

МИНОБРНАУКИ РОССИИ  
**Нижекамский химико-технологический институт (филиал)**  
Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения  
высшего профессионального образования  
«Казанский национальный исследовательский технологический университет»

**ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ**

**МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ  
ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ**

**Нижекамск  
2014**

**УДК 66.095.26**  
**Б 81**

Печатаются по решению редакционно - издательского совета Нижнекамского химико - технологического института (филиала) ФГБОУ ВПО «КНИТУ».

**Рецензенты:**

**Сафиуллина Т.Р.**, кандидат химических наук, доцент;  
**Ахметова Т.И.**, кандидат химических наук.

**Бондырева, Е.Ю.**

**Б 81** Полимеризация : методические указания для самостоятельной работы / Е.Ю. Бондырева, С.В. Вдовина, Г.С. Кутузова. – Нижнекамск : Нижнекамский химико - технологический институт (филиал) ФГБОУ ВПО «КНИТУ», 2014. – 35 с.

Включают теоретическую часть, в которой даны общие сведения о полимерах и процессах полимеризации, вопросы предлабораторного контроля, варианты заданий по полимеризации органических соединений и практическую часть, содержащую методику выполнения лабораторного практикума.

Предназначены для самостоятельной работы студентов всех форм обучения направлений подготовки 18.03.01 «Химическая технология» (профили «Химическая технология органических веществ», «Технология и переработка полимеров»), 18.03.02 «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии» (профили «Охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов», «Машины и аппараты химических производств»).

Подготовлены на кафедре химии Нижнекамского химико-технологического института (филиала) ФГБОУ ВПО «КНИТУ».

**УДК 66.095.26**

© Бондырева Е.Ю., Вдовина С.В., Кутузова Г.С., 2014  
© Нижнекамский химико-технологический  
институт (филиал) ФГБОУ ВПО «КНИТУ», 2014

## Введение

В современном мире практически нет человека, который бы не имел хоть какого-то представления о полимерах. Полимеры идут по жизни вместе с человеком, делая его жизнь все более удобной и комфортной. Полимеры окружают нас буквально со всех сторон: из них состоят пакеты в супермаркетах и одноразовая посуда, корпуса телефонов и другой бытовой техники, автомобильные шины и оконные рамы. Это важнейший материал, из которого сделаны постоянно используемые нами предметы. С другой стороны, полимеры являются естественными компонентами всех живых организмов (белки, ДНК, РНК и т.д.), в том числе и человека.

Значение полимеров в жизни современного общества огромно, и теперь не нужно никого убеждать в том, что рост производства и потребления полимеров - одно из генеральных направлений развития народного хозяйства. Трудно назвать какую-либо отрасль промышленности и транспорта, культуры и быта, сельского хозяйства и медицины, оборонной или космической техники, где можно было бы обходиться без полимеров, которые здесь выступают уже не в качестве заменителей таких традиционных природных материалов, как металлы, силикаты, натуральные волокна или древесина, а как совершенно новые материалы с неизвестными ранее свойствами. В последнее время по темпам рост производства полимерных материалов технического применения значительно опережает рост производства аналогичных материалов из натурального сырья. Высока также экономическая эффективность их производства и применения.

В представленных методических указаниях даны классификации полимеров и процессов полимеризации, подробно разобраны механизмы радикальной и ионной полимеризации, а также в общем виде — кинетика и термодинамика полимеризации, предложены задания и вопросы контроля, методика выполнения опытов лабораторной работы по теме «Полимеризация метилового эфира метакриловой кислоты».

Проработав тему «Полимеризация» и выполнив данные методические указания, студент должен уметь:

- писать уравнения реакций полимеризации и сополимеризации;
- предсказывать механизмы реакций полимеризации;
- предлагать схемы образования возможных реакционноспособных полимеров на основе активированных соединений;
- выбирать способы возможной активации полимеров;
- рассчитывать термодинамические и кинетические характеристики конкретных полимеризационных процессов;
- использовать справочную литературу и учебные пособия по предмету.

# Теоретическая часть

## 1 Историческая справка

Термин "полимерия" был введён в науку И. Берцелиусом в 1833 г для обозначения особого вида изомерии, при которой вещества (полимеры), имеющие одинаковый состав, обладают различной молекулярной массой, например этилен и бутилен, кислород и озон. Таким образом, содержание термина не соответствовало современным представлениям о полимерах. "Истинные" синтетические полимеры к тому времени ещё не были известны.

Ряд полимеров был, по-видимому, получен ещё в первой половине 19 в. Однако химики тогда обычно пытались подавить полимеризацию и поликонденсацию, которые вели к "осмолению" продуктов основной химической реакции, то есть, собственно, к образованию полимера (до сих пор полимеры часто называли "смолами"). Первые упоминания о синтетических полимерах относятся к 1838 г (поливинилиденхлорид) и 1839 г (полистирол).

Химия полимеров возникла в связи с созданием А.М. Бутлеровым теории химического строения (начало 60-х гг. 19 в.). А.М. Бутлеров изучал связь между строением и относительной устойчивостью молекул, проявляющейся в реакциях полимеризации. Дальнейшее своё развитие (до конца 20-х гг. 20 в.) наука о полимерах получила главным образом благодаря интенсивным поискам способов синтеза каучука, в которых участвовали крупнейшие учёные многих стран (Г. Бушарда, У. Гилден, нем. учёный К. Гарриес, И.Л. Кондаков, С.В. Лебедев и др.). В 30-х гг. было доказано существование свободнорадикального (Г. Штаудингер и др.) и ионного (американский учёный Ф. Уитмор и др.) механизмов полимеризации. Большую роль в развитии представлений о поликонденсации сыграли работы У. Карозерса.

С начала 20-х гг. 20 в. развиваются также теоретические представления о строении полимеров. Вначале предполагалось, что такие биополимеры, как целлюлоза, крахмал, каучук, белки, а также некоторые синтетические полимеры, сходные с ними по свойствам (например, полиизопрен), состоят из малых молекул, обладающих необычной способностью ассоциировать в растворе в комплексы коллоидной природы благодаря нековалентным связям (теория "малых блоков"). Автором принципиально нового представления о полимерах как о веществах, состоящих из макромолекул, частиц необычайно большой молекулярной массы, был Г. Штаудингер. Победа идей этого учёного (к началу 40-х гг. 20 в.) заставила рассматривать полимеры как качественно новый объект исследования химии и физики.

## 2 Наука о полимерах

Наука о полимерах стала развиваться как самостоятельная область знания к началу Второй мировой войны и сформировалась как единое целое в 50-х гг. XX столетия, когда была осознана роль полимеров в развитии технического прогресса и жизнедеятельности биологических объектов. Она тесно связана с физикой, физической, коллоидной и органической химией и может рассматриваться как одна из базовых

основ современной молекулярной биологии, объектами изучения которой являются биополимеры.

Таким образом, **полимеризация** (др.-греч. *πολυμερής* — состоящий из многих частей) — процесс образования высокомолекулярного вещества (полимера) путём многократного присоединения молекул низкомолекулярного вещества (мономера, олигомера) к активным центрам в растущей молекуле полимера.

**Мономер** — вещество, состоящее из молекул, каждая из которых может образовывать одно или несколько основных звеньев цепи полимера. Для возможности участия мономеров в реакциях роста необходимо, чтобы их молекулы содержали либо кратные связи ( $C=C$ ,  $C\equiv C$ ,  $C=O$ ,  $C\equiv N$  и др.), либо циклы, раскрывающиеся при росте полимерных цепей.

**Полимер** — вещество, состоящее из молекул, характеризующееся многократным повторением одного или более типов атомов или групп атомов (составных звеньев), соединённых между собой в количестве, достаточном для проявления комплекса свойств, который остается практически неизменным при добавлении или удалении одного или нескольких составных звеньев.

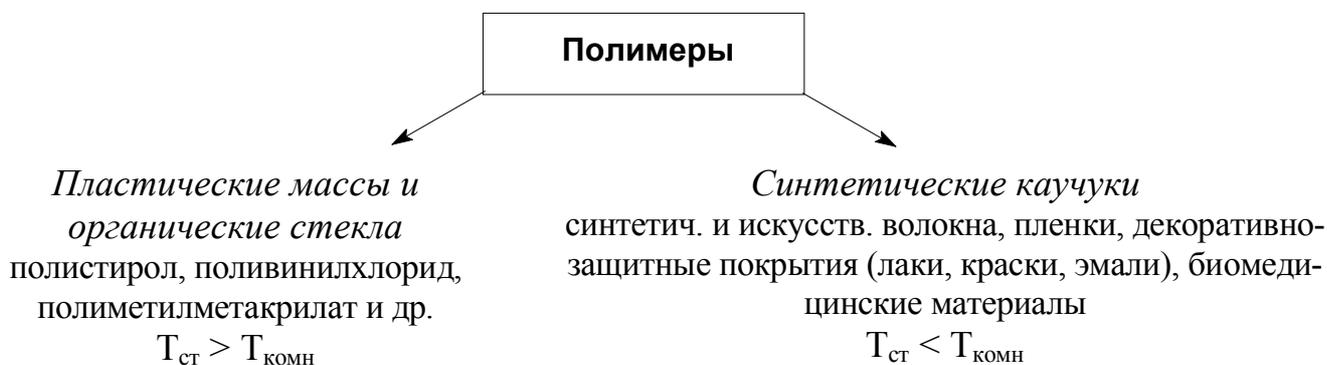
### 3 Классификация полимеров

Существует несколько основных классификаций полимеров, рассмотрим их более подробно.

#### — Классификация по происхождению



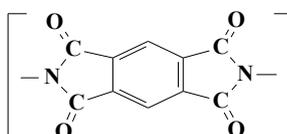
#### — Классификация по областям применения



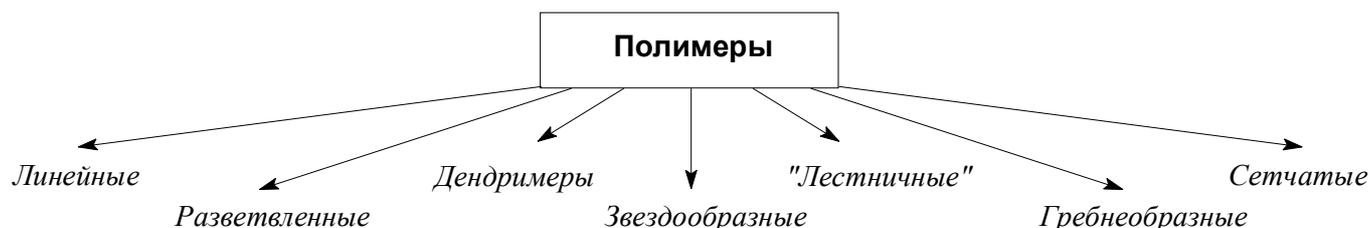
где  $T_{ст}$  — температура стеклования,  $T_{комн}$  — комнатная температура.

## — Химическая классификация

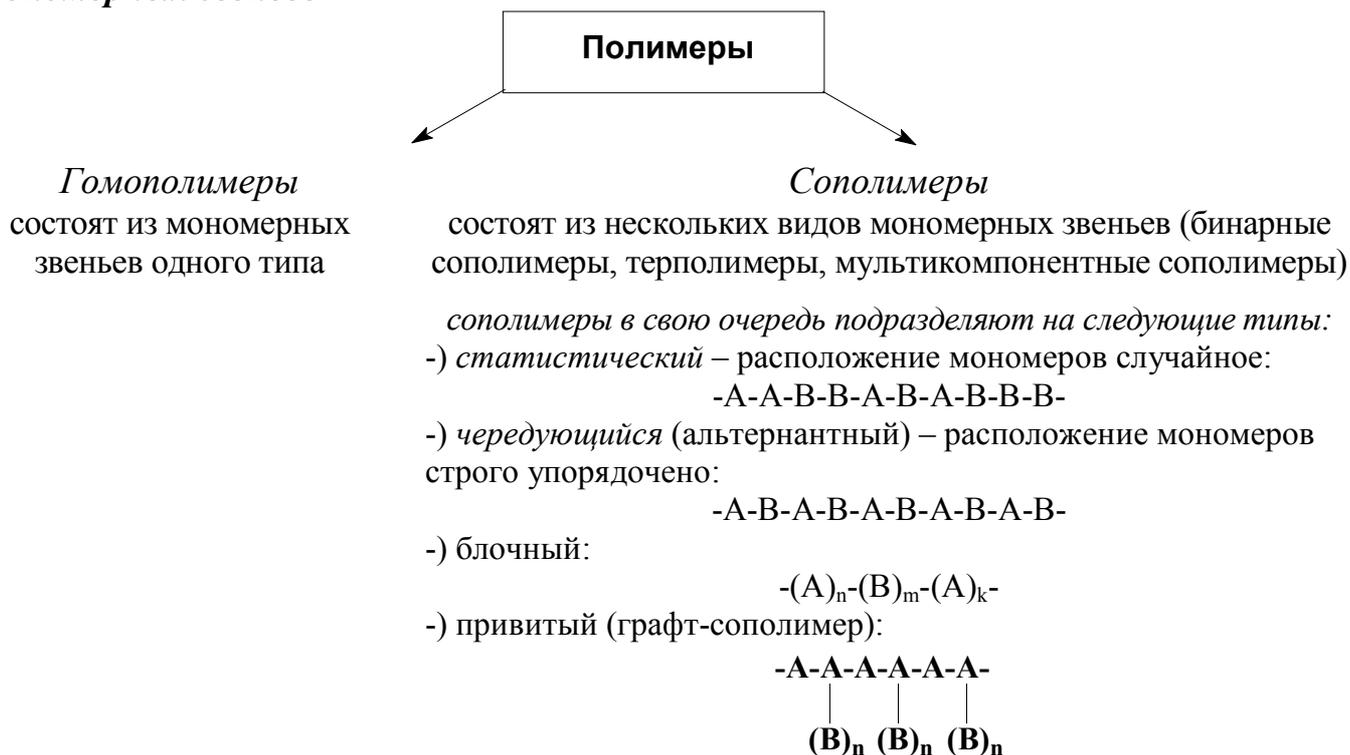
Классификация осуществляется по типу атомов, входящих в цепь:

<b>П О Л И М Е Р Ы</b>	<b>Органические</b> в состав входят органогенные элементы – C, N, O, P, S; подразделяют на: <b>- гомоцепные или карбоцепные</b> (в основной цепи содержатся только атомы C)
	<b>Алифатические предельные</b> $[-CH_2-CH_2-]_n$ $[-CH_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-]_n$ $[-CH_2-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-]_n$ полиэтилен      полипропилен      поливиниловый спирт $[-CH_2-\underset{\text{OC(O)CH}_3}{\text{CH}}-]_n$ $[-CH_2-\underset{\text{O=C-O-CH}_3}{\text{CH}}-]_n$ $[-CH_2-\underset{\text{C}\equiv\text{N}}{\text{CH}}-]_n$ $[-CH_2-\text{CHCl}-]_n$ поливинилацетат      полиметилакрилат      полиакрилонитрил      поливинилхлорид
	<b>Алифатические непредельные</b> <b>Ароматические</b> $[-CH_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{C}=\text{CH}}-\text{CH}_2-]_n$ $[-CH_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-]_n$ $[-CH_2-\underset{\text{Cl}}{\text{C}=\text{CH}}-\text{CH}_2-]_n$ $[-\text{C}_6\text{H}_4-]_n$ полиизопрен      полибутадиен      полихлоропрен      полифенил
	<b>- гетероцепные</b> (в состав основной цепи входят другие атомы). К этому классу полимеров относятся биополимеры.
	<b>Кислородсодержащие</b> $[-CH_2-O-]_n$ $[-CH_2-CH_2-O-]_n$ $[-CH_2-CH_2-O-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{C}_6\text{H}_4-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-O-]_n$ полиметиленоксид      полиэтиленоксид      полиэтилентерефталат
	<b>Азотсодержащие</b>  $[-(CH_2)_x-\text{NH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-(CH_2)_y-]_n$ $[-(CH_2)_x-\text{NH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}-]_n$ $[-\text{NH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-O-R-]_n$ полиимиды      полиамиды      полимочевины      полиуретаны
	<b>Серосодержащие</b> $\sim R-S_x \sim$ где x=1,2,4 $\sim R-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{S}}-\sim$ полисульфиды (тиоколы)      полисульфоны
	<b>Элементоорганические</b> в составе основной цепи наряду с атомами C находятся атомы Si, Al, Ti, Ge, B полиорганосилоксаны      полиорганосилазаны      полиборорганосилоксаны      полиорганофосфазены      поликарбосиланы $\sim \underset{\text{R}}{\text{Si}}-\text{O}-\underset{\text{R}}{\text{Si}} \sim$ $\sim \underset{\text{R}}{\text{Si}}-\underset{\text{R}}{\text{N}}-\underset{\text{H}}{\text{Si}} \sim$ $\sim \text{O}-\underset{\text{R}}{\text{Si}}-\text{O}-\text{B}-\text{O}-\underset{\text{R}}{\text{Si}} \sim$ $\sim \text{P}=\text{N}-\underset{\text{R}}{\text{P}} \sim$ $\sim \underset{\text{R}}{\text{Si}}-\text{C}-\underset{\text{R}}{\text{Si}} \sim$
	<b>Неорганические</b> в основной цепи не содержатся атомы C $\sim \text{SiH}_2-\text{SiH}_2 \sim$ $\sim \text{GeH}_2-\text{GeH}_2 \sim$ $\sim \text{S}-\text{S} \sim$ $\left[ \begin{array}{c} \text{X} \quad \text{X} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{R} \quad \text{Me} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Y} \quad \text{Y} \end{array} \right]_n$ где X = O, N, S; R = алкил, арил полисилилин      полигерман      полисера      хелатные (внутрикомплексные)

— **Классификация по топологии (геометрии скелета макромолекул)**



— **Классификация по наличию в макромолекуле одного или нескольких типов мономерных звеньев**

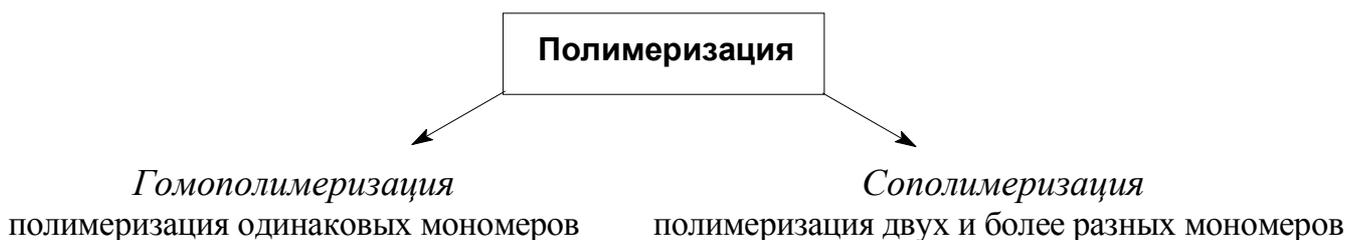


Классифицируют не только полимеры, но также и сами процессы полимеризации.

**4 Классификация процессов полимеризации**

В основу классификации полимеризации могут быть положены различные признаки:

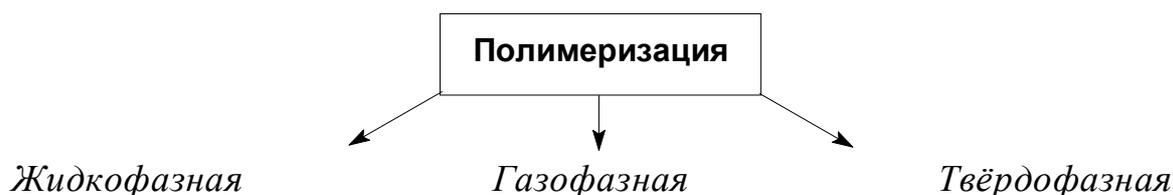
— **Число типов молекул мономеров**



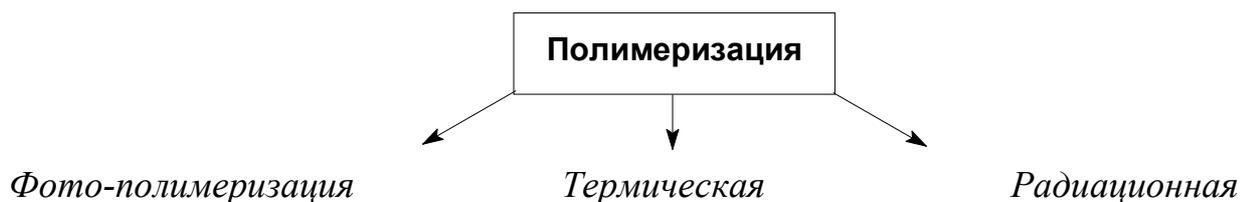
— *Природа активного центра и механизм процесса*



— *Фазовое состояние мономеров*



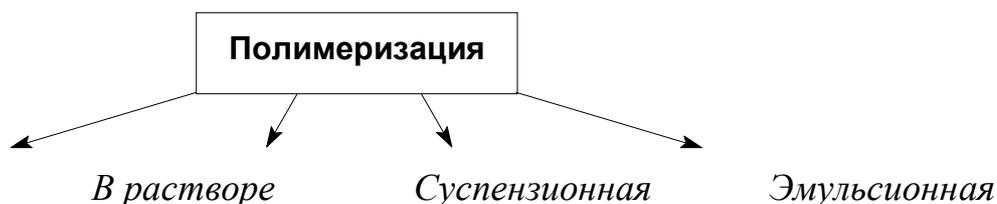
— *Способ инициирования*



— *Структура области, в которой сосредоточены активные центры*



— *Способ проведения полимеризации*



Данный вид классификации, а именно характеристические особенности способов проведения полимеризации, более подробно рассмотрен на стр. 9 (табл. 1).

**Таблица 1 - Особенности способов проведения полимеризации**

Характеристики проведения полимеризации	Способ проведения полимеризации			
	<i>Полимеризация в массе</i>	<i>Полимеризация в растворе</i>	<i>Суспензионная полимеризация</i>	<i>Эмульсионная полимеризация</i>
<b>Тип системы</b>	Гомогенная система. В случаях, когда полимер не растворим в своем мономере, полимер выпадает в осадок, система становится гетерогенной	Гомогенная система. В случаях, когда полимер не растворим в системе мономер/растворитель, полимер выпадает в осадок, система становится гетерогенной	Гетерогенная система. Необходим строгий контроль за перемешиванием и стабилизатором для поддержания стабильной суспензии	Гетерогенная система. Перемешивание и строгий контроль отношения эмульгатор/стабилизатор необходимы для устойчивости эмульсии
<b>Вязкость среды</b>	Вязкость среды увеличивается быстро, и при глубоких конверсиях массоперенос весьма затруднен	Вязкость среды увеличивается медленно, но не настолько, чтобы массоперенос мог происходить при глубоких конверсиях	Вязкость среды увеличивается не очень сильно, даже при глубоких конверсиях	Вязкость среды не увеличивается в ходе реакции
<b>Диссипация тепла</b>	Диссипация выделяющегося тепла затруднительна, возможно автоускорение.	Диссипация выделяющегося тепла происходит легко		
<b>Время реакции</b>	Требует продолжительного времени для полного завершения реакции			Высокие степени превращения достигаются быстро (близки к 100%)
<b>Молекулярная масса продукта</b>	Получение продуктов высокой молекулярной массы	Получение продуктов не очень высокой молекулярной массы	Получение продуктов высокой молекулярной массы	Получение продуктов очень высокой молекулярной массы
<b>Применение</b>	Используют в промышленных процессах радикальной полимеризации, полиприсоединения	Используют для радикальной, ионной и координационной полимеризации	Используют для проведения радикальной полимеризации	
<b>Выделение продукта</b>	Продукт содержит минимум примесей, легко выделяется, и получают готовое изделие	Выделение продукта относительно сложно. Продукт содержит примеси, сопровождающие растворитель	Выделение продукта несложное: в виде порошка, гранул, его можно перерабатывать литьем под давлением. Полимер содержит примеси стабилизатора	Эмульсию можно непосредственно использовать в виде красок, адгезивов и др. Твердый продукт получают разрушением эмульсии, содержит примеси эмульгатора, стабилизатора

Также в основу классификации могут быть положены структурные особенности полученного полимера (*стереорегулярная полимеризация* — полимеризация с образованием полимеров с упорядоченной пространственной структурой), технологические особенности полимеризации (*полимеризация при высоком давлении* и др.), химическая природа мономеров (*полимеризация олефинов* и др.) и т.п.

**Механизм полимеризации** обычно включает в себя ряд связанных стадий:

- ) инициирование — зарождение активных центров полимеризации;
- ) рост (продолжение) цепи — процесс последовательного присоединения молекул мономеров к центрам;
- ) передача цепи — переход активного центра на другую молекулу;
- ) разветвление цепи — образование нескольких активных центров из одного;
- ) обрыв цепи — гибель активных центров.

Как уже было отмечено различают радикальную и ионную полимеризации, рассмотрим их более подробно, включая и механизмы данных процессов.

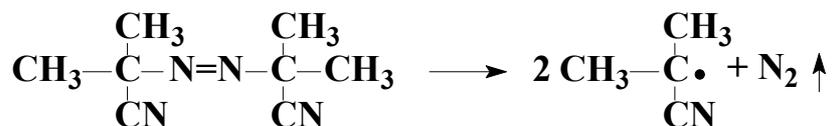
## 5 Радикальная полимеризация

Радикальная полимеризация обычно включает несколько химических стадий: инициирование, рост цепи, обрыв цепи и передачу цепи. Непременными стадиями являются инициирование и рост цепи.

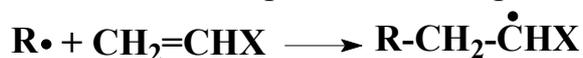
1. Инициирование. В качестве инициаторов широко используют различные типы перекисей: алкилперекиси (перекись трет-бутила), гидроперекиси (гидроперекись кумола), перэферы (трет-бутилпербензоат), ацилперекиси (перекись бензоила) и др. Перекиси при нагревании распадаются следующим образом (на примере перекиси бензоила):



Кроме перекисей в качестве инициаторов широко используют азосоединения, среди которых наибольшее распространение получил 2,2'-азо-бис-изобутиронитрил (АИБН):



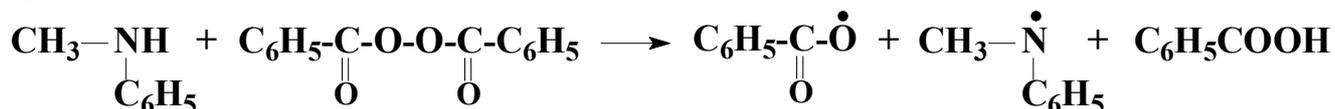
Инициаторы радикальной полимеризации обычно не отличаются селективным действием по отношению к разным мономерам, поэтому выбор инициатора чаще всего обуславливается температурой, при которой в каждом конкретном случае может быть достигнута желаемая скорость генерирования свободных радикалов. Так, АИБН применяют при 50-70°C, перекись бензоила при 80-95°C, а перекись трет-бутила при 120-140°C. Энергия активации инициирования обычно близка к энергии связи, разрывающейся при распаде инициаторов, и колеблется в пределах 105-175 кДж/моль. Радикал, образующийся при распаде молекулы инициатора, присоединяется к двойной связи мономера и начинает реакционную цепь:



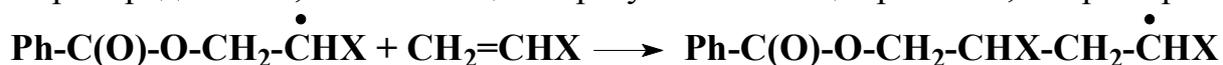
Для радикальной полимеризации при комнатной или пониженной температурах может быть использовано окислительно-восстановительное инициирование. Реакцию окислительно-восстановительного инициирования проводят в среде мономера. Полимеризацию в этом случае вызывают свободные радикалы, образующиеся в качестве промежуточных продуктов. Можно подобрать пары окислитель-восстановитель, растворимые в воде (пероксид водорода—сульфат двухвалентного железа, персульфат натрия—тиосульфат натрия и др.) или в органических растворителях (органические пероксиды - амины; органические пероксиды - органические соли двухвалентного железа и др.). В соответствии с этим радикальную полимеризацию можно инициировать как в водных, так и в органических средах. Типичный пример окислительно-восстановительной реакции в водной среде – взаимодействие пероксида водорода с ионами двухвалентного железа:



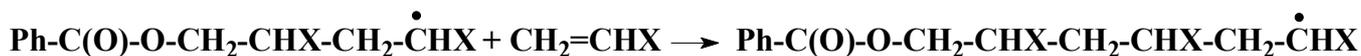
Радикал  $\text{OH}\cdot$ , присоединяясь к молекуле мономера, инициирует радикальную полимеризацию. Примером окислительно-восстановительной реакции, инициирующей радикальную полимеризацию в органической среде, может служить реакция пероксида бензоила с метиланилином:



2. Рост цепи осуществляется последовательным присоединением молекул мономера к радикалам, возникающим в результате инициирования, например:



и далее



и т.д.

Развитие кинетической цепи сопровождается образованием материальной цепи макрорадикала. Энергия активации реакций роста цепи лежит в пределах 10-40 кДж/моль.

Энергия активации присоединения мономера к радикалу тем ниже, т.е. мономер тем активнее, чем выше энергия сопряжения в радикале, который получается в результате присоединения этого мономера к исходному радикалу. Наоборот, энергия активации присоединения радикала к двойной связи тем ниже, т.е. реакционная способность радикала тем выше, чем ниже его энергия сопряжения. Например, способность в ряду виниловых мономеров с заместителями:



уменьшается слева направо. Реакционная способность соответствующих радикалов уменьшается справа налево. При этом, чем выше реакционная способность мономера, тем выше энергия активации реакции роста цепи, т.е. ниже скорость его радикальной полимеризации.

3. Обрыв цепи. При радикальной полимеризации обрыв цепи в основном происходит при взаимодействии двух растущих радикалов в результате их рекомбинации:



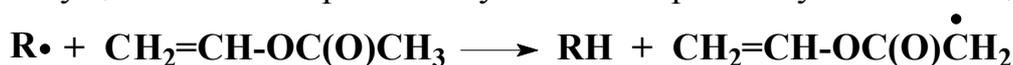
или диспропорционирования:



Реакция обрыва цепи протекает в три этапа: первый включает поступательную диффузию макрорадикалов с образованием объединенного клубка, второй – взаимное сближение активных концевых звеньев за счет сегментальной диффузии внутри объединенного клубка и третий - непосредственное химическое взаимодействие реакционных центров с образованием "мертвых" макромолекул. Энергия активации обрыва не превышает 6 кДж/моль и в основном определяется энергией активации взаимной диффузии радикалов. Цепи обрываются также при взаимодействии радикалов с ингибиторами.

Ингибиторы - это вещества, молекулы которых, взаимодействуя с активными радикалами, насыщают их свободные валентности, а сами превращаются в малоактивные радикалы. К числу последних относятся хиноны (например, бензохинон, duroхинон), ароматические ди- и тринитросоединения (динитробензол, тринитробензол), молекулярный кислород, сера и др.

4. Передача цепи. Сущность этих реакций состоит в отрыве растущим радикалом атома или группы атомов от какой-либо молекулы (передатчика цепи). В результате радикал превращается в валентнонасыщенную молекулу и образуется новый радикал, способный к продолжению кинетической цепи. Таким образом, при реакциях передачи материальная цепь обрывается, а кинетическая нет. Передача цепи может осуществляться через молекулы мономера. В случае винилацетата:



При полимеризации аллиловых мономеров реакция передачи цепи на мономер с отрывом подвижного атома водорода в положении к двойной связи приводит к образованию резонансно-стабилизированного, неактивного аллильного радикала:



В присутствии растворителя роль передатчика цепи могут играть молекулы растворителя, например, в случае толуола:



и далее:



*Степень полимеризации* характеризует среднечисловую молекулярную массу полимера, равна числу молекул мономера, включившихся за время полимеризации в состав полимерных цепей, деленному на число образовавшихся материальных цепей.

*Свойства сополимеров зависят не только от среднего состава, но и от характера распределения звеньев в макромолекулах и от композиционной однородности* продуктов сополимеризации. Так, при одном и том же среднем составе сополимера свойства последнего могут значительно изменяться в зависимости от характера распределения звеньев в цепи сополимера, например, при составе 1:1, звенья могут распределяться хаотически (статистический сополимер), либо возможно строгое чередование звеньев обоих типов (чередующийся сополимер), либо образуя последовательности звеньев каждого типа (блок-сополимеры).

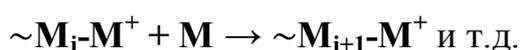
## 6 Ионная полимеризация

Радикальные и ионные цепные процессы полимеризации имеют много общего: в обоих случаях для создания активных центров роста необходима реакция инициирования мономера с тем или иным инициатором. Затем полученные активные центры быстро и многократно присоединяют молекулы мономера до тех пор, пока не произойдет обрыв растущей цепи. Промежуточные активные центры могут сосуществовать в равновесии в виде различных форм: свободных ионов, ионных пар, поляризованных комплексов и др.

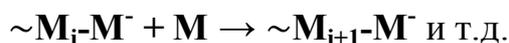
Обрыв материальной цепи в ионной полимеризации происходит с участием некоторых молекул или частиц, не являющихся необходимыми для осуществления реакции роста. В ряде случаев, исключая наличие таких частиц, в ионной полимеризации возможно реализовать *"живую" или безобрывную* полимеризацию, идущую до полного исчерпания мономера и способную возобновляться при добавлении свежих порций мономера.

Различают два типа цепной ионной полимеризации — катионную и анионную.

При катионной полимеризации реакционноспособный конец растущей цепи заряжен положительно:



при анионной полимеризации — отрицательно:



### 6.1 Анионная полимеризация

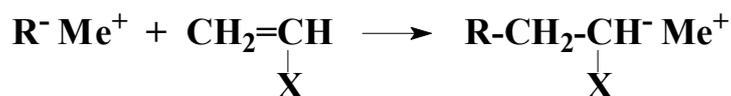
В анионную полимеризацию легко вступают *мономеры* винилового и дивинилового рядов, содержащие *электрооакцепторные заместители* у двойной связи, например, цианистый винилиден, нитроэтилен, акрилонитрил, метакрилонитрил, стирол, акриловые и метакриловые эфиры, и др.

Способность виниловых и дивиниловых мономеров к анионной полимеризации возрастает с увеличением электроотрицательности заместителя. Кроме того, в анионную полимеризацию могут вступать окиси олефинов, лактоны, лактамы, некоторые карбонилсодержащие соединения, например, альдегиды (по связи C=O) и др.

*Катализаторами* анионной полимеризации служат *электронодонорные соединения*. Типичными катализаторами служат амиды щелочных металлов, щелочные металлы и их растворы в жидком аммиаке и в других сольватирующих электроны растворителях типа эфира, металлоорганические соединения щелочных металлов, например, металлалкилы и др.

Механизм анионной полимеризации под влиянием металлалкила можно в упрощенном виде представить схемой:

Инициирование:



где: X: -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, -CN, -CH=CH<sub>2</sub>, -COOR и др.

Рост цепи:



По аналогичному механизму происходит анионная полимеризация, катализируемая щелочными металлами. Различие заключается лишь в том, что на стадии инициирования возникают *анион-радикалы* за счет переноса электрона от металла на молекулу мономера:



Анион-радикалы быстро рекомбинируют, давая дианионы. Таким образом, реакционноспособными оказываются оба конца растущей цепи:



При анионной полимеризации реакции ограничения роста цепей возможны как за счет реакций передачи цепи (путем отрыва активным центром протона от растворителя или мономера, либо путем переноса гидрид-иона с конца растущей цепи на противоион или мономер), так и за счет спонтанной изомеризации активного центра, сопровождающейся уменьшением его активности.

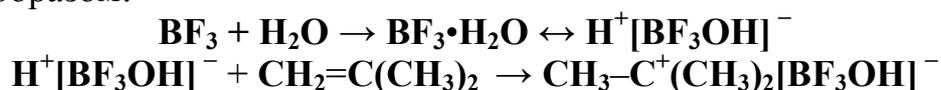
Скорость анионной полимеризации, как и скорость катионной полимеризации, в значительной степени зависит от природы растворителя, и обычно возрастает с увеличением его диэлектрической проницаемости.

## 6.2 Катионная полимеризация

В катионную полимеризацию легко вступают *мономеры* винилового и дивинилового рядов, содержащие *электронодонорные заместители* у двойной связи, например, изобутилен, α-метилстирол, винилалкиловые эфиры, изопрен и др.

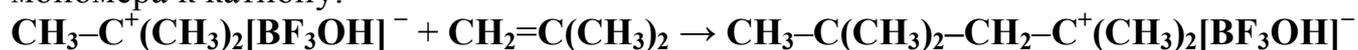
С увеличением электроположительности заместителя способность виниловых мономеров к катионной полимеризации возрастает. Кроме того, в катионную полимеризацию могут вступать некоторые карбонилсодержащие соединения (по связи C=O), например, формальдегид, а также гетероциклические мономеры с раскрытием цикла-окиси олефинов. *Катализаторами* катионной полимеризации служат *электроноакцепторные* соединения. Типичными катализаторами являются протонные кислоты (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HClO<sub>4</sub> и др.), а также апротонные кислоты (кислоты Льюиса) такие как BF<sub>3</sub>, SnCl<sub>4</sub>, TiCl<sub>4</sub>, AlBr<sub>3</sub>, FeCl<sub>3</sub> и др. При катионной полимеризации в присутствии кислот Льюиса в большинстве случаев необходимы сокатализаторы: вода, протонные кислоты, спирты, галогеналкилы, эфиры и др., образующие комплексы с катализаторами.

*Инициирование* на примере катионной полимеризации изобутилена в присутствии BF<sub>3</sub> и небольших количеств воды (сокатализатора) можно представить следующим образом:

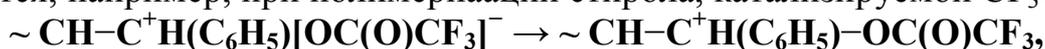


В результате возникает активный катион карбония и соответствующий анион (противоион), который в средах с невысокой диэлектрической проницаемостью остается в непосредственной близости от катиона, образуя с ним ионную пару.

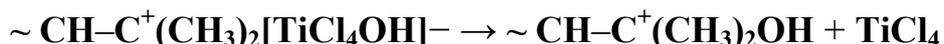
*Рост цепи* происходит путем последовательного присоединения молекул мономера к катиону:



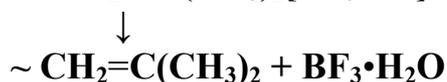
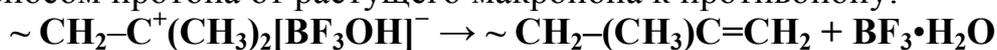
*Обрыв цепи* при катионной полимеризации - явление редкое. В отличие от радикальной полимеризации реакции обрыва цепи при катионной полимеризации имеет первый порядок относительно концентрации активных центров. Для некоторых систем гибель активных центров наступает в результате взаимодействия макрокатиона с противоионом, либо за счет перехода ионной связи в ковалентную, что наблюдается, например, при полимеризации стирола, катализируемой CF<sub>3</sub>COOH:



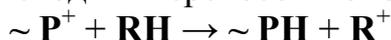
либо за счет присоединения анионного фрагмента противоиона к растущему карбокатиону:



В системе изобутилен-BF<sub>3</sub> ограничение длины образующихся макромолекул происходит главным образом в результате передачи цепи, которая может осуществляться переносом протона от растущего макроиона к противоиону:



Роль передающего агента может также играть мономер или растворитель. Кроме того, передача цепи может происходить переносом ионов H<sup>-</sup> или CH<sub>3</sub><sup>-</sup> по схеме:



При увеличении полярности среды катионной полимеризации молекулярная масса образующегося полимера возрастает. Так при полимеризации, в системе стирол-SnCl<sub>4</sub>-растворитель скорость реакции возрастает примерно в 100 раз, а молекулярная масса - в 5 раз при переходе от бензола (ε = 2,3) к нитробензолу (ε = 36).

### 6.3 Ионная сополимеризация

В катионной и анионной сополимеризации относительные активности мономеров часто очень сильно отличаются от таковых для радикальной сополимеризации. Поэтому при одинаковом соотношении сомономеров в смеси в зависимости от типа сополимеризации, могут быть получены сополимеры, резко различные по составу (табл. 2).

**Таблица 2** - Влияние механизма реакции на состав продукта сополимеризации эквимолярной смеси стирола с метилметакрилатом

Катализатор	Тип полимеризации	Содержание стирола в сополимере, %
SnCl <sub>4</sub>	Катионная	99
Na	Анионная	< 1
Пероксид бензоила	Радикальная	~ 50

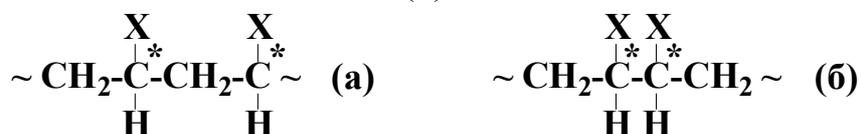
Изучение зависимости состава сополимера от природы катализатора дает полезные сведения о механизме реакции. В отличие от радикальной сополимеризации, состав сополимеров, образующихся при катионной и анионной сополимеризации, зависит от природы растворителя. Особенно сильно эта зависимость проявляется при анионной сополимеризации. Состав сополимеров зависит также от природы противоиона.

### 7 Стереорегулирование при радикальной и ионной полимеризации (координационно-ионная полимеризация)

В общем случае мономерные звенья могут иметь различные пространственные конфигурации в полимерной цепи.

Если полимеризация происходит так, что из ряда возможных конфигураций при построении макромолекул отбирается либо только одна, либо несколько чередующихся по определенному закону, то полимеризация называется *стереоспецифической*. Полимеры, образующиеся в результате стереоспецифической полимеризации называются *стереорегулярными*.

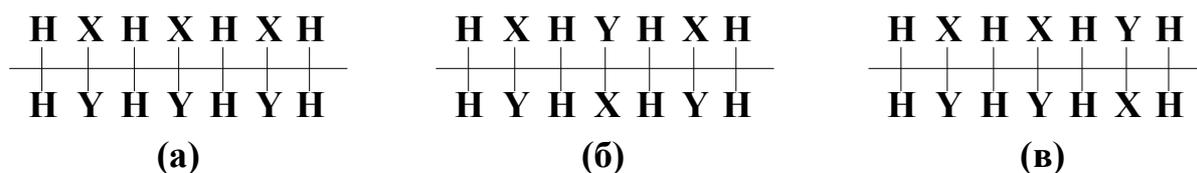
При полимеризации мономеров типа CH<sub>2</sub>=CHX или CH<sub>2</sub>=CX<sub>2</sub> любые два соседних мономерных звена могут соединяться либо в положении "голова к хвосту" (а), либо в положении "голова к голове" (б):



Однако, для большинства виниловых мономеров присоединение по типу "голова к голове" связано с преодолением относительно больших активационных барьеров, по этой причине можно пренебречь вероятностью присоединения в положении "голова к голове" и рассматривать только присоединение по типу "голова к хвосту".

Если конфигурации у псевдоасимметрических атомов цепи одинаковы, такая структура называется *изотактической* (i), если конфигурации псевдоасимметрических атомов в мономерных звеньях противоположны и строго чередуются одна за другой, то такая структура называется *синдиотактической* (s).

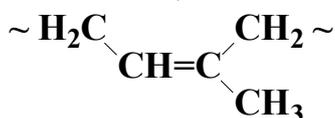
Структура, включающая случайную последовательность конфигураций у псевдоасимметрических атомов, называется *атактической* (рис. 1).



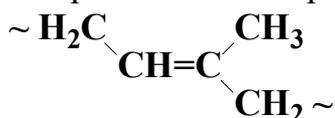
**Рис. 1** Фишеровские проекционные формулы полимерных цепей винилового ряда: а - изотактическая; б - синдиотактическая; в - атактическая.

Дополнительные возможности реализуются за счет 1,4-полимеризации с образованием цис- и транс-изомеров. Так при полимеризации изопрена теоретически возможны 12 изомеров: полимеризация по 1,2- связи не эквивалентна полимеризации по 3,4-связи, при 1,4 - полимеризации возможно присоединение по типу "голова к голове" и "голова к хвосту" для цис- и транс- изомеров. В природе образуются лишь 2 изомера полиизопрена:

*натуральный каучук* - 1,4-“голова-хвост”-цис-полиизопрен:



и *гуттаперча* - 1,4-“голова-хвост”-транс-полиизопрен:



При радикальной полимеризации конфигурация мономерного звена в растущей цепи фиксируется не в момент его присоединения к активному центру, а только после присоединения к макрорадикалу последующей молекулы мономера. Это связано с тем, что концевой углеродный атом, несущий неспаренный электрон, не имеет определенной конфигурации в виду относительно свободного вращения вокруг концевой углерод-углеродной связи.

Из экспериментальных данных следует, что при радикальной полимеризации образование синдиоактивных последовательностей обычно характеризуется меньшей энергией активации по сравнению с соответствующей величиной для изо-присоединения. Поэтому снижение температуры полимеризации способствует отбору синдио-последовательностей. Так в полиметилметакрилате, полученном при 80°C около 80% звеньев образуют синдиоактивные последовательности, а при снижении температуры полимеризации до -70°C содержание звеньев, входящих в синдио-последовательности возрастает почти до 100 %. Аналогичная тенденция к увеличению содержания синдио-структур наблюдается и при снижении температуры радикальной полимеризации других виниловых мономеров. Разность в энергиях активации изо- и синдио-присоединений обычно невелика, а поскольку радикальную полимеризацию проводят чаще всего при повышенных температурах, то получаемые при этом полимеры, как правило, являются нерегулярными.

Ионная полимеризация может характеризоваться значительно большей стереоспецифичностью, чем радикальная. Например, при катионной полимеризации

винилизобутилового эфира на катализаторе  $\text{BF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (противоион  $[\text{BF}_3\text{OH}]^-$ ) при  $-70^\circ\text{C}$  образуется атактический полимер, при полимеризации в тех же условиях на катализаторе  $\text{BF}_3 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$  (противоион  $[\text{BF}_3\text{OC}_2\text{H}_5]^-$ ) образуется изотактический полимер. Здесь увеличение объема противоиона значительно усиливает стереоконтроль в реакции роста цепи.

Влияние комплексообразующей способности противоиона на стереоспецифичность реакции роста можно проиллюстрировать данными по микроструктуре полимеров изопрена, полученными при полимеризации в присутствии ряда щелочных металлов (табл. 3). При проведении реакции в растворителях, способных образовывать более прочные комплексы с литием, чем мономер, предварительная координация присоединяющегося мономера оказывается невозможной и стереоспецифический эффект пропадает (табл. 3). Природа растворителя оказывает существенное влияние на структуру получаемых полимеров и в случае других координационно-ионных процессов.

**Таблица 3** - Микроструктура полимеров изопрена, полученных в различных условиях.

Катализатор	Растворитель	Звенья (%)			
		1,4-цис	1,4-транс	3,4-	1,2-
Li	ТГФ	0	22	31	47
Li	Углеводород	94	0	6	0
Na	Углеводород	0	43	51	6
K	Углеводород	0	52	40	8
Rb	Углеводород	5	47	39	9

## 8 Реакционноспособные полимеры

Одной из самых быстро развивающихся областей полимерной химии является синтез новых соединений через макромономеры и реакционноспособные олигомеры. В основе химических превращений полимеров лежит замена одних функциональных групп на другие, что проходит без изменения степени полимеризации.

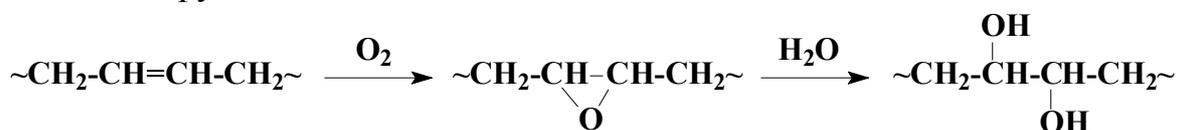
**Реакционноспособные полимеры** – это полимеры, способные за счет введения реакционноспособных групп осуществлять различные функции.

Классификация таких полимеров может быть проведена по осуществляемым ими функциям (например, электропроводность или светочувствительность), которые, естественно, связаны с введением в полимеры различных функциональных групп (**Ф**). Однако, как хорошо известно, полимеры являются достаточно устойчивыми структурами, вследствие чего прямое введение групп **Ф** – трудная задача. Один из возможных путей достижения этой цели состоит в использовании реакционноспособных промежуточных продуктов органического синтеза. Для получения конечного полимера с функциональной группой (**П-Ф**) следует объединять при синтезе стабильный полимер (**П**) с реакционноспособными промежуточными продуктами, получая в результате реакционноспособный полимер (**П-Р**). Другим возможным способом классификации является систематизация по типам полимерных носителей реакционноспособных групп. Особую возможность при этом приобретает вопрос активации полимеров.

Реакционноспособные олигомеры и полимеры получают различными способами. Активация полимеров может быть физической и химической. Химические способы активации полимеров используют активирующие агенты, оказывающие влияние на надмолекулярную структуру, состав и химическое строение. Важное значение имеют олигомеры, которые содержат функциональные группы, обуславливающие способность молекул олигомера соединяться друг с другом с образованием длинных молекулярных цепей или трехмерных сетчатых структур.

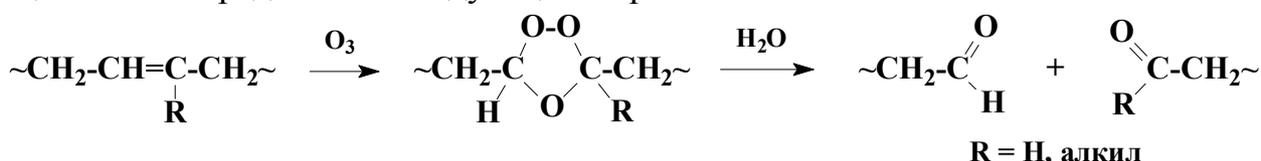
Химическая модификация полимеров может производиться в твердой фазе полимера, в растворе или в эмульсии. Наиболее часто применяются первые два способа. Ниже рассмотрим получение модифицированных полимеров, затронув несколько типов успешно проведенных реакций с ними.

Окисление В зависимости от условий в реакции окисления используют смесь исходных веществ с воздухом или кислородом. Мягкие условия (в отсутствие катализатора) приводят к превращению внутренних двойных связей в эпоксидные и гидроксильные группы:

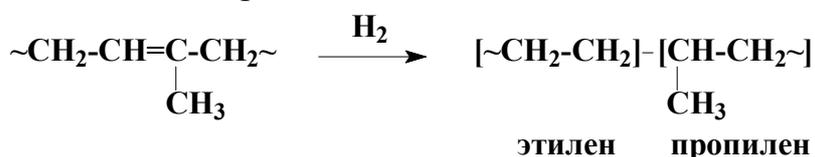


Окисление воздухом или кислородом при энергичном протекании реакции приводит к образованию гидропероксидов и расщеплению цепей или же (если содержание гидропероксидов становится значительным) поперечному сшиванию макромолекул. Разрыв цепей, в свою очередь, вызывает снижение молекулярной массы полимера.

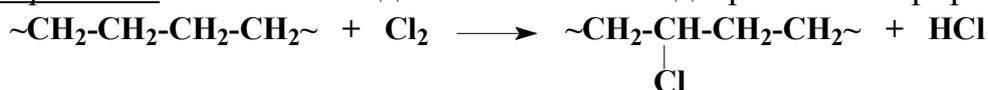
Озон самопроизвольно реагирует с полимером по двойной связи, образуя озониды, которые затем гидролизуются, превращаясь в альдегиды или кетоны. Схему реакции можно представить следующим образом:



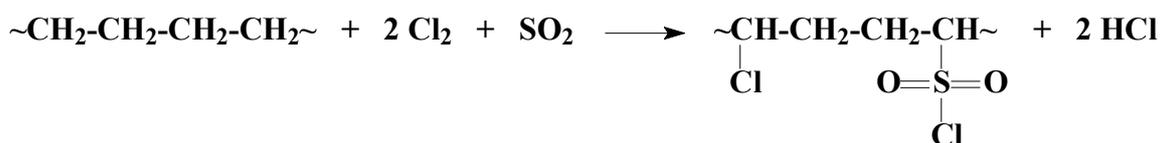
Гидрирование Двойные связи ненасыщенных полимеров могут превращаться в одинарные, если в полимер с помощью катализатора дополнительно вводить водород. Например, полное гидрирование 1,4-полиизопрена приводит к новой структуре этиленпропиленового сополимера:



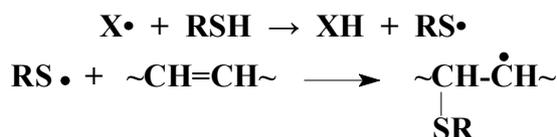
Галогенирование Полиэтилен довольно легко подвергается хлорированию:



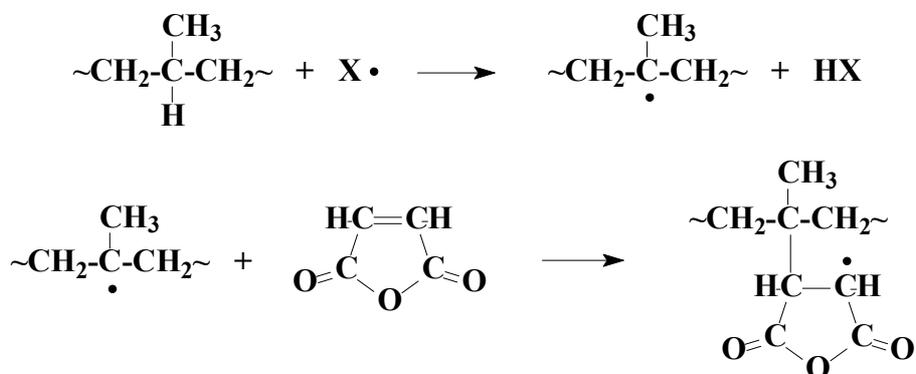
Сульфогалогенирование Также полиэтилен вступает в реакцию сульфогалогенирования по следующей схеме:



Присоединение свободных радикалов При определенных условиях в цепь полимера можно ввести свободный радикал. Это относится как к ненасыщенным, так и к насыщенным (содержащим третичные атомы углерода) полимерам. Например, полиизопрен и полибутадиен можно модифицировать путем присоединения серосодержащих радикалов:



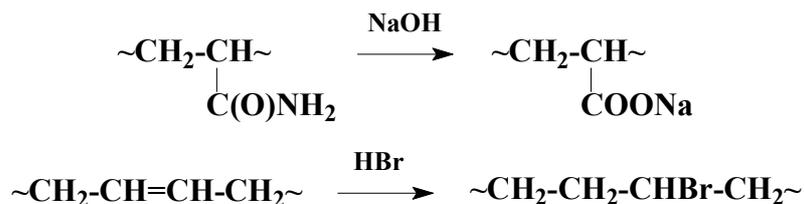
В случае насыщенного полимера введенный радикал сначала отделяет от третичного атома углерода водород по схеме:



Функциональность и активность функц. групп мономера зависит от его строения, условий активации и природы реагирующего с ним вещества. При этом из определенных полифункциональных мономеров (мономеры с числом функциональных групп больше двух) получают как линейные, так и сетчатые полимеры.

С полимерами можно проводить полимераналогичные превращения и химические модификации. Рассмотрим метод полимераналогичных превращений. В 1934 г. Штаудингер сформулировал понятие «*полимераналогичного превращения*».

**Полимераналогичное превращение** – это химическая реакция между функциональной реакционноспособной группой макромолекулы и низкомолекулярным реагентом, не приводящая к изменению числа звеньев в основной цепи макромолекулы (степени полимеризации, степени поликонденсации) и не изменяющая структуру основной цепи макромолекулы. Примерами полимераналогичных превращений могут служить следующие реакции:



Таким образом, при полимераналогичных превращениях:

-) происходит изменение общей концентрации реакционноспособных групп;

-) наблюдается различное распределение звеньев вдоль цепи макромолекулы (различное строение цепи);

-) наблюдается распределение макромолекул по степени превращения (композиционная неоднородность).

В полимераналогичные превращения могут вступать только реакционноспособные полимеры. К полимераналогичным превращениям не относят реакции концевых функциональных групп.

Приведенные примеры можно обобщить в виде схем для наиболее распространенных полимеров. На рис. 2 приводятся данные по полимерным реакциям таких известных и стабильных материалов, как полиэтилен и полипропилен. Эти полимеры, практически не участвуют ни в каких ионных реакциях, число вводимых в них активных групп обычно незначительно. Как правило, модифицированные структуры очень устойчивы и имеют гидрофобный характер. Однако даже такой чрезвычайно стабильный промышленный пластик, как полипропилен, может быть использован в качестве полимера-носителя в очень тонких реакциях (например, в фиксации ферментов). Модификацию полипропилена и полиэтилена можно осуществлять непосредственно в процессе переработки, поскольку многие технологические процессы (формирование волокон, пленкообразование) проводятся из расплава, что создает богатые возможности для введения других активных мономеров, получения привитых и блоксополимеров и т.д.

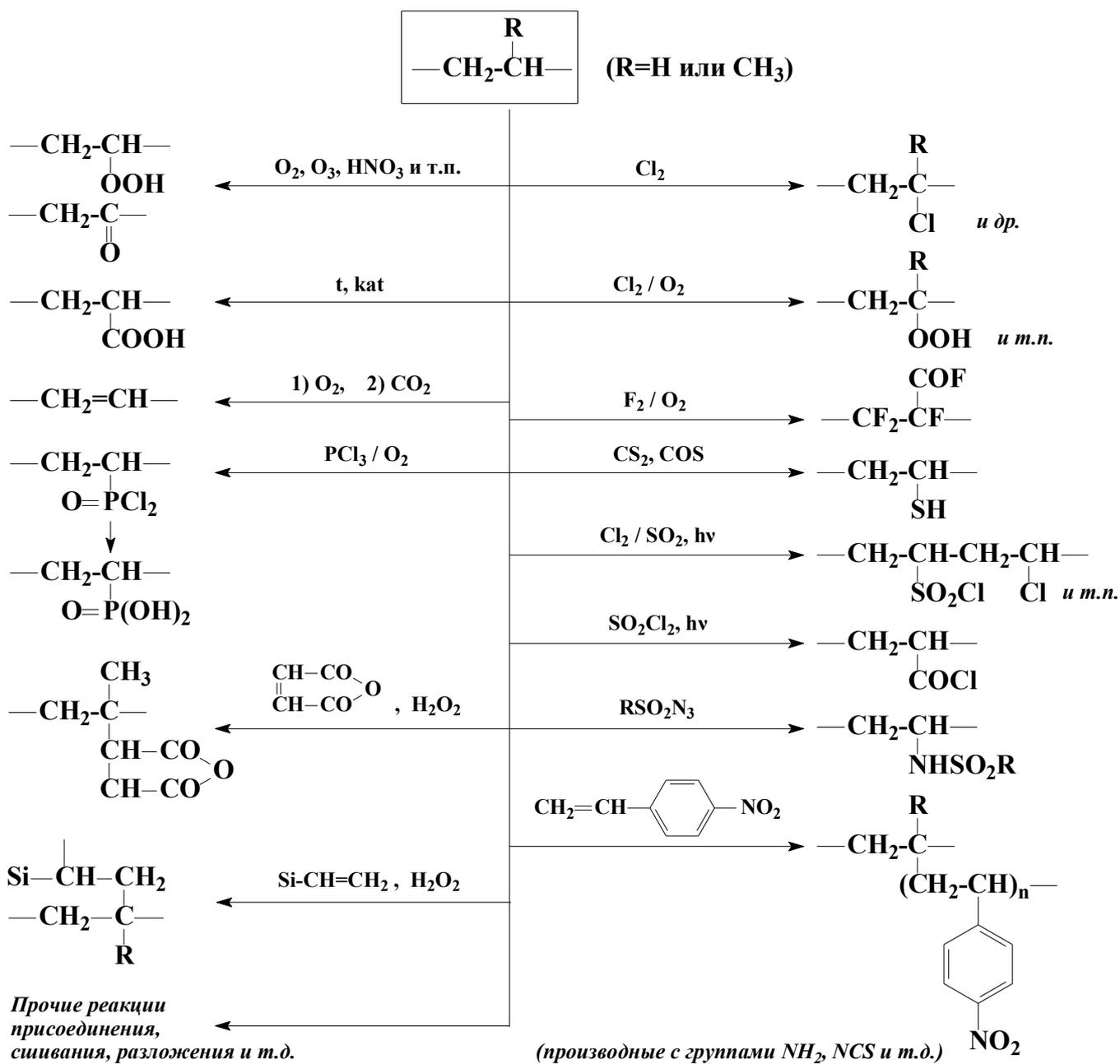
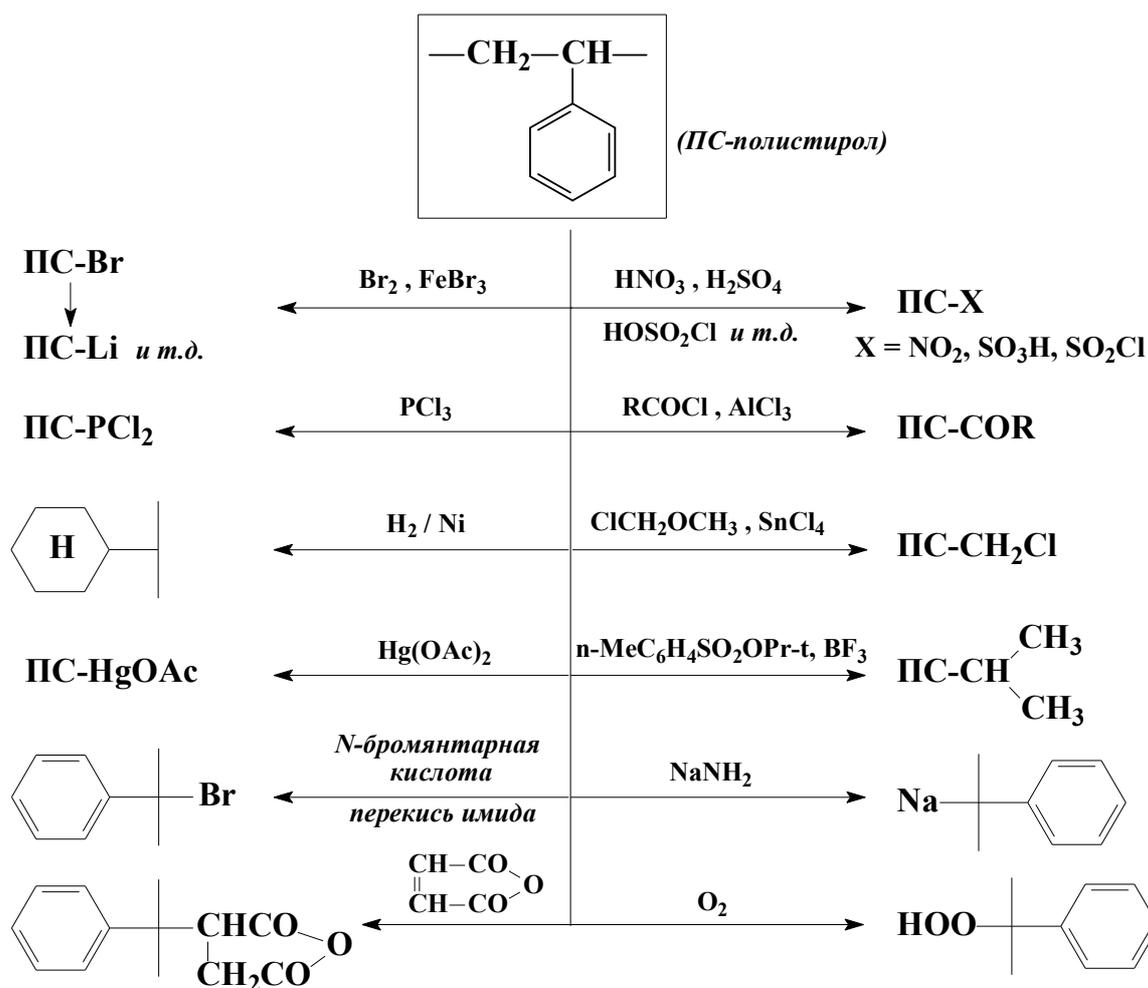


Рис. 2 Реакции производных полиэтилена и полипропилена



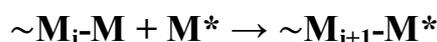
**Рис. 3** Реакции полистирола

Так как реакционноспособные группы являются частью макромолекулы, то отделить целевые продукты от исходного полимера при полимераналогичных превращениях не представляется возможным. Полное превращение достигается не всегда, а побочные реакции протекают на этой же макромолекуле.

Но даже при предварительной активации полимеров и олигомеров их полимераналогичные превращения приводят к образованию неоднородных продуктов. В таких случаях проводят фракционирование продуктов, для выделения фракций однородных по строению и свойствам.

## 9 Термодинамика и кинетика полимеризации

Реакция роста цепи обратима, наряду с присоединением мономера к активному центру может происходить и его отщепление-деполимеризация:



В равновесии с активными центрами всегда остается некоторое количество мономера, равновесная концентрация которого определяется термодинамическими характеристиками системы и поэтому не зависит от механизма процесса.

Термодинамическая возможность полимеризации, как и любой химической реакции, определяется условием:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S < 0 \quad (1)$$

Изменение изобарно-изотермического потенциала реакции связано с константой ее равновесия ( $K_{рав}$ ) уравнением:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \cdot \ln K_{рав}, \quad (2)$$

где  $\Delta G^0$  представляет собой разность изобарно-изотермических потенциалов мономера и полимера в стандартных состояниях.

При равновесии  $\Delta G = 0$ , следовательно:

$$\Delta G^0 = -RT \cdot \ln K_{рав} \quad (3)$$

Кинетическим условием равновесия является равенство скоростей роста и деполимеризации цепи. Константа полимеризационно-деполимеризационного равновесия ( $K_{рав} = k_p/k_d$ ) при достаточно большой молекулярной массе образующегося полимера ( $P_n \gg 1$ ,  $P_n$  - степень полимеризации) зависит только от равновесной концентрации мономера:

$$K_{рав} = 1/[M]_{рав} \quad (4)$$

Из уравнений (3) и (4) получаем:

$$\Delta G^0 = RT \cdot \ln [M]_{рав} \quad \text{или}$$

$$\Delta H^0 - T \Delta S^0 = RT \cdot \ln [M]_{рав}$$

откуда следует, что

$$T_{рав} = \Delta H^0 / (\Delta S^0 + R \cdot \ln [M]_{рав}) \quad (5a)$$

$$\text{или} \quad \ln [M]_{рав} = \Delta H^0 / R T_{рав} - \Delta S^0 / R \quad (5b)$$

Из уравнений (5) следует однозначная связь между  $T_{рав}$  и  $[M]_{рав}$ : при данной температуре полимеризация идет только при концентрациях мономера превышающих равновесную концентрацию, определяемую из уравнения (5б). В то же время для раствора мономера любой концентрации из уравнения (5а) можно найти такую температуру, при которой полимеризация не будет идти, так как скорость роста и деполимеризации при этих условиях равны.

Как следует из уравнения (1), термодинамическая возможность осуществления полимеризации определяется изменением как энтальпии, так и энтропии системы, причем вклад энтропийного члена будет изменяться с температурой реакции.

Для определения влияния температуры на равновесную концентрацию мономера в системе представим уравнение (5б) в следующем виде:

$$[M]_{рав} = \exp(\Delta H^0 / RT_{рав}) / \exp(\Delta S^0 / R) \quad (6)$$

Из этого выражения следует, что характер изменения  $[M]_{рав}$  с температурой определяется только знаком теплового эффекта полимеризации и не зависит от знака изменения энтропии полимеризации. В случае  $\Delta H^0 < 0$ , что характерно для виниловых мономеров, концентрация мономера в равновесии с полимером увеличивается с ростом температуры реакции. Верхний предел увеличения  $[M]_{рав}$  ограничен концентрацией мономера в массе. Это означает, что для мономеров с  $\Delta H^0 < 0$  существует верхняя предельная температура -  $T_{в.пр}$ , выше которой полимеризация термодинамически

невозможна даже для мономера в чистом виде. Напротив, при условии, что  $\Delta H^\circ > 0$ ,  $[M]_{рав}$  увеличивается при уменьшении температуры реакции. Следовательно, для мономеров с отрицательным тепловым эффектом существует нижняя предельная температура -  $T_{н.пр}$ , ниже которой полимеризация термодинамически запрещена.

## Вопросы предлабораторного контроля

1. Понятие о процессах полимеризации.
2. Номенклатура и классификация полимеров.
3. Понятие о радикальной полимеризации, элементарные реакции радикальной полимеризации.
4. Реакция роста, обрыва и передачи цепи. Основные мономеры и инициаторы, используемые в радикальной полимеризации при различных температурах.
5. Способы осуществления радикальной полимеризации. Особенности эмульсионной и суспензионной полимеризации.
6. Кинетика гомогенной радикальной полимеризации, принимаемые допущения. Вывод уравнения для скорости полимеризации и средней длины полимерной цепи.
7. Совместная полимеризация. Уравнение сополимеризации.
8. Сравнение радикальной и ионной полимеризации. Типы активных центров в ионной полимеризации.
9. Анионная полимеризация (АП). Типичные мономеры и катализаторы. Полимеризация углеводородных мономеров. Механизм реакции инициирования. Состояние активного центра в зависимости от природы металла, реакционной среды и электронодонорных добавок.
10. Анионная полимеризация, иницируемая литийорганическими соединениями.
11. Практическое значение процессов анионной полимеризации. Синтез эластомеров, термоэластопластов, олигомеров с функциональными группами.
12. Понятие об ионных парах и свободных ионах, живых полимерных и кинетических цепях.
13. Катионная полимеризация (КП). Типичные мономеры и каталитические системы.
14. Основные представления о механизме реакций инициирования, роста и ограничения цепи в процессах катионной полимеризации углеводородных мономеров.
15. Влияние среды и температуры на процессы КП.
16. Практическое значение процессов катионной полимеризации.
17. Ионно-координационная полимеризация (ИКП).
18. Катализаторы Циглера-Натта, их состав и практическое значение. Механизм полимеризации неполярных алкенов. Природа активных центров.
19. Практическое значение процессов ИКП.
20. Термодинамический и кинетический подход к рассмотрению реакций полимеризации.

## Задания предлабораторного контроля

### Вариант 1

1. Напишите реакции полимеризации, протекающие:
  - по радикальному механизму при температуре 50-70°C для бутена-2;
  - по катионному механизму для изобутилена, если катализатором является  $\text{BF}_3$ , а сокатализатором плавиковая кислота;
  - по анионному механизму для акрилонитрила.
2. Напишите реакцию сополимеризации для стирола и метилметакрилата. Какие возможны изменения в полимере при использовании различных растворителей?
3. Какие способы возможны для активации полимера? Напишите реакции активации полистирола в ароматическое кольцо и полимерную цепь при помощи хлора, натрия, водорода.
4. Напишите возможные реакции образования реакционноспособных полимеров на основе активированных молекул полистирола.
5. Какие различия в свойствах у аморфных и кристаллических полимеров? Приведите примеры.
- 6\*. Рассчитайте константу полимеризационно–деполимеризационного равновесия, степень полимеризации полимера и температуру равновесия полимеризации, если в качестве мономера использовали бутадиен.

### Вариант 2

1. Напишите реакции полимеризации, протекающие:
  - по радикальному механизму при температуре 80-95°C для метакрилонитрила;
  - по катионному механизму для изопрена, если катализатором является  $\text{TiCl}_4$ , а сокатализатором  $\text{HCl}$ ;
  - по анионному механизму для формальдегида.
2. Напишите реакцию сополимеризации для стирола и винилацетата. Какие возможны изменения в полимере при использовании различных растворителей?
3. Какие способы возможны для активации полимера поли-*n*-нитрофенилметакрилата. Напишите реакции активации нитрогруппы, реакции гидролиза, галогенирования.
4. Напишите реакции образования возможных реакционноспособных полимеров на основе активированных соединений поли-*n*-нитрофенилметакрилата.
5. Как получают волокно нитрон? Напишите схемы соответствующих реакций.
- 6\*. Рассчитайте константу полимеризационно–деполимеризационного равновесия, степень полимеризации полимера и температуру равновесия полимеризации, если в качестве мономера использовали винилхлорид.

\*Задача повышенного уровня сложности. Для ее решения необходимо использовать дополнительную литературу

### Вариант 3

1. Напишите реакции полимеризации, протекающие:
  - по радикальному механизму при температуре 120-140°C для тетрафторэтилена;
  - по катионному механизму для *o*-метилстирола, если катализатором является SnCl<sub>4</sub>, а сокатализатором хлороводород;
  - по анионному механизму винилхлорида.
2. Один из видов бутылкаучуков получают сополимеризацией изобутилена и изопрена (2-3%) в присутствии хлорида алюминия. Составьте примерную схему образования бутылкаучука. Какие возможны изменения в полимере при смене растворителя?
3. Какие способы возможны для активации полихлорэтилена? Напишите реакции активации замещения хлора на спирты, окись этилена, малоновый ангидрид.
4. Напишите возможные реакции образования реакционноспособных полимеров на основе молекул активированного хлорэтилена.
5. Какие виды полимерных материалов используются при изготовлении автомобилей? Приведите формулы.
- 6\*. Рассчитайте константу полимеризационно–деполимеризационного равновесия, степень полимеризации полимера и температуру равновесия полимеризации, если в качестве мономера использовали винилацетат.

### Вариант 4

1. Напишите реакции полимеризации, протекающие:
  - по радикальному механизму при температуре 50-70°C для *o*-нитростирола;
  - по катионному механизму для винилэтилового эфира, если катализатором является FeCl<sub>3</sub>, а сокатализатором HCl;
  - по анионному механизму для нитроэтилена.
2. Напишите реакцию сополимеризации для стирола и малеинового ангидрида. Какие возможны изменения в полимере при использовании различных растворителей?
3. Какие способы возможны для активации полиметилметакриловой кислоты? Напишите реакции активации функциональной группы и полимерной цепи при помощи хлора, ангидрида янтарной кислоты, натрия.
4. Напишите реакции образования возможных реакционноспособных полимеров на основе активированных полимеров полиметакриловой кислоты.
5. Какие полимеры входят в состав антифрикционных материалов? Приведите формулы.
- 6\*. Рассчитайте константу полимеризационно–деполимеризационного равновесия, степень полимеризации полимера и температуру равновесия полимеризации, если в качестве мономера использовали метилакрилат.

## Вариант 5

1. Напишите реакции полимеризации, протекающие:
  - по радикальному механизму при температуре 120-140°C для хлоропрена;
  - по катионному механизму для винилпропилового эфира, если катализатором является  $\text{FeCl}_3$ , а сокатализатором  $\text{HCl}$ ;
  - по анионному механизму для нитропропилена.
2. Напишите реакцию сополимеризации для винилацетата и винилхлорида. Какие возможны изменения в полимере при применении различных растворителей?
3. Какие способы возможны для активации полиакрилонитрила? Напишите реакции активации нитрильной группы и полимерной цепи при помощи хлора, воды, водорода.
4. Напишите возможные реакции образования реакционноспособных полимеров на основе активированных полимеров полиакрилонитрила.
5. Какой из полимеров более устойчив против старения: фторопласт или полиэтилен? Объясните почему? Приведите формулы перечисленных полимеров.
- 6\*. Рассчитайте константу полимеризационно–деполимеризационного равновесия, степень полимеризации полимера и температуру равновесия полимеризации, если в качестве мономера использовали изобутилен.

## Вариант 6

1. Напишите реакции полимеризации, протекающие:
  - по радикальному механизму при температуре 80-95°C для этилметакрилата;
  - по катионному механизму для *n*-метилстирола, если катализатором является  $\text{SnCl}_4$ , а сокатализатором  $\text{HCl}$ ;
  - по анионному механизму для окиси этилена.
2. Напишите реакцию сополимеризации для метилакрилата и метилхлорида. Какие возможны изменения в полимере при применении различных растворителей?
3. Какие способы возможны для активации поливинилбутираля? Напишите реакции активации при помощи хлора, диизоцианатов, воды.
4. Напишите возможные реакции образования реакционноспособных полимеров на основе активированных полимеров поливинилбутираля.
5. Какие полимеры называют стереорегулярными? Чем объясняется более высокая температура плавления и большая механическая прочность стереорегулярных полимеров по сравнению с нерегулярными?
- 6\*. Рассчитайте константу полимеризационно–деполимеризационного равновесия, степень полимеризации полимера и температуру равновесия полимеризации, если в качестве мономера использовали тетрафторэтилен.

## Вариант 7

1. Напишите реакции полимеризации, протекающие:
  - по радикальному механизму при температуре 50-70°C для винилхлорида;
  - по катионному механизму для окиси пропилена, если катализатором является  $TiCl_4$ , а сокатализатором  $HCl$ ;
  - по анионному механизму для окиси пропилена.
2. Напишите реакцию сополимеризации для метилакрилата и стирола. Какие возможны изменения в полимере при использовании различных растворителей?
3. Какие способы возможны для активации полимера полиизопрена? Напишите реакции активации метильной группы и полимерной цепи при помощи хлора, малеинового ангидрида, водорода.
4. Напишите возможные реакции образования реакционноспособных полимеров на основе активированных полимеров стирола.
5. Как различаются по строению и свойствам полимеры нерегулярной и регулярной структуры? Поясните аргументировано.
- 6\*. Рассчитайте константу полимеризационно–деполимеризационного равновесия, степень полимеризации полимера и температуру равновесия полимеризации, если в качестве мономера использовали *n*-нитростирол.

## Вариант 8

1. Напишите реакции полимеризации, протекающие:
  - по радикальному механизму при температуре 50-70°C для винилиденхлорида;
  - по катионному механизму для винил-*изо*-пропилового эфира, если катализатором является  $FeCl_3$ , а сокатализатором  $HCl$ ;
  - по анионному механизму для  $\beta$ -пропиолактона.
2. Напишите реакцию сополимеризации для винилхлорида и винил-*изо*-пропилового эфира. Какие возможны изменения в полимере при применении различных растворителей?
3. Какие способы возможны для активации полимера поли-*n*-винилпиридина? Напишите реакции активации данного полимера при помощи хлора, водорода, метилйодида.
4. Напишите возможные реакции образования реакционноспособных полимеров на основе поли-*n*-винилпиридина.
5. Какие полимерные материалы используются в качестве диэлектрика в электро-технике? Приведите формулы.
- 6\*. Рассчитайте константу полимеризационно–деполимеризационного равновесия, степень полимеризации полимера и температуру равновесия полимеризации, если в качестве мономера использовали пропилен.

## Вариант 9

1. Напишите реакции полимеризации, протекающие:
  - по радикальному механизму при температуре 120-140°C для акрилонитрила;
  - по катионному механизму для винил-*трет*-бутилового эфира, если катализатором является  $\text{FeCl}_3$ , а сокатализатором  $\text{HCl}$ ;
  - по анионному механизму для  $\gamma$ -бутиролактона.
2. Напишите реакцию сополимеризации для изопрена и стирола. Какие возможны изменения в полимере при применении различных растворителей?
3. Какие способы возможны для активации полимера полибутадиена? Напишите реакции активации полибутадиена при помощи хлора, соляной кислоты, надбензойной кислоты.
4. Напишите возможные реакции образования реакционноспособных полимеров на основе активированных полимеров стирола.
5. Какие полимерные материалы используются для производства подземных трубопроводов, оболочек кабелей и различных пленок? Приведите примеры.
- 6\*. Рассчитайте константу полимеризационно–деполимеризационного равновесия, степень полимеризации полимера и температуру равновесия полимеризации, если в качестве мономера использовали акрилонитрил.

## Вариант 10

1. Напишите реакции полимеризации, протекающие:
  - по радикальному механизму при температуре 80-95°C для пентена-2;
  - по катионному механизму для винил-*втор*-бутилового эфира, если катализатором является  $\text{BF}_3$ , а сокатализатором плавиковая кислота;
  - по анионному механизму для  $\delta$ -валеролактона.
2. Органическое стекло представляет собой полимер сложного эфира, получаемого из метилового спирта и метакриловой кислоты (простейшей непредельной одноосновной кислоты). Напишите уравнение реакции получения оргстекла.
3. Какие способы возможны для активации полимера поли-*трет*-бутилметакрилата. Напишите реакции активации данного полимера при помощи хлора, воды, температуры.
4. Напишите возможные реакции образования реакционноспособных полимеров на основе активированных полимеров поли-*трет*-бутилметакрилата.
5. Какие полимеры называются термопластичными, терморективными? Укажите три состояния полимеров. Чем характеризуется переход из одного состояния в другое?
- 6\*. Рассчитайте константу полимеризационно–деполимеризационного равновесия, степень полимеризации полимера и температуру равновесия полимеризации, если в качестве мономера использовали акролеин.

## Практическая часть

### Полимеризация метилового эфира метакриловой кислоты (метилметакрилата)

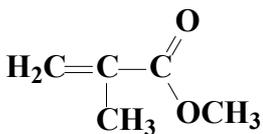
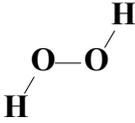
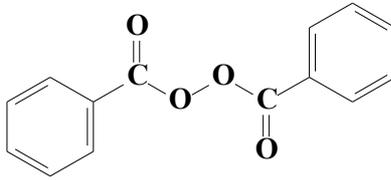
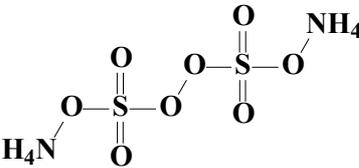
#### Цели работы:

1. Выявить сущность реакций полимеризации.
2. Написать уравнение реакции полимеризации метилового эфира метакриловой кислоты в полиметилметакрилат в присутствии различных инициаторов.
3. Определить наиболее эффективный инициатор процесса полимеризации метилметакрилата.

#### Экспериментальная часть

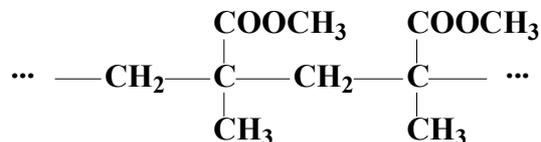
**Приборы:** термостат, 5 стеклянных пробирок, 5 резиновых пробок, снабженных воздушными холодильниками.

#### Реактивы:

Название и характеристика соединения	Формула соединения
<b>Метилловый эфир метакриловой кислоты</b> (метилметакрилат) – бесцветная жидкость с приятным эфирным запахом, легко воспламеняющаяся, поэтому при работе с ней необходимо тщательно соблюдать правила противопожарной безопасности. $T_{пл} = -48,2^{\circ}\text{C}$ ; $T_{кип} = 100,6^{\circ}\text{C}$ . <i>Местное действие жидкого мономера на кожу оказывает временное слабое раздражение. Первый признак острого отравления – угнетенное состояние, после чего наступает нарушение дыхания, раздражение слизистой оболочки глаз.</i>	
<b>Перекись водорода</b> (пероксид водорода), 30 %-ый раствор – бесцветная жидкость с «металлическим» вкусом, неограниченно растворимая в воде, спирте и эфире. Концентрированные растворы ее чрезвычайно взрывоопасны. <i>Местное действие на кожу: оказывает временное слабое раздражение.</i>	
<b>Перекись бензоила</b> (пероксид бензоила) – белое кристаллическое вещество с легким запахом миндаля, неустойчивое, способное разлагаться со взрывом при сотрясении, трении, нагревании. Растворима в эфире, бензоле, трудно растворима в воде. $T_{пл} = 106-108^{\circ}\text{C}$ . <i>Местное действие на кожу: оказывает временное слабое раздражение.</i>	
<b>Персульфат аммония</b> (надсерноокислый аммоний, пищевая добавка E923) – белое кристаллическое вещество, хорошо растворимое в воде. Сильный окислитель, в воде разлагается с выделением кислорода и озона, в сухом виде хранится неограниченно долго. $T_{разл} = 120^{\circ}\text{C}$ . <i>Широко применяется в качестве ускорителя процессов полимеризации и поликонденсации.</i>	

**Полиметилметакрилат** – продукт полимеризации метилметакрилата – синтетический полярный термопластичный полимер. Твердое жесткое прозрачное вещество. Полиметилметакрилат получают преимущественно радикальной полимеризацией метилметакрилата при умеренных температурах в присутствии пероксидных инициаторов.

Полиметилметакрилат содержит в цепных макромолекулах группы:



Полимеризация осуществляется главным образом в блоке или суспензии, а также в эмульсии, реже в растворе. Температура стеклования полимера - 115-120°C. Выше температуры 200°C полиметилметакрилат деполимеризуется.

Основные области применения полиметилметакрилата определяются его главным качеством – высокой прозрачностью. Полиметилметакрилат используется в светотехнике, медицине, авиа- и машиностроении. Листовой полиметилметакрилат применяется для изготовления светильников, атрибутов рекламы, дорожных знаков, боксов для CD-дисков, прозрачных корпусных деталей промышленного оборудования, бытовой техники и оргтехники. Гранулированный полиметилметакрилат перерабатывают экструзией в профилированные изделия и трубы, а литьем под давлением – в линзы, призмы, очки и другие элементы оптики. Также из полиметилметакрилата льют рассеиватели фар, фонарей, прочих осветительных приборов, шкалы и индикаторы для всевозможного оборудования, прозрачные канцелярские принадлежности, элементы приборов для переливания крови в медицинской технике и элементы резонаторов в лазерной технике.

### *Выполнение эксперимента*

Работу следует выполнять в следующей последовательности:

**Шаг 1.** Взять 5 пробирок, пронумеровать их.

**Шаг 2.** В каждую пронумерованную пробирку поместить по 1-2 см<sup>3</sup> метилового эфира метакриловой кислоты, а также добавить:

- в пробирку № 1 примерно равный объем перекиси водорода,
- в пробирку № 2 несколько крупинок перекиси бензоила,
- в пробирку № 3 раствор персульфата аммония (1 грамм персульфата аммония растворяют в 3 мл воды),
- в пробирку № 4 несколько крупинок перекиси бензоила и капельку йода,
- в пробирку № 5 ничего не добавлять (контрольный опыт).

**Шаг 3.** Закрывать пробирки резиновыми пробками, снабженными воздушными холодильниками.

**Шаг 4.** Установить каждую пробирку в штатив и поместить в водяной термостат.

**Шаг 5.** Установить на термостате температуру 80-90°C.

**Шаг 6.** После достижения заданной температуры внимательно следить за ходом реакции в каждой пробирке.

– Смесь в пробирке № 1 при встряхивании постепенно становится однородной и через 5-10 минут превращается в мягкую прозрачную смолу, которая при охлаждении мутнеет и постепенно твердеет.

– В пробирке № 2 крупинки перекиси бензоила быстро растворяются, довольно скоро жидкость внезапно (иногда с резким звуком) превращается в густую белую массу.

– В пробирке № 3 через несколько минут появляются белые хлопья, при дальнейшем нагревании и встряхивании они слипаются в комок смолы, который тонет и становится прозрачным.

– В пробирке № 4 крупинки перекиси бензоила быстро растворяются, йод окрашивает смесь в коричневый цвет, который со временем обесцвечивается. При дальнейшем нагревании жидкость внезапно превращается в густую белую массу.

**Шаг 7.** Отметить в протоколе время реакции полимеризации для каждого инициатора.

#### **Форма записи результатов протокола эксперимента**

№ опыта	Загрузка		Температура, °С	Время, мин.	Выход полимера		Скорость полимеризации, % / мин
	мономер	инициатор			г	%	
1							
2							
3							
4							
5							

После завершения лабораторной работы, следует оформить отчет, который должен содержать:

1. Тему лабораторной работы.
2. Цель работы.
3. Приборы и реактивы.
4. Краткое описание опытов, а также результаты эксперимента в виде таблицы.
5. Основную реакцию данной работы.
6. Выводы.

***Не забудьте помыть за собой посуду и убрать рабочее место!***

## ЛИТЕРАТУРА

1. Исэ, Н. Полимеры специального назначения [Текст] / Н. Исэ, Т. Акитомо, И. Табуси, пер. с яп. А. В. Хачояна; под ред. Б. А. Розенберга. – М.: Мир, 1983. – 208 с.
2. Киреев, В.В. Высокомолекулярные соединения [Текст] / В.В. Киреев – М.: Высшая школа, 1992. – 512 с.
3. Лачинов, М.Б. Методические разработки к практическим работам по синтезу высокомолекулярных соединений. Часть 1 [Текст] / М.Б. Лачинов, Е.В. Черникова, под ред. В. П. Шibaева. – М.: МГУ, 2002. – 58 с.
4. Говарикер, В.Р. Полимеры [Текст] / В.Р. Говарикер, Н.В. Висванатхан, Дж. Шридхар. – М.: Наука, 1990. – 396 с. – ISBN: 5-02-001425-7.
5. Оудиан, Дж. Основы химии полимеров [Текст] / Дж. Оудиан. – М.: Мир, 1974. – 614 с.
6. Шур, А.М. Высокомолекулярные соединения [Текст] / А.М. Шур. – М.: Высшая школа, 1981. – 656 с.
7. Краткий справочник физико-химических величин [Текст] / под ред. А.А. Равделя, А.М. Пономаревой. – 10-е изд., - СПб.: «Иван Федоров», 2002. – 240 с. – ISBN: 5-81940-071-2.

## СОДЕРЖАНИЕ

Введение .....	3
Теоретическая часть.....	4
Вопросы предлабораторного контроля.....	24
Задания предлабораторного контроля.....	25
Практическая часть (лабораторная работа).....	30
Литература.....	33

Учебное издание

**Бондырева Елена Юрьевна**  
кандидат педагогических наук

**Вдовина Светлана Владимировна**  
кандидат химических наук

**Кутузова Галина Сергеевна**  
кандидат технических наук, доцент

# **ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ**

## **МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ**

Корректор Габдурахимова Т.М.  
Худ. редактор Федорова Л.Г.

Сдано в набор 14.04.2014  
Подписано в печать 26.05.2014.  
Бумага писчая. Гарнитура Таймс.  
Усл. печ. л. 2,2. Тираж 100.  
Заказ №26.

НХТИ (филиал) ФГБОУ ВПО «КНИТУ».  
г. Нижнекамск, 423570, ул.30 лет Победы, д.5а.