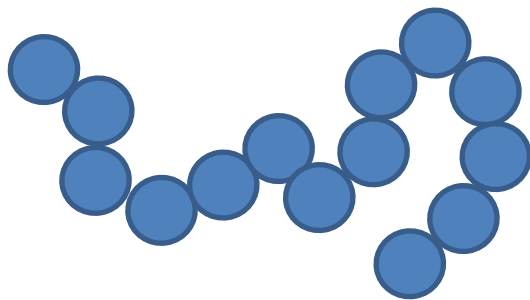


Как выбор механизма реакции определяет требуемые свойства полимера?

профессор Черникова Е.В.
химический факультет МГУ

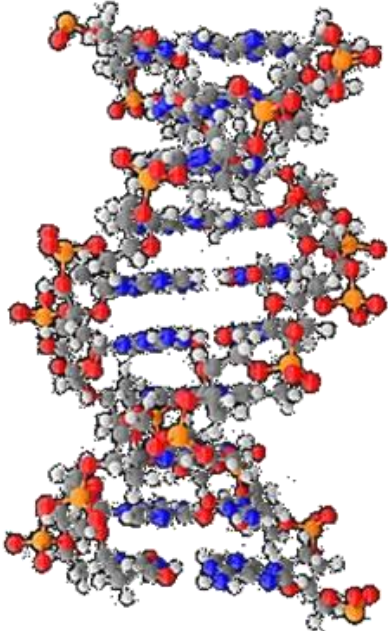
Какие вещества являются полимерными?

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.

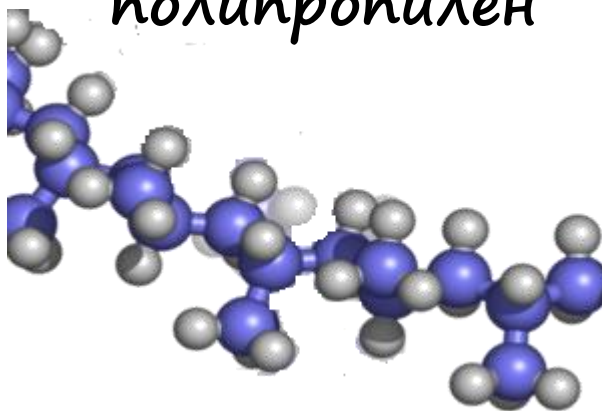


● *составное звено*

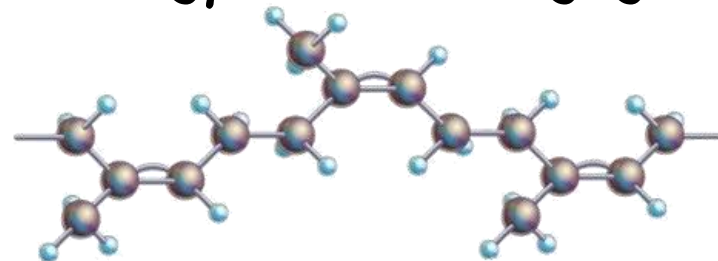
ДНК



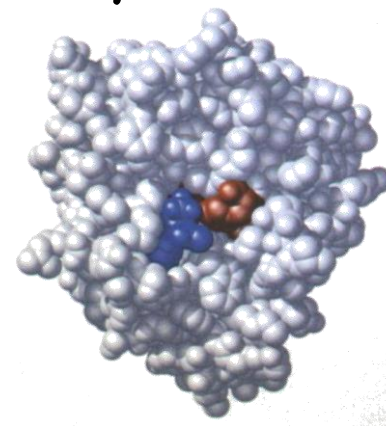
полипропилен



Натуральный каучук



Ферменты



Полимер = цепное строение + высокая молекулярная масса



Уникальные свойства

Полимеры
вокруг нас



- **пластичность (нехрупкость);**
- **высокоэластичность (способность к очень большим обратимым деформациям);**
- **адгезивные (клейкие) свойства;**
- **гелеобразование;**
- **способность образовывать волокна и пленки;**

- **способность кодировать, хранить и передавать генетическую информацию (нуклеиновые кислоты);**
- **способность превращать химическую энергию в механическую (белки);**
- **высокая каталитическая активность ферментов.**

Полимеры
внутри нас



Эволюция полимерных материалов

до XIX века



Волокна: шерсть, шелк, хлопок, лен, пенька и т.д.

XIX век

эра полимеров

Синтетические полимеры

Искусственные полимеры

XX век

XXI век

Гибридные полимеры, композиты

полимеры вокруг нас



Древесина

Природные полимеры



Нитроцеллюлоза + камфора



Пластики и резина, клеи, краски...



Вулканизация каучука



Кожа



Эволюция упаковочного материала



Рынок. Начало XX-го века



Рынок. Наше время

Задача: сохранить качество товара/продукта

От природного  **К синтетическому**

Упаковка - бумага

Целлофан (вискоза)

Полиэтилен

Биоразлагаемая
пленка



Требования:

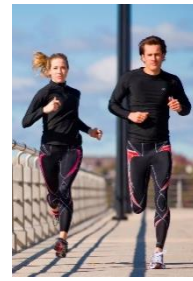
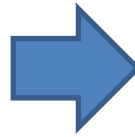
сохранить

*+ влагостойкость,
многоразовое
использование*

*+ инертность,
эластичность,
дешевизна*

*+ экологичность
НО!!!
высокая стоимость*

Эволюция одежды



От природного → К синтетическому

Задача: замена природных материалов

Замена шёлка –
вискоза



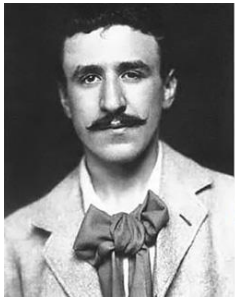
Замена меха и кожи –
ПВХ



Замена шерсти –
ПАН



Задача: создание защитных, дышащих и др. материалов



Водонепроницаемая
одежда

Нейлон

Неопрен

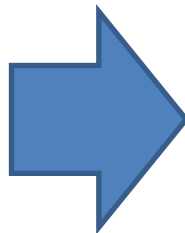
Эволюция бытовой техники

Задача: сделать из более легких материалов, более дешевой, компактной, удобной

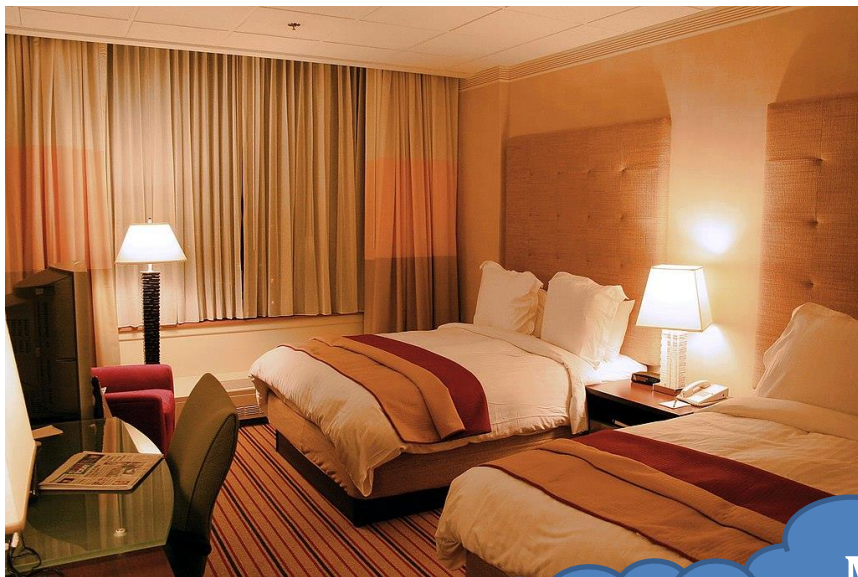
металлы



полимеры



Интерьер



Лаки/краски/
эмали

Натяжные потолки/
декоративные
панели

Мебель

Окна ПВХ

Обои

Ткани/шторы/
напольные

Гигиена / косметика



Полимерные адсорбенты



Основа для
косметических средств





**Космос, авиация,
транспорт**



**Полимеры как
конструкционные
материалы**



Энергетика



Строительство



Полиоксидоний – представитель нового поколения полностью синтетических иммуногенов



Лекарства



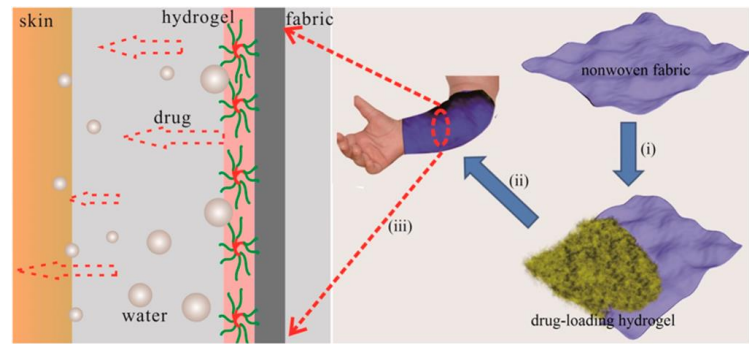
Импланты /регенеративная медицина

**Полимеры и
здоровье
/медицина**

Диагностика



Стоматология



Отверждаемые пломбы



Рациональное
природопользование



Защита
окружающей
среды



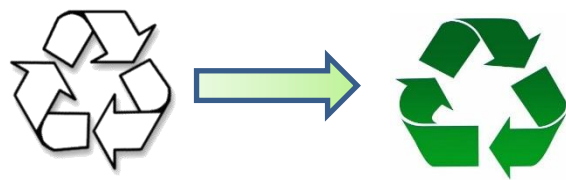
ГИПАН- 1%вес.%
ВПК-402-1%вес.%
 KNO_3 - 5% вес.%
вода- 93 вес.%

Полимеры
и экология

Зеленая
химия

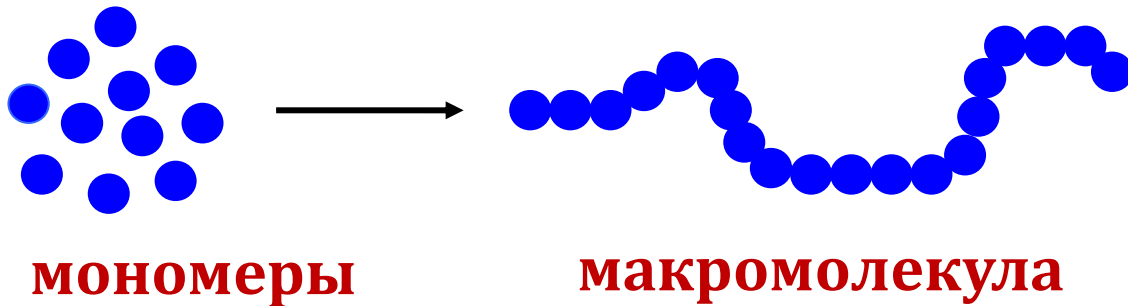


Вторичная
переработка



Каким образом получают полимеры?

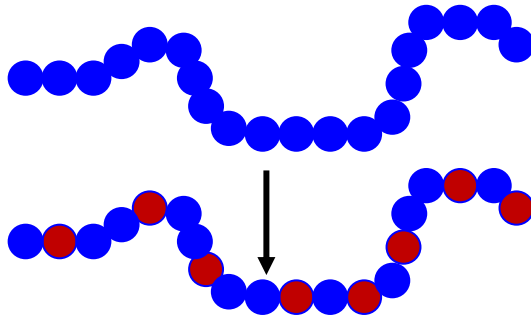
Способ 1: из низкомолекулярных веществ



✓ Полимеризация
✓ Поликонденсация

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

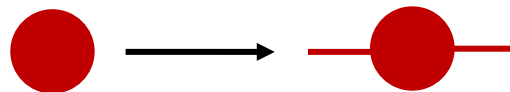
Способ 2: из готового полимера



✓ Химические
превращения полимеров

Какие вещества могут быть мономерами?

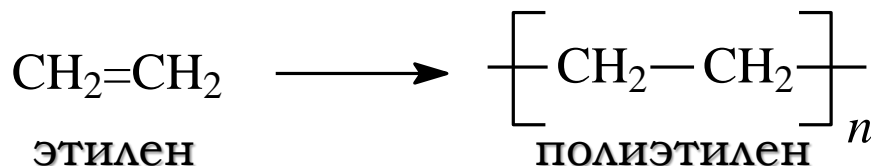
Для того, чтобы образовать полимер, мономер должен быть способен образовать две одинарные связи



1. Вещества с кратной связью

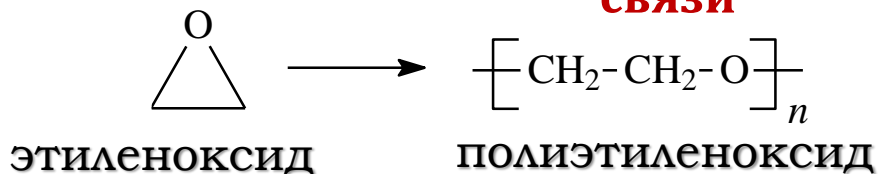
$C=C$, $C\equiv C$, $C=O$, $C\equiv N$, $P=N$

Размыкается кратная связь и образуются две одинарные связи



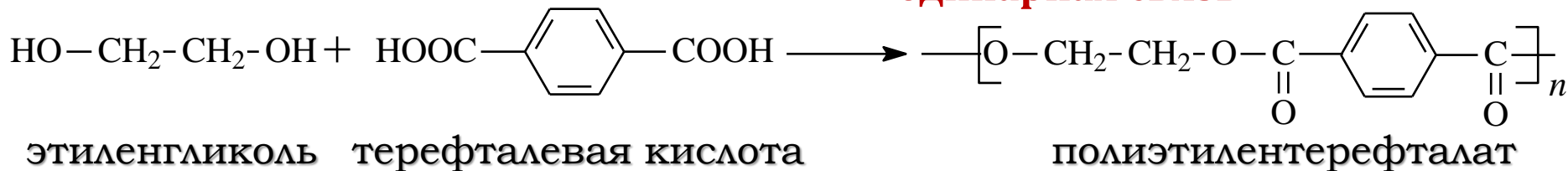
2. Циклические соединения

Раскрывается цикл и высвобождаются две одинарные связи

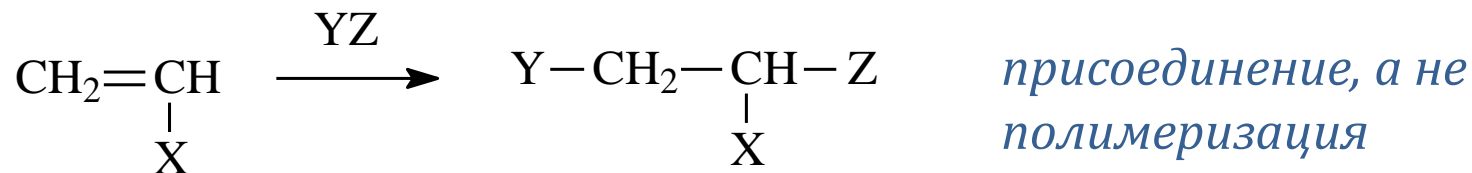


3. Соединения с двумя и более функциональными группами

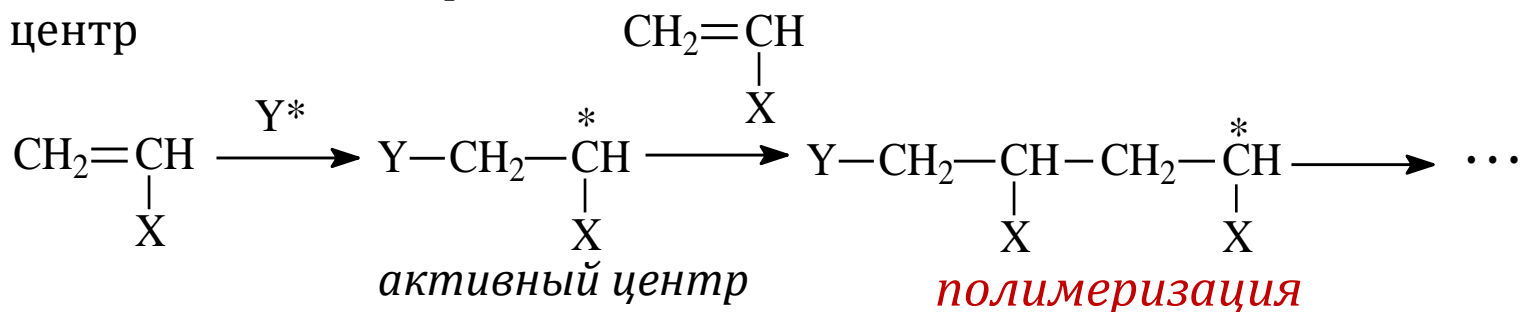
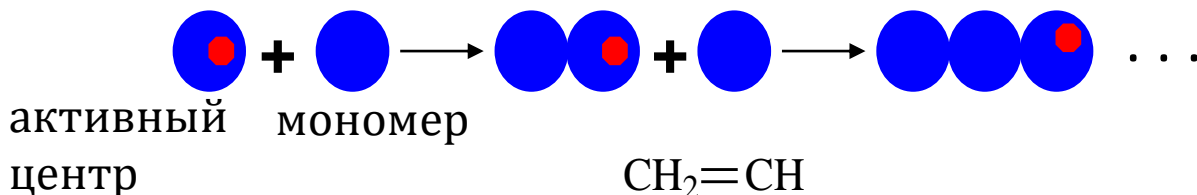
Взаимодействуют 2 группы мономеров и образуется одна одинарная связь



Как получить полимер из мономера с кратной связью?



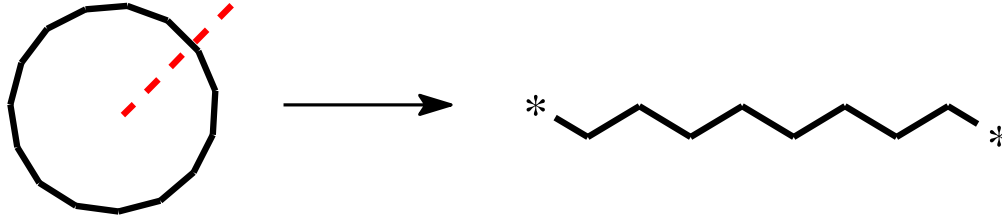
нужна активация мономера!



Y^* - радикал, катион, анион

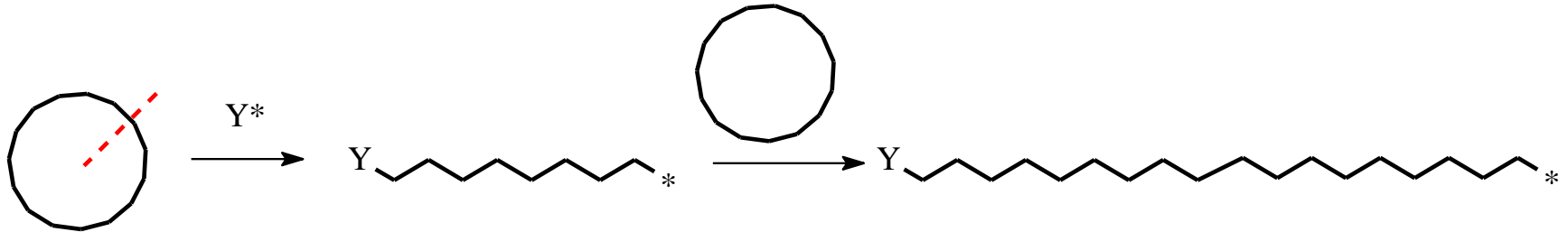
Полимеризация – химический процесс получения полимера из мономеров путем их присоединения к активному центру, находящемуся на макромолекуле, по **цепному механизму**

Как получить полимер из циклического мономера?



нет полимеризации

Чтобы разорвать цикл и дать возможность мономерам соединяться друг с другом нужна активация!



полимеризация

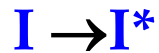
Что общего в этих процессах?

Это цепные реакции:

- состоящие из большой последовательности повторяющихся реакций;
- протекающие только при наличии промежуточных активных частиц, называемых активными центрами;
- включающие обязательные стадии – **инициирование**, **рост** цепи и **обрыв** цепи (иногда еще передачу цепи);
- **активный центр может быть радикалом, катионом или анионом.**

Общая схема полимеризации

1 – Инициирование:



I – молекула инициатора

M – молекула **мономера**

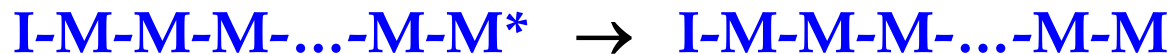
I^* – активированный инициатор

$I-M^*$ – активный центр

2 – Рост цепи:



3 – Обрыв цепи:



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

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

$I-M^\bullet$ РАДИКАЛЬНАЯ

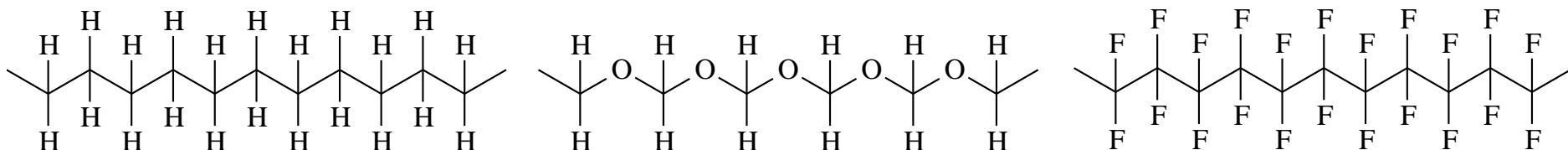
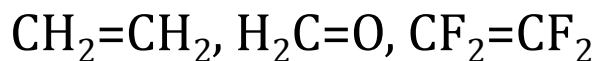
$I-M^+$ КАТИОННАЯ

$I-M^-$ АНИОННАЯ

Как молекулы мономеров могут соединяться друг с другом?

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*

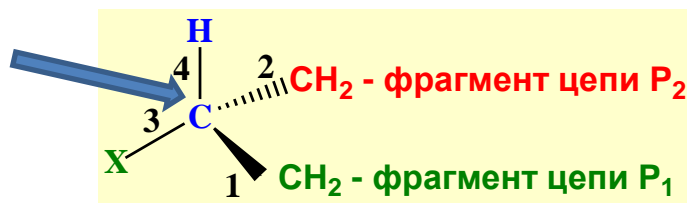
1й вариант – все заместители при атоме углерода одинаковые:



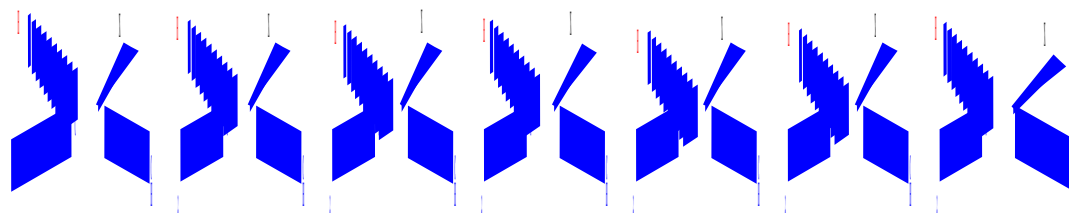
2й вариант – заместители при атоме углерода различаются:



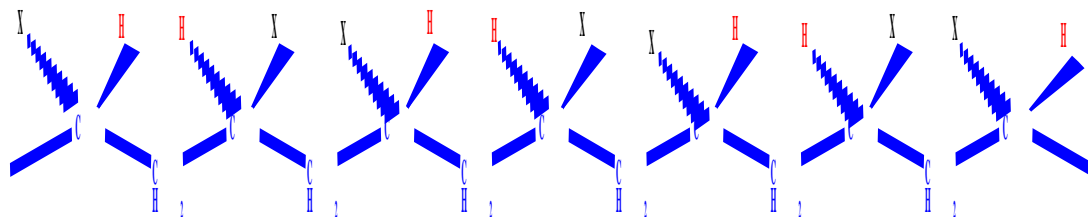
псевдоасимметрический атом



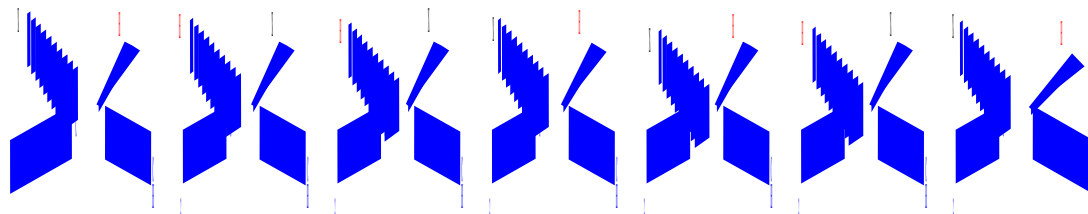
Стереοизомерия



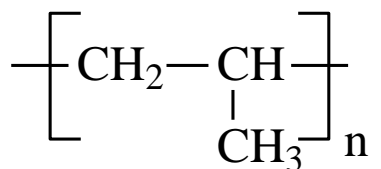
изотактический



синдиотактический



атактический



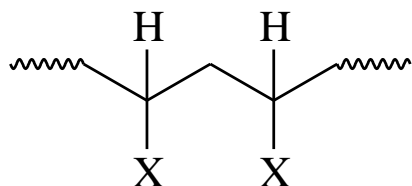
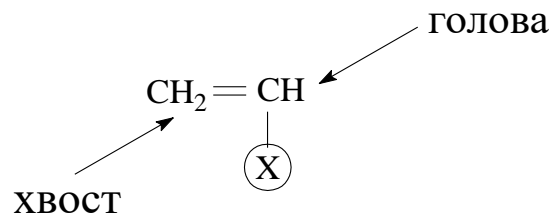
полипропилен
(ПП)

СТЕРЕОИЗОМЕРИЯ и СВОЙСТВА

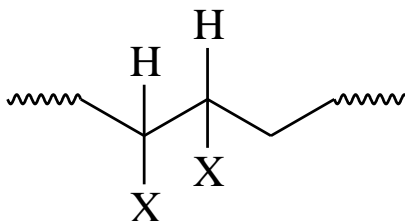
изотактический ПП (размягчается при 160°C);

атактический ПП (при комнатной температуре жидкий).

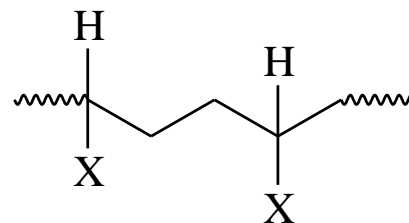
Локальная изомерия



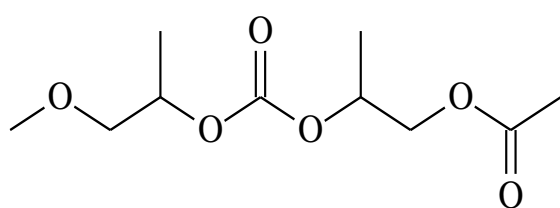
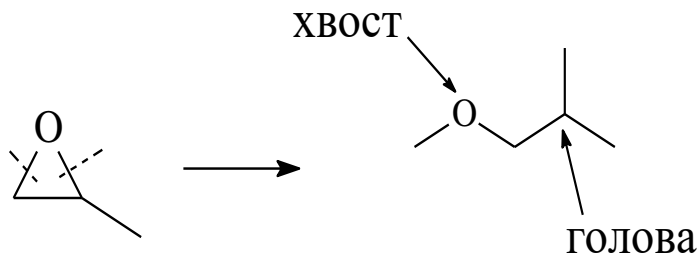
ГОЛОВА - ХВОСТ



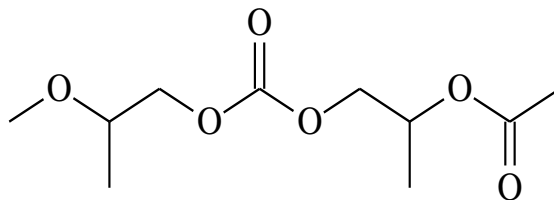
ГОЛОВА - ГОЛОВА



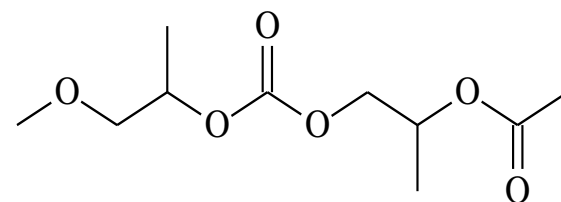
ХВОСТ - ХВОСТ



ГОЛОВА - ГОЛОВА



ХВОСТ - ХВОСТ

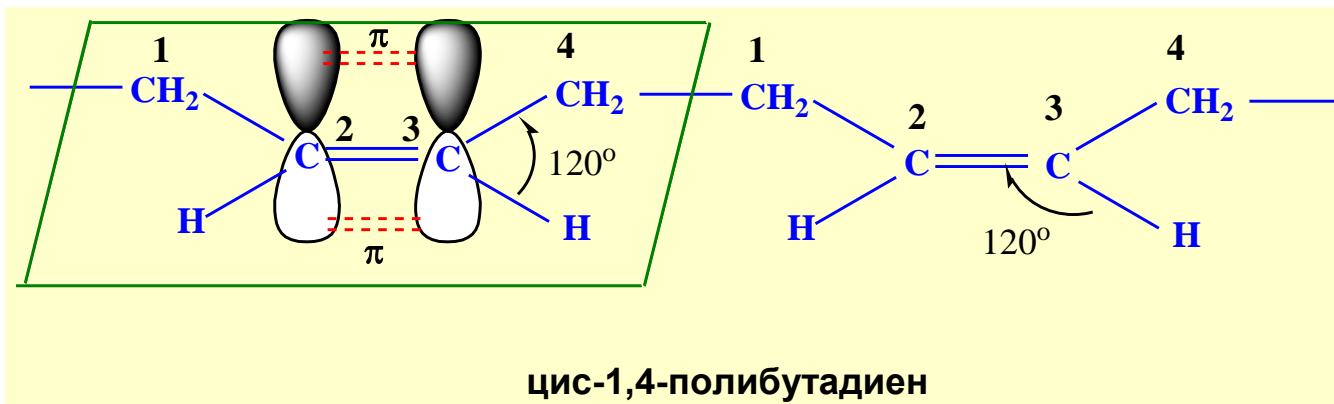


ГОЛОВА - ХВОСТ

3й вариант – в мономере две кратные С=С связи и при полимеризации в основной цепи полимера образуется –С=С– связь

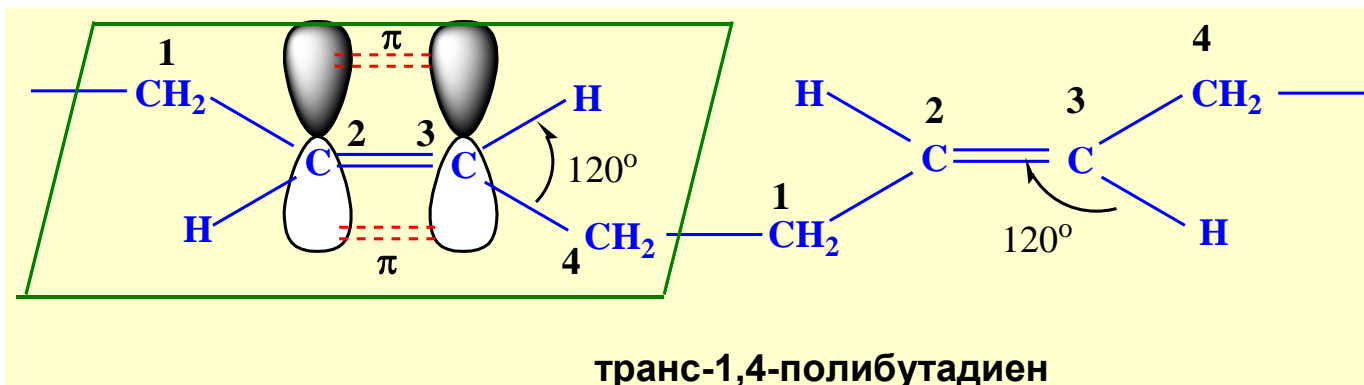


геометрическая изомерия



Мягкий на ощупь и при комнатной температуре легко тянется в руках

КАУЧУК



Твердый на ощупь, при комнатной температуре растягивается только при заметной нагрузке. **ПЛАСТИК**

Конструкционные полимерные материалы

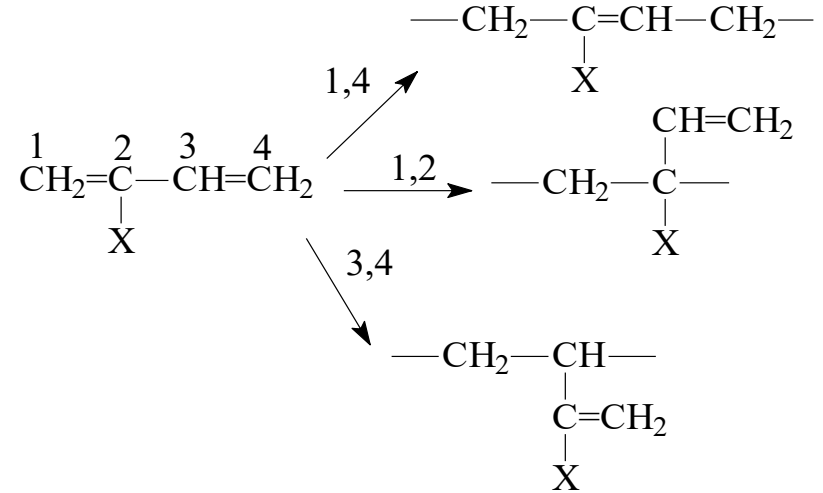
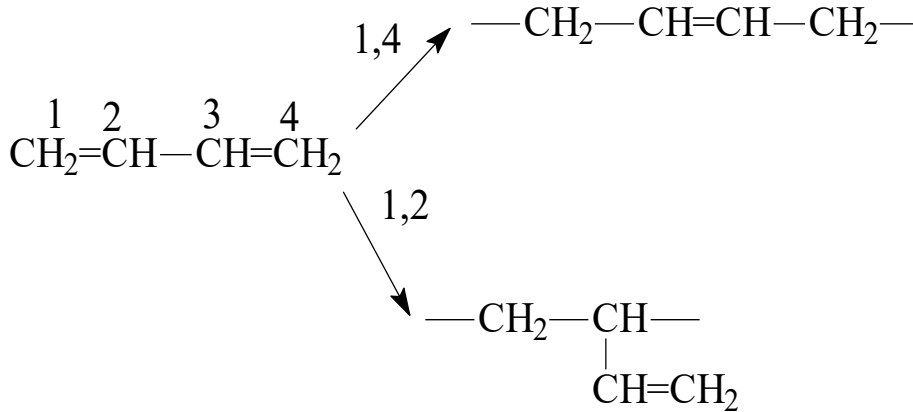
материалы, задача которых противостоять внешней механической нагрузке (силе).

Каучуки – полимеры в аморфном состоянии выше температуры стеклования, способные к большим обратимым деформациям, поглощать и рассеивать механическую энергию, обладают липкостью и ползучестью (линейные).

Пластики – полимеры в аморфном состоянии (*не имеют регулярного строения*) ниже температуры стеклования, или кристаллические полимеры (*регулярного строения*) ниже температуры плавления, способные к большим необратимым пластическим деформациям, обладающие при этом большой жесткостью и прочностью, а также малым удельным весом.

1,4-цис изомер – КАУЧУК

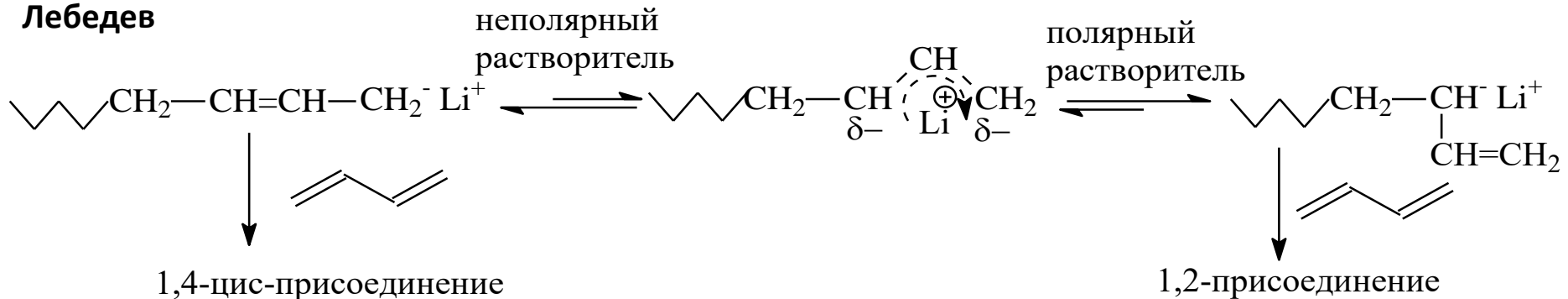
1,2-, 3,4- и 1,4-транс изомеры – пластики



**Сергей Васильевич
Лебедев**

*Как получить 1,4-цис- полимер? Надо отобрать C=C
связь и способ присоединения мономеров!*

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



Альтернатива: катализаторы Циглера-Натта Доля 1,4-цис-присоединения выше!!!



Карл Циглер, 1953
г. синтез линейного
полиэтилена



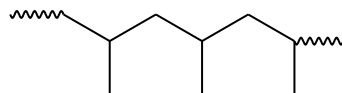
Джулио Натта, 1954 г.
синтез изотактического
полипропилена

Катализаторы Циглера-Натта:

Металлорганические соединения I – III групп ($(C_2H_5)_3Al$, $(C_2H_5)_2AlCl$, C_6H_5MgBr , C_4H_9Li и др.) + *соединения переходных металлов IV – VIII групп* ($TiCl_4$, $TiCl_3$, VCl_4 , $MoCl_4$, $Ti(OC_4H_9)_4$) и др.

Пример: $TiCl_3 + Al(C_2H_5)_3$

1963 – Нобелевская премия за открытие изотактического полипропилена

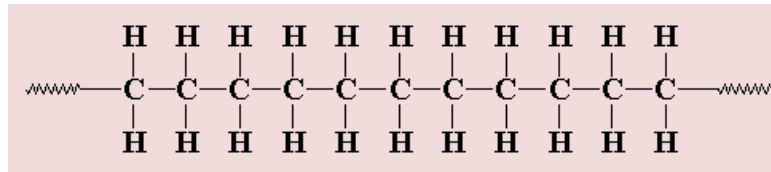


Промышленно производимый **полипропилен** получен на катализаторах Циглера-Натта – регулярный, кристаллический (твердый, прочный).
В радикальной полимеризации получается нерегулярный (аморфный) полипропилен (мягкий, текучий).

Какой бывает полиэтилен?



Полиэтилен
высокой
плотности
(низкого
давления)



Полиэтилен
низкой
плотности
(высокого
давления)

LLDPE

Линейный
полиэтилен
низкой
плотности

MDPE

Линейный
полиэтилен
средней
плотности

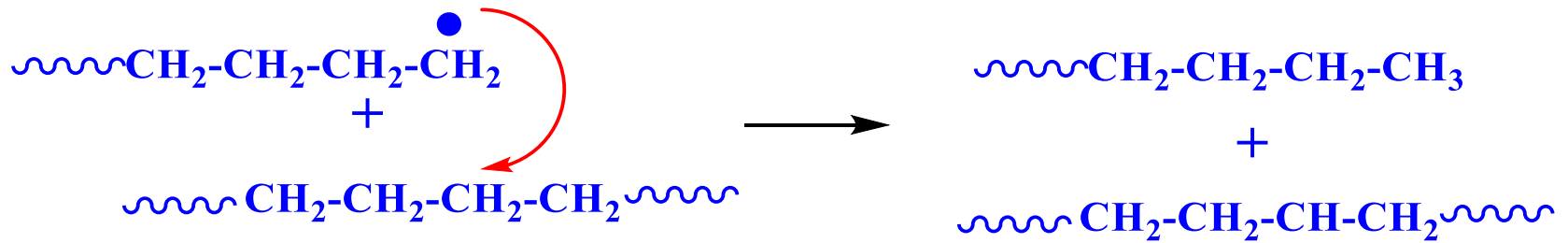
UHMW-PE

Сверхвысокомо-
лекулярный
полиэтилен

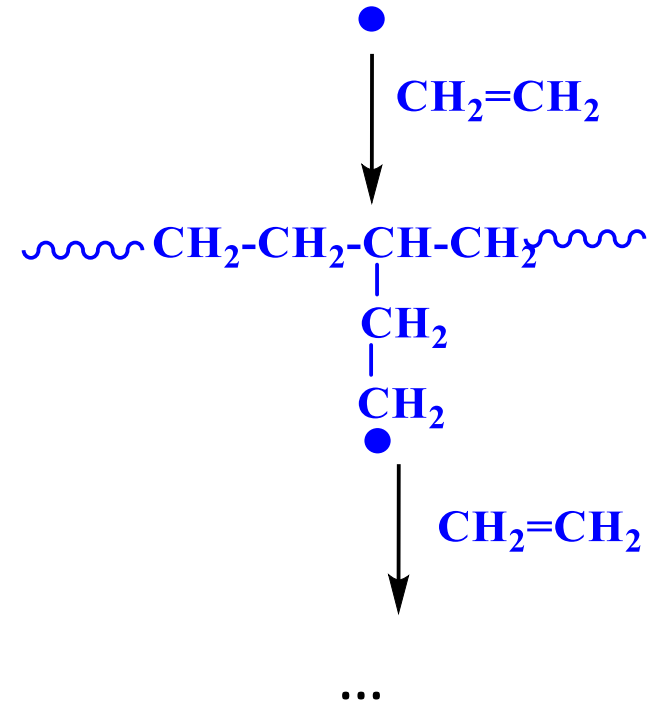
Чем отличаются эти полиэтилены?



Почему полиэтилен разветвляется при синтезе?

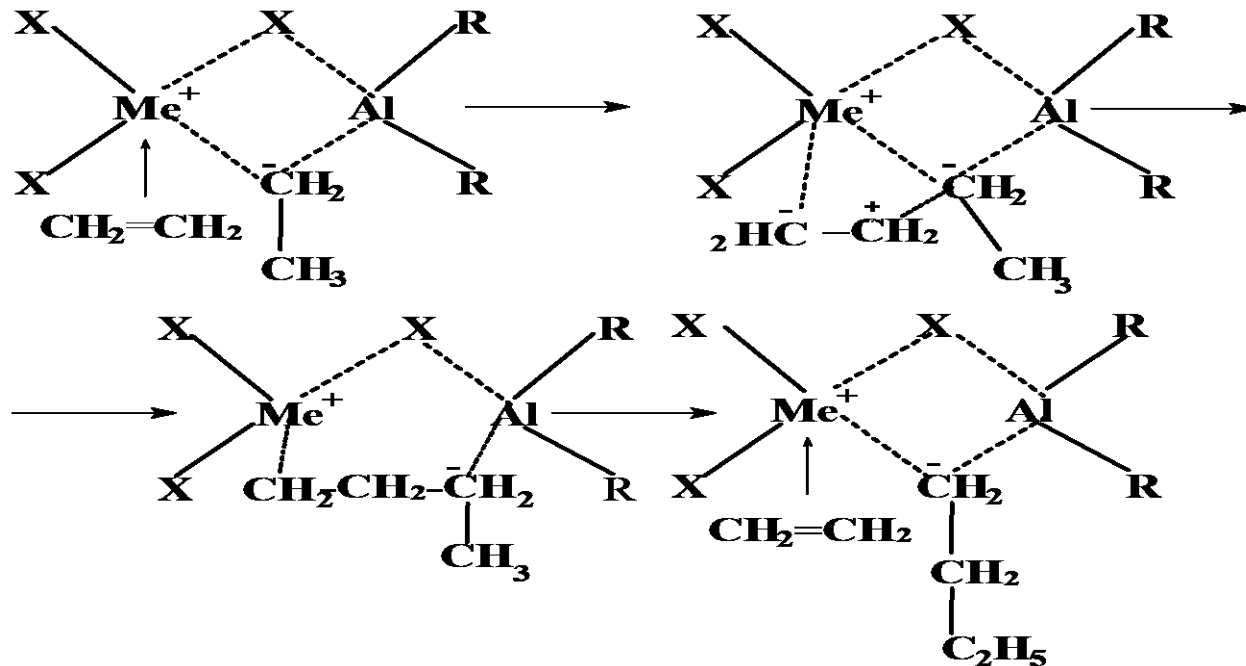


- Этилен образует очень активный первичный радикал, не стабилизированный заместителями.
- Этот радикал стремится перейти в более устойчивую форму – вторичный радикал.
- Поэтому происходит передача активного центра на другую макромолекулу и образование более устойчивого вторичного радикала.
- Образующийся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



Как запретить полиэтилену разветвляться?

Надо использовать **КООРДИНАЦИОННО-ИОННУЮ ПОЛИМЕРИЗАЦИЮ** на катализаторах Циглера-Натта.



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

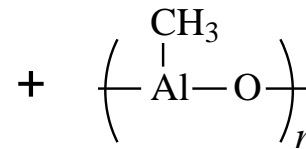
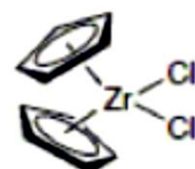
Возникновение π -комплекса приводит к ослаблению мостичной связи $\text{Me} \cdots \text{R}$, что облегчает внедрение мономера в «корень» растущей полимерной цепи.

Передача цепи на полимер практически не происходит – полиэтилен ЛИНЕЙНЫЙ

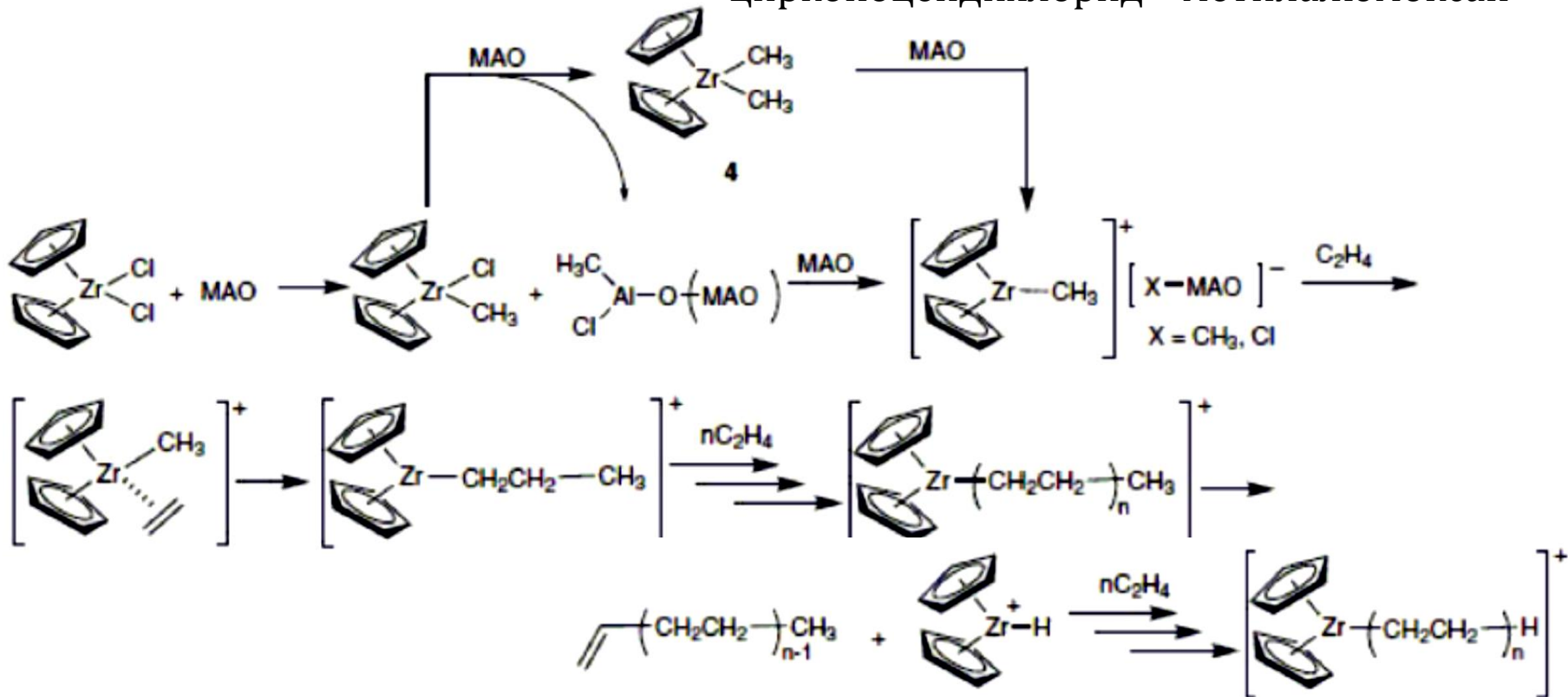
Как сделать разветвления в полиэтилене контролируемы?

Надо использовать **СОПОЛИМЕРИЗАЦИЮ** этилена с высшими α -олефинами – линейный полиэтилен низкой плотности, полиэтилен средней плотности.

металлоценовый катализ

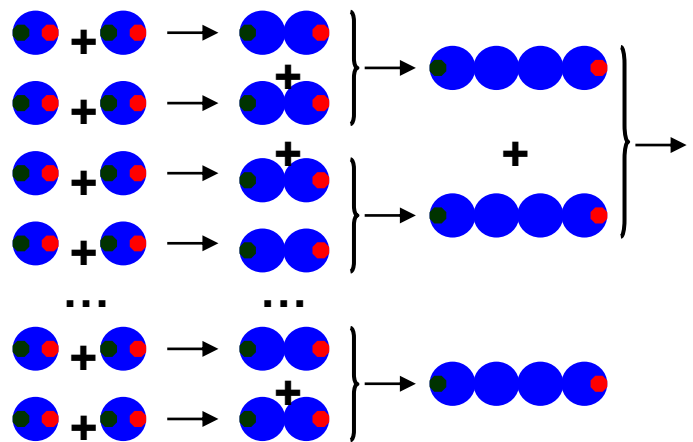


цирконоцендихлорид метилалюмоксан



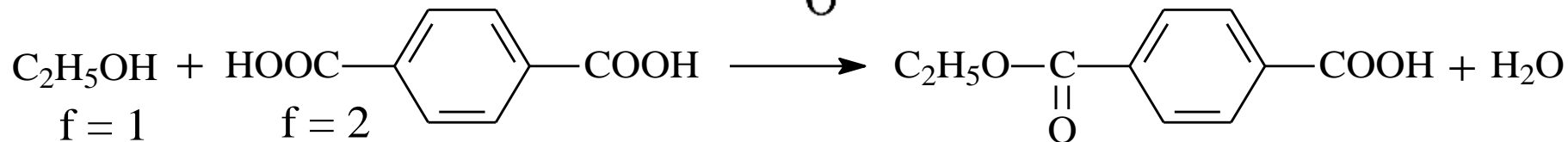
ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ химический процесс получения полимеров

в результате взаимодействия функциональных групп многофункциональных соединений по **ступенчатому механизму**

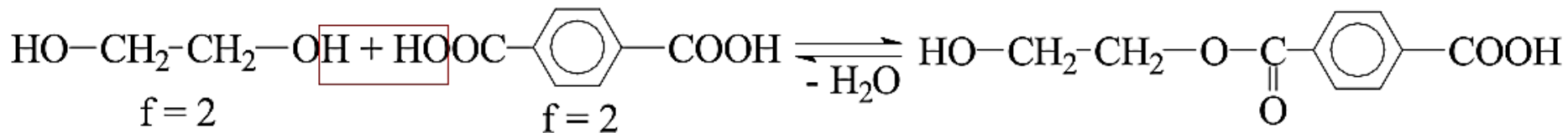


Каким должен быть мономер?

поликонденсации нет:



поликонденсация идет:

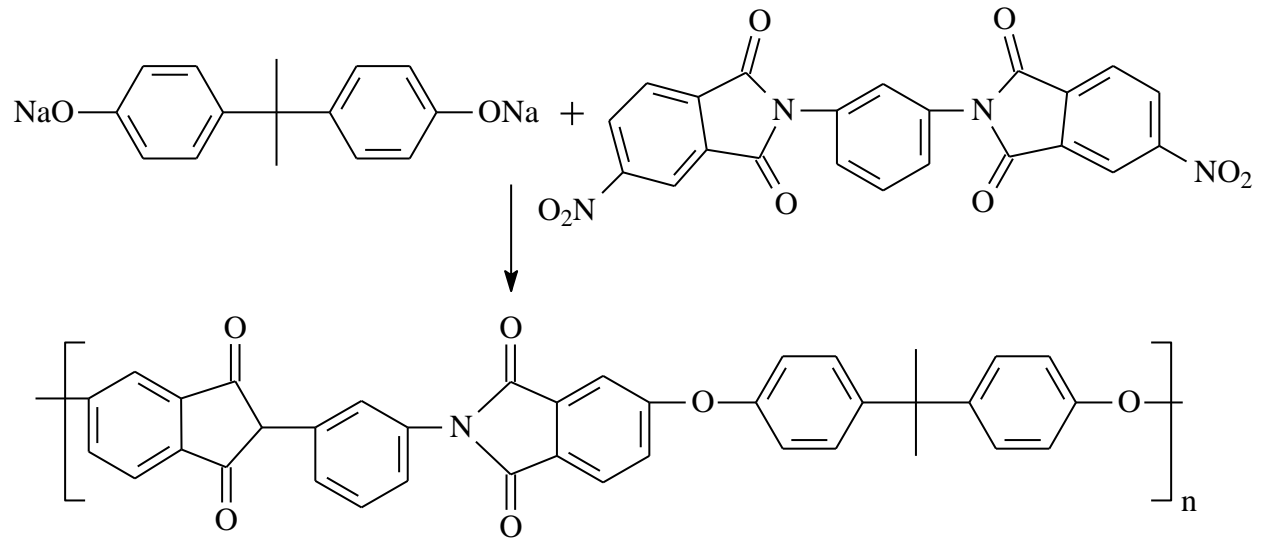


Большая часть конденсационных полимеров - ПЛАСТИКИ

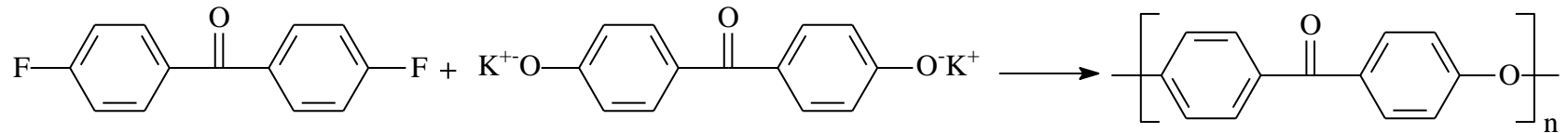
Какое строение должны иметь такие пластики?



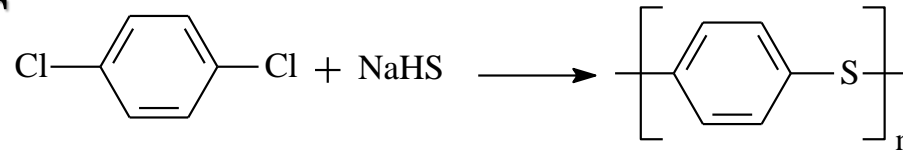
Полиэфиримид



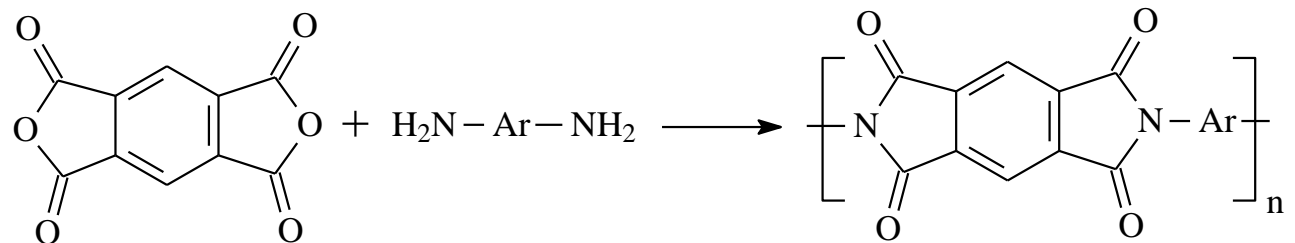
Полиэфиркетон

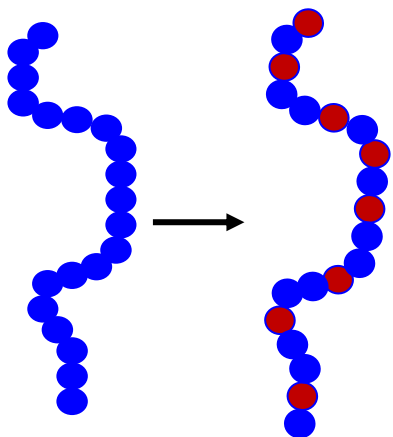


Полифениленсульфид



Полиарилимиды





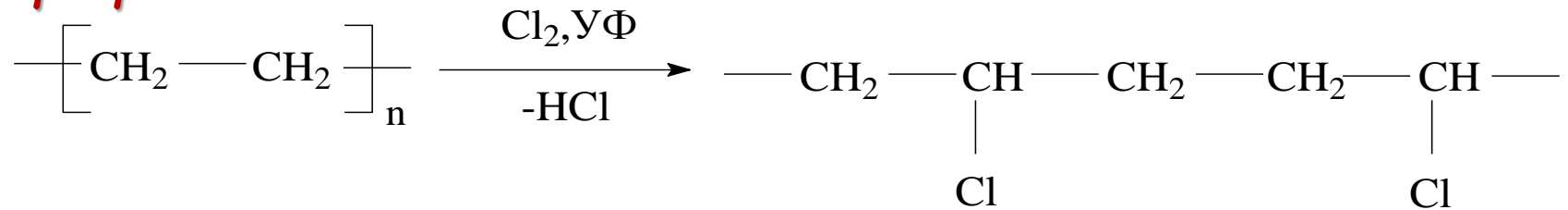
Зачем нужны химические превращения полимеров?

Для изменения свойств полимера:

- 1) изменение растворимости полимера (приобретает или теряет способность растворяться);
- 2) повышение смачиваемости (смачиваемость – это частичное или полное растекание капли жидкости по твердой поверхности);
- 3) повышение адгезии (прилипание, соединение двух соприкасающихся поверхностей);
- 4) уменьшение горючести;
- 5) уменьшение молекулярной массы для облегчения переработки

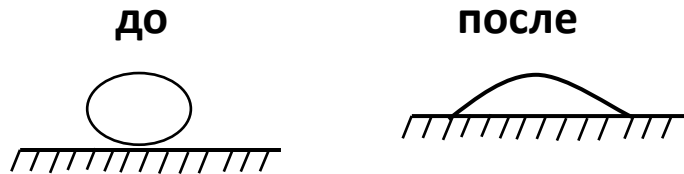
Для получения полимера, которого НЕЛЬЗЯ получить синтезом из мономера

Пример: изменение свойств полиэтилена при хлорировании



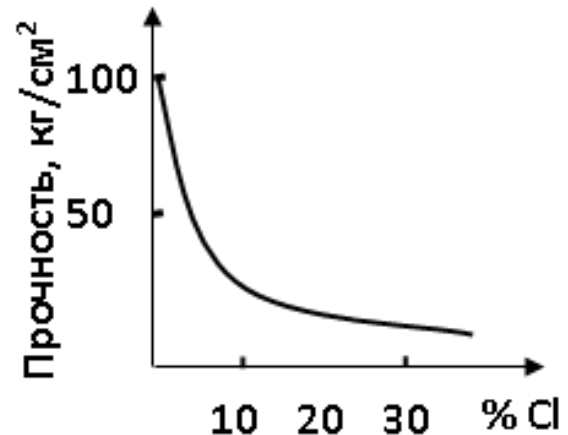
Результат. Введение полярного заместителя:

- 1) придает адгезионные свойства полиэтилену (липкость к поверхности)
- 2) повышает смачиваемость поверхности (капля растекается)

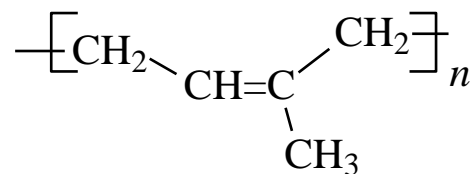


- 3) нарушает регулярность строения цепи и приводит к изменению механических свойств

% Cl	T, °C размягчения
0	~ 90
8	~ 70
28	~ 20
40	~ 10



Вулканизация каучука



1,4-цис-полиизопрен
натуральный каучук

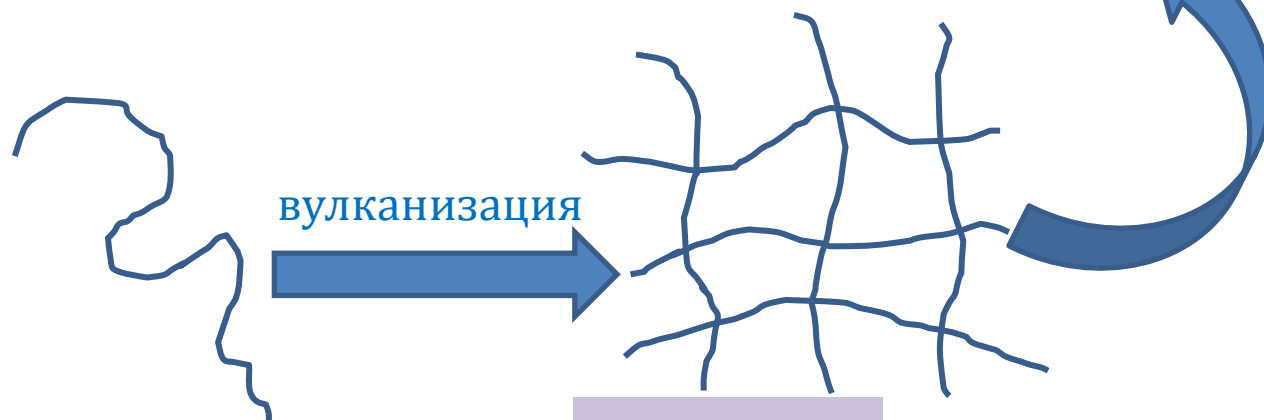


Линейный каучук характеризуется высокой эластичностью и текучестью; теряет форму при эксплуатации – плохие технологические свойства.

Из какого каучука сделаны шины?



вулканизованный каучук



эластичность

упругость

нет текучести

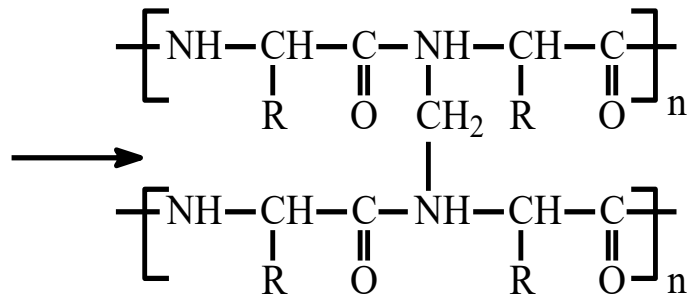
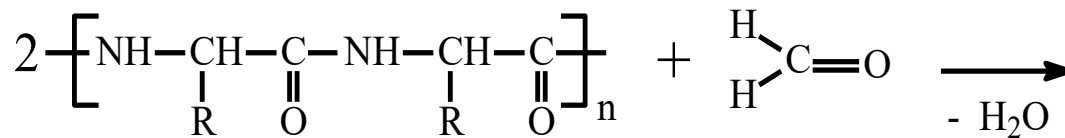
эластичность + текучесть

Сшивка полимеров. Дубление белков (кожа и мех)

Один из основных процессов при производстве кожи и меха, при котором между белком дермы (слой кожи) или волоса и молекулами сшивателя (дубящего вещества) образуются химические связи.

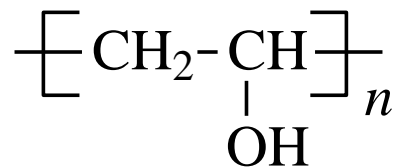
Свойства материала меняются:

- ✓ усадка при высушивании уменьшается,
- ✓ пористость увеличивается,
- ✓ прочность растет,
- ✓ набухание в воде падает,
- ✓ устойчивость к реагентам растет.

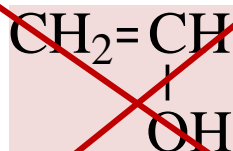


В качестве дубильных веществ используют разные соединения, включая соли металлов или жирные кислоты, но наиболее распространенные дубильные вещества – формальдегид и диальдегиды.

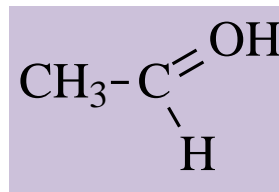
Пример: синтез полимеров, которые нельзя получить из мономеров



поливиниловый
спирт



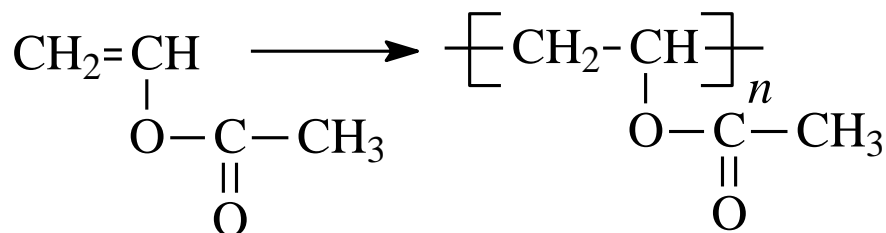
?



виниловый спирт



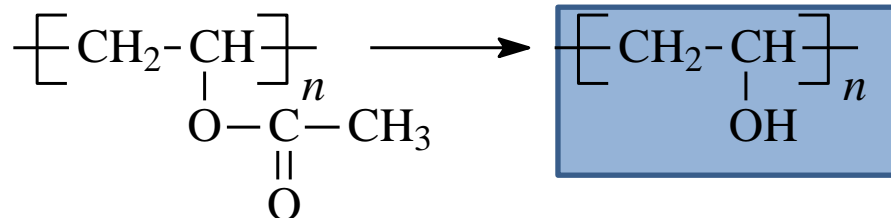
Решение: модификация известного полимера



винилацетат

поливинилацетат

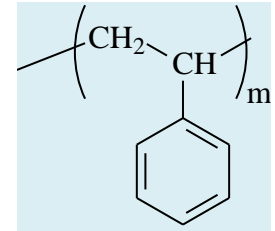
гидролиз



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.

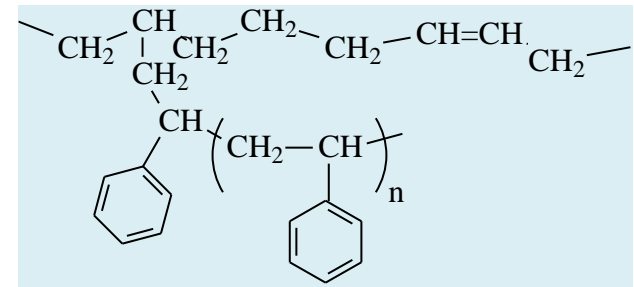
Решение 1. Пластификация – добавка низкомолекулярного вещества, понижающего температуру хрупкости.

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.



От чего зависят свойства полимеров и области их применения?

Химический
состав

Конфигурация
цепи

Геометрия
(топология) цепи

- ✓ Биоразлагаемые или нет?
- ✓ Пластики (твердые) или каучуки (мягкие)?
- ✓ Способны течь или нет?
- ✓ Водорастворимые или нет?
- ✓ Электропроводящие или нет?
- ✓ Способны образовывать пленки или нет?...

Что умеет химия полимеров?

- Получать полимеры с нужными свойствами, выбирая правильным образом мономеры и методы синтеза.
- Из полимера одного и того же химического состава можно получить продукты с разными свойствами.
- Разные свойства можно получить химически:
 - а) изменяя конфигурацию и/или геометрию цепи на стадии синтеза (полиэтилен, полиизопрен);
 - б) вводя добавки в готовый полимер, когда приводят к образованию «сшивок» между макромолекулами (вулканизация каучукув);
 - в) химически, изменяя природу функциональных групп готового полимера (хлорирование полиэтилена).