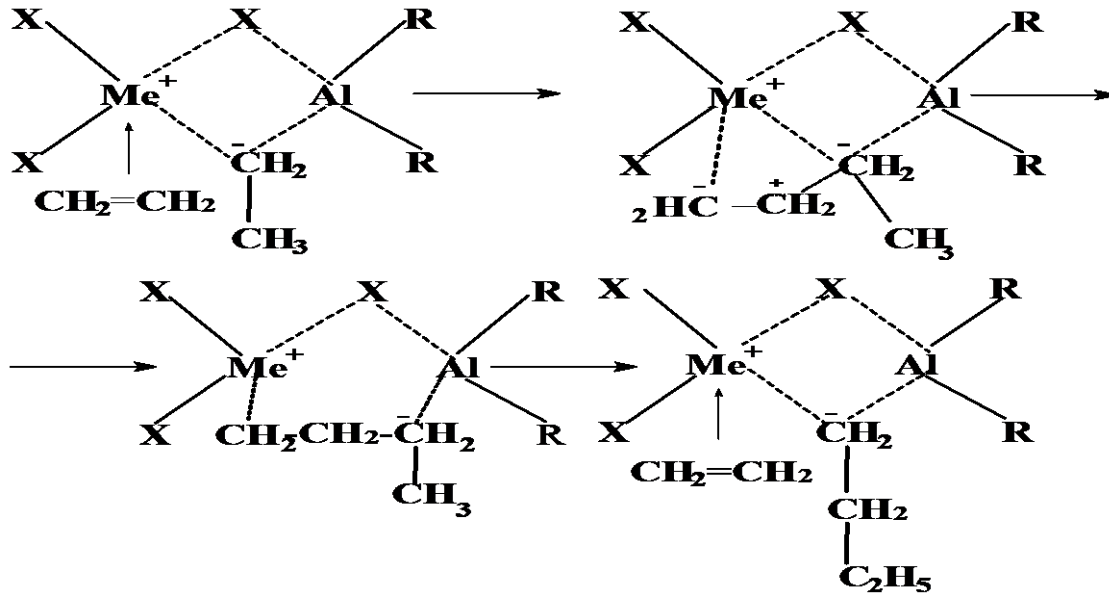
Катализаторы Циглера-Натта:

Металлорганические соединения I – III групп ((C₂H₅)₃Al, (C₂H₅)₂AlCl, C₆H₅MgBr, C₄H₉Li и др.) + соединения переходных металлов IV – VIII групп (TiCl₄, TiCl₃, VCl₄, MoCl₄, Ti(OC₄H₉)₄) и др.

Пример: TiCl₃ + Al(C₂H₅)₃ – изотактический полипропилен



Джулио Натта,
1954 г. синтез
изотактического
полипропилена



Каждый акт присоединения мономера начинается со стадии образования π -комплекса двойной связи мономера с переходным металлом катализатора.

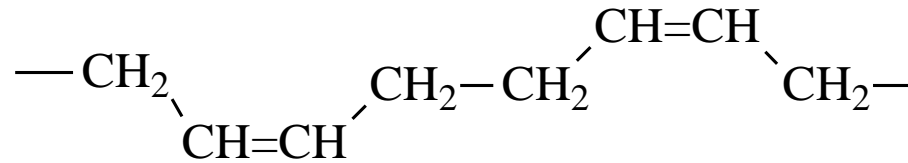
Возникновение π -комплекса приводит к ослаблению мостичной связи $Me \dots R$, что облегчает внедрение мономера в «корень» растущей полимерной цепи.

Передача цепи на полимер практически не происходит – полиэтилен ЛИНЕЙНЫЙ

Влияние условий полимеризации на свойства полимера

Синтетический каучук

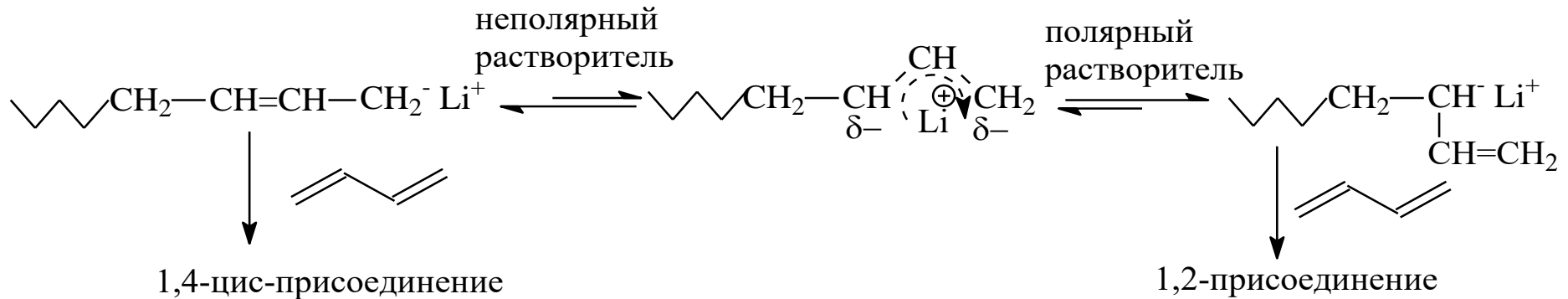
Активное развитие машиностроения в начале 20-го века и ПРОБЛЕМА:
нехватка натурального каучука!



1,4-цис-полибутадиен

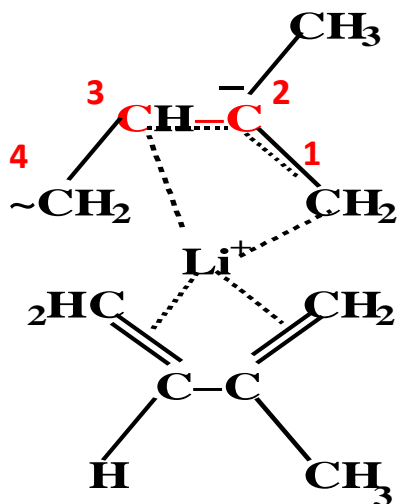
Сергей Васильевич
Лебедев

РЕШЕНИЕ: 1932 г. – первый синтез *синтетического каучука на литиевых инициаторах*



Влияние условий полимеризации на свойства полимера

Синтетический каучук



полимеризация
изопрена

- При сильной координации вращение вокруг связи $C_2 - C_3$ у аниона невозможно \Rightarrow **цис-1,4**
- При слабой координации такое вращение возможно \Rightarrow **транс-** и **цис-1,4**
- При очень слабой координации \Rightarrow **3,4-присоединение**

инициатор, растворитель	цис-1,4	транс-1,4	1,2-	3,4-
C_4H_9Li , пентан	93	-	-	7
C_4H_9Li , ТГФ	-	-	26	74
Li, пентан	94	-	-	6
Li, эфир	-	49	5	46
Na, пентан	0	43	6	51
K, пентан	0	52	8	40
Rb, пентан	5	47	9	39

1,4-цис – КАУЧУК

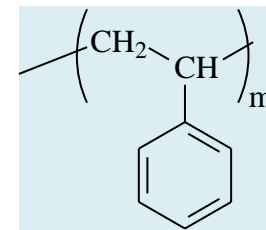
Эластичность
падает для 1,2-, 3,4- и
1,4-транс

**Альтернатива: катализаторы Циглера-Натта – доля
1,4-цис-присоединения выше!!!**

Как можно исправить свойства полимера?

Атактический полистирол (ПС)

получают радикальной полимеризацией стирола в массе (без растворителя), в эмульсии (в воде), в суспензии. Термопласт общетехнического назначения, диэлектрик, нетоксичен, водостоек и радиационностоек.



Основной недостаток – **ХРУПКОСТЬ**.

Широкое применение получил вспененный ПС.

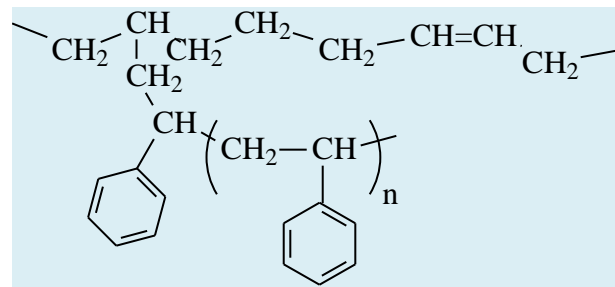
Решение 1. Пластификация – добавка низкомолекулярного вещества, понижающего температуру хрупкости.

Решение 2. Сополимеризация – добавка второго мономера.

Решение 3.

Ударопрочный полистирол –

продукт привитой сополимеризации стирола с бутадиеновым или бутадиен-стирольным каучуком, получают полимеризацией в растворе под действием пероксидов.



Промышленные методы синтеза полимеров



Полимеризация в массе (в отсутствие растворителя)



При производстве полимеров необходимо получить продукт с заданным комплексом свойств и предотвратить «старение» полимера при эксплуатации.

Решение – добавки специальных веществ:

- а) пластификатор – обеспечивает пластичность или эластичность,
- б) регулятор молекулярной массы – снижает молекулярную массу,
- в) стабилизатор – останавливает окислительную деструкцию и т.д.

РЕЗЮМЕ

➤ Из полимера одного и того же химического состава можно получить продукты с разными свойствами.

➤ Разные свойства можно получить:

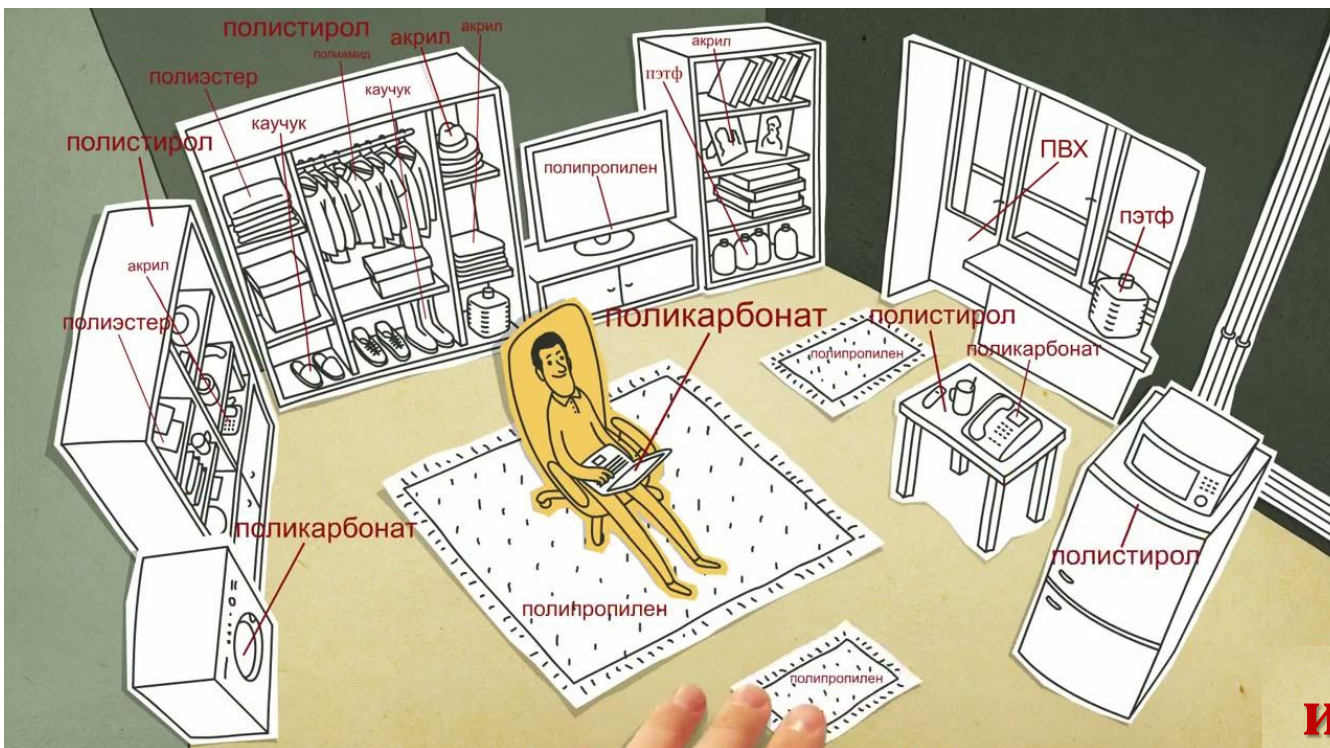
а) химически, изменяя конфигурацию и/или геометрию цепи на стадии синтеза (полиэтилен, полиизопрен);

б) физически, вводя добавки низкомолекулярных веществ (пластификаторы, наполнители) (полистирол);

в) химически, вводя добавки в готовый полимер, когда приводят к образованию «сшивок» между макромолекулами (вулканизация каучукув);

г) химически, изменяя природу функциональных групп готового полимера (хлорирование полиэтилена).

ИТОГ: Наша повседневная жизнь



↑
с полимерами

и без полимеров

