

3-дәріс

Аты. Полимерлер синтезі. Радикалды полимерлеу.

Мақсаты: келесі танымдық оқыту нәтижелерін қалыптастырады:

- тізбекті полимерлеудің негізгі процестерін тұжырымдау;
- тізбекті полимерлеудің әртүрлі нұсқалары кезінде тізбектің үзілу түрлерін анықтау;
- полимерлеу түрін анықтау (радикалды);
- радикалды полимеризацияның кинетикалық параметрлерінің полимерлердің молекулалық массасымен өзара байланысын табу;

Дәрістің мазмұны: Полимерлерді алудың негізгі әдістерін жіктеу.

Полимерлеу. Полимерлеу термодинамикасы. Тізбекті полимерлеу процестерінің жіктелуі. Радикалды полимерлеу. Радикалды полимерлеуді бастау. Бастамашылар түрлері. Тізбектің өсу, бұзылу және берілу реакциялары. Трансформацияның төмен дәрежесіндегі радикалды полимеризация кинетикасы.

Сынақ сұрақтары:

1. Макромолекулалардың түзілу тізбегінің негізгі кезеңдерін атаңыз.
2. Радикалды полимерлеуді бастаудың негізгі әдістерін атаңыз.
3. Массадағы радикалды полимерлеу жылдамдығының теңдеуін шығарыңыз.
4. Массадағы радикалды полимеризация кезінде пайда болған макромолекулалардың ұзындығына әсер ететін факторлар қандай?
5. Радикалды полимерлеу кезінде тізбектің мүмкін болатын реакцияларын тізімдеңіз.
6. Полимерлеудің шекті температурасы ұғымын анықтаңыз.

Дәріс мазмұны бойынша әдебиеттер:

1. Ерғожин Е.Е. Жоғары молекулалық қосылыстар химиясы. – Алматы: Альманах, 2019. - 451 б.
2. Ерғожин Е.Е., Құрманәлиев М.Қ. Полимерлердің химиясы мен физикасы. – Алматы: ҚР Жоғары оқу орындарының қауымдастығы, 2012. - 391б.
3. Ерғожин Е.Е., Құрманәлиев М.Қ. Жоғары молекулалық қосылыстар химиясы. – Алматы: Print-S, 2008. – 407 б.
4. Абдықалыкова Р.А. Полимерлерді хим. түрлендіру ж/е модиф. // Оқу құр. – Алматы: Қазақ униv, 2003. – 44 б.
5. Абдықалыкова Р.А., Рахметуллаева Р.К., Үркімбаева П.И. Оқу құралы. – Алматы: Қазақ университеті, 2015. – 253 б.
6. Қаржаубаева Р.Ғ. Полимерлеу процестерінің химиясы // Оқу құр. – Алматы: Қазақ университеті, 2002. – 80 б.
7. Семчиков Ю.Д. Высокомолекулярные соединения: Учебник для вузов. – М.: Академия, 2008. – 366 с.
8. Киреев В.В. Высокомолекулярные соединения. Учебник. – М.: Юрайт, 2020. – Т1, 365 с, Т2, 243 с.
9. Зезин А.Б. Высокомолекулярные соединения. Учебник и практикум. – М.: Юрайт, 2017. – 340 с.
10. Кулезнев В.Н., Шершнеv В.А. Химия и физика полимеров. – М.: Колос С, 2014. – 367 с.

Полимерлер синтезі. Радикалды полимерлеу.

1. Негізгі түсініктері. Медицинада қолданылатын полимерлерді алудың негізгі екі әдісі бар: полимерлену және поликонденсациялану. Сонымен қатар белгілі полимерлердің қасиеттерін химиялық реакциялар арқылы түрлендіруге болады.

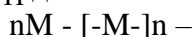
Полимерлену – мономерлердің активтік орталыққа тізбектеліп қосылуының нәтижесінде макромолекулалардың түзілу үдерісі. Полимерлену реакциясын жалпы түрде былай көрсетуге болады: $nM - [-M-]_n$ - Реакция нәтижесінде қосалқы заттар бөлінбейді, ал алынған полимерлердің құрамы мономерге сай келеді.

Поликонденсациялану – көп функционалды қосылыстардың функционалды топтарының әрекеттесуінен жоғары молекулалық қосылыстар түзілу реакциялары. Көп жағдайда төмен молекулалық қосалқы заттар бөлінеді.

Химиялық түрлендіру - химиялық реакциялардың әсерінен макромолекулалардың полимерлену дәрежесі және химиялық құрылымының өзгеруі.

Полимерлену – мономерлердің активтік орталыққа тізбектеліп қосылуының нәтижесінде макромолекулалардың түзілу үдерісі.

Полимерлену реакциясын жалпы түрде былай көрсетуге болады:



Реакция нәтижесінде қосалқы заттар бөлінбейді, ал алынған полимерлердің құрамы мономерге сай келеді.

Полимерленуге қатысқан мономерлердің түрлеріне байланысты гомополимерлену (егер бір түрлі мономер) және сополимерлену (егер екі және одан да көп әртүрлі мономер қатысса) болып екіге бөлінеді.

Белсенді орталықтың табиғатына байланысты радикалды және иондық полимерлену деп ажыратады. Полимерлену тізбекті реакцияларға жатады

- **Радикалды** - белсенді орталық еркін радикал (өсуші радикал, макрорадикал);
- **Иондық** - белсенді орталық ион, иондық жұп немесе полярлы молекула болады
Ионды полимердің өзі **катионды** және **анионды** деп бөлінеді.
- **Анионды** - өсуші тізбектің шеткі атомында толық немесе жартылай оң заряд болады;
- **Катионды** - өсуші тізбектің шеткі атомында толық немесе жартылай теріс заряд болады.

Сонымен белсенді орталықтың табиғаты мен тізбектің өсу механизміне тәуелді жіктеледі радикалды, катионды және анионды.

2. Радикалды полимерлену

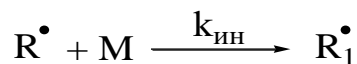
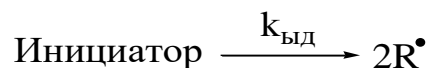
Радикалды полимерленуді қарастырған жағдайда макромолекулалардың мономер молекулалардан түзілуі еркін радикалды тізбек механизмі арқылы жүреді.

Радикалды полимерлеу бос радикалдардың түзілуі арқылы өтетін тізбекті реакция деп аталады. Бұл жоғары молекулалық қосылыстар алудың негізгі реакцияларының бірі. Оған винил және диен қатарларының әртүрлі мономерлері қатыса алады.

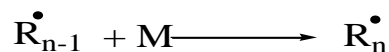
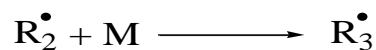
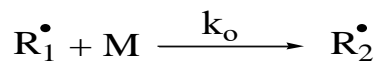
Қазіргі уақытта полимерлену кезінде реакциялық орталық өсетін тізбектің шетінде орналасатыны дәл анықталған. Сонда макромолекула осы орталыққа мономер молекулалары қосылғанда түзіледі және макромолекулалардың реакция басталған уақыттан бастап түзілетіні дәлелденген.

Ең қарапайым жағдайда еркін радикалды полимерлену процесінің кинетикалық сызбасы төменде көрсетілгендей үш сатыдан: иницирленуден, тізбектің өсуі мен тізбектің үзілуінен тұрады. Жалпы түрде мұны келесі сызба түрінде өрнектеуге болады:

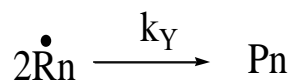
I Иницирлену:



II Тізбектің өсуі:



III Тізбектің үзілуі:

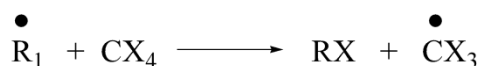


Кейбір реакцияларда бір радикалдар жойылып, олардың орнына басқа радикалдар түзілетіні анықталған. Сонымен, молекулалық тізбектің өсуі тоқталса да кинетикалық тізбек жойылмайды. Тізбекті жалғастырушы ретінде мономердің, полимердің, еріткіштің немесе басқа да бір қосылыстардың молекулалары болуы мүмкін.

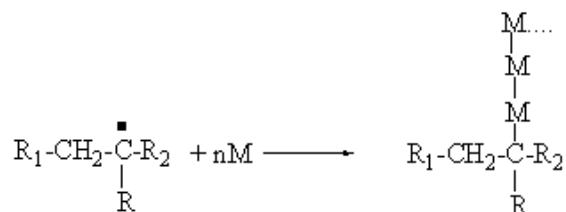
Мысалы:



немесе



Түзілген радикалдың активтігі төмен болып, жаңа полимерлі молекуланың өсуіне шамасы жетпеуі мүмкін. Мұндай жағдайда молекулалық пен кинетикалық тізбектердің үзілуі байқалады. Бұл реакциялар *тізбектің берілу реакциялары* деп аталады. Макромолекулаға берілу реакциясын келесі сызбамен көрсетуге болады:



R_1, R_2 – полимерлі тізбектер.

2.1. Иницирлеу

Радикалды полимерленуді иницирлеу - R* еркін радикалды орталықтарының түзілу процесі. Радикалды алу үшін көп жағдайда *инициатор* деп аталатын арнаулы заттарды қолданады. Бұл заттар жылу мен сәуленің әсерінен оңай гомолитикалық ыдырау процесіне ұшырайды.

Сыртқы орбиталарда жұпталмаған электрондардың болуына байланысты олар электрофильді қасиеттерімен, π электронды жұптарға, тіпті мономердің σ байланыстарына шабуыл жасау және оны еркін радикалға айналдыру қабілетімен сипатталады.

Инициатор ретінде қолданылатын заттар едәуір көп.

Мономерлердің реакциялық қабілеттілігіне, полимерлеу процесінің технологиялық ерекшеліктеріне, түзілген полимерлердің табиғатына сәйкес инициаторларға әртүрлі талап қойылады:

- реакциялық қабілеттілігі бар еркін радикалды белгілі температура жағдайында генерирленуі;

- ыдыраған жағдайда газ тәрізді және (токсикалық) улы өнімдер түзілмеуі;

- полимерлену жүйесіндегі фазаларға біркелкі таралуы және т.б. керек.

Бос радикалдар жүйелерге физикалық факторлар әсер ету нәтижесінде, сондай-ақ химиялық жолмен - салыстырмалы түрде төмен байланыс энергиялары бар қосылыстардың гомолитикалық ыдырауынан немесе тотығу-тотықсыздану процестерінің нәтижесінде пайда болуы мүмкін.

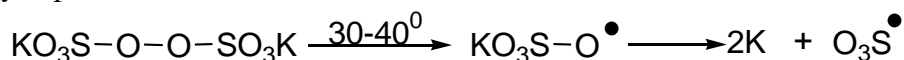
Сонымен, полимерлеу ортасындағы бос радикалдар жылу әсерінен (термиялық иницирлену), жарықтың әсерінен (фотоиницирлену), радиоактивті сәулеленуден (радиациялық иницирлену) туындауы мүмкін.

Өндірісте кездесетін инициаторлардың көбі – органикалық пероксидтер немесе азоқосылыстар. Фотохимиялық иницирлеу кезінде карбонил туындыларын көп қолданады. Себебі олар ультра-күлгін сәуленің әсерінен карбонил тобына жақын орналасқан С-С байланысы бойынша ыдырайды.

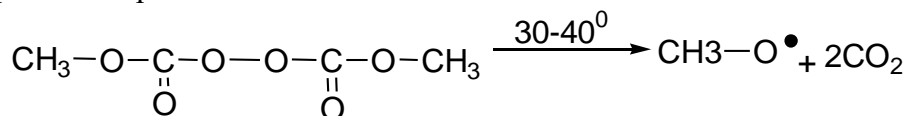
Инициаторларды органикалық қосылыстардың типіне сай ғана классификацияламайды, сонымен қатар оларды температурааралық топтарына жинақтауға болады.

Мысал ретінде келесі инициатор қатарын ыдырау температурасы артуы бағыты бойынша қарастыруға болады:

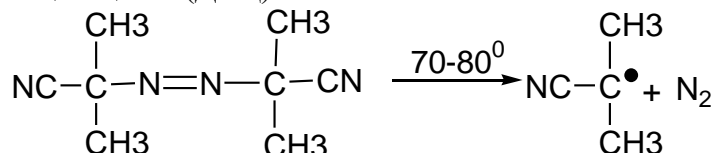
Калий персульфаты:



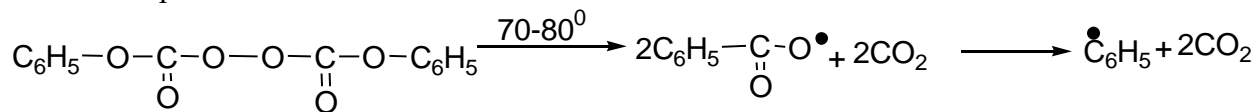
Диметилпероксидикарбонат



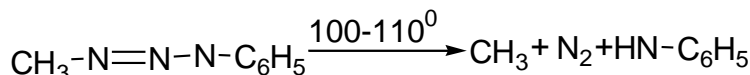
Динитрил азоизомай қышқылы (ДАК):



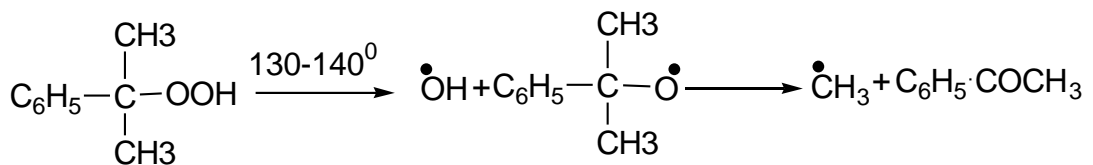
Бензоил пероксиды:



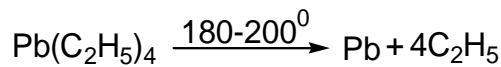
Метилфенилтриазен:



Изопропилбензолдың гидропероксиді:



Төрт этил қорғасын:

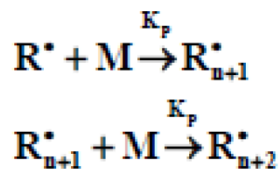


Жоғарыда көрсетілген бейнеден келесі тұжырым жасауға болады: кейбір бірінші ретті радикалдар одан әрі қарай ыдырауы мүмкін.

Бірақ инициатордың еркін радикалдардың эффекті акцепторлы болатын мономердің қатысуымен екінші ретті ыдырау бірден тоқталады. Иницирлеу реакциясына қатысатын еркін радикалдың қолдану коэффициенті, яғни инициаторлардың эффектілігі көп жағдайда бірден өзгеше келеді. Оның өзгеруі 0,5 < f < 1 аралығында болады.

2.2. Тізбектің өсуі

Радикалды полимерленудегі тізбектің өсуі мономер молекулаларының тізбекке сәйкес белсенді орталыққа дәйекті қосылуынан тұрады:



Макромолекулалық тізбектің өсуі иницирлеудің сипатына қарамастан, мономер молекулалары бастапқы радикалға қосылған сәттен басталады және өсіп келе жатқан тізбек бос радикалдың қасиеттерін сақтағанға дейін жалғасады. Әрбір макромолекуланың өсу процесі бірнеше секундқа немесе тіпті бірнеше минутқа созылады және жоғары молекулалық салмақты полимер түзіледі.

Көптеген мономерлер үшін K_0 шамасы шамамен 10^2 - 10^4 л/(моль×с) құрайды.

Тізбектің өсуі кезінде пайда болған макромолекулалардағы белсенді орталықтарға мономерлер бірнеше жолмен қосыла алады:

бір буынның ("соңы") аяғына екіншісінің басы ("бас") қосылады - қосылу "соңы басына" деп аталады;

бір мономерлі буынның соңы екіншісінің соңына қосылады - қосылу "соңы соңына" деп аталады;

бір мономерлік буынның басы екіншісінің басына қосылады - қосылу "басы басына" деп аталады.

Егерде макромолекуладағы буындар "басы соңына" қосылуы арқылы жүрген болса, онда полимердің құрылымы тұрақты болып саналады. Ал егерде буындардың бір біріне қосылуы "басы басына" немесе "соңы соңына" тіркеліп қосылса, онда тізбек құрылымды-тұрақты емес болып келеді.

Полимер тізбегінің өсу реакциясының жылдамдығы мономердің реакцияға қабілеттілігімен және өсіп келе жатқан полимер радикалының белсенділігіне байланысты болады.

Алынған полимердің құрылымы мономердің құрылымымен және оның полимерлену жағдайымен анықталады. Дегенмен, радикалды полимерлену кезінде буындардың тұрақты орналасуы бар полимерлерді алу қиын.

2.3. Тізбектің үзілуі

Жоғарыда айтылғандай, әрбір макромолекуланың өсу үрдісі шексіз созылмайды. Полимер тізбегінің өсуі белгілі бір уақытта тоқтап оның үзілуі байқалады. Бұл кезеңде бос валенттілік немесе заряд жоғалады.

Тізбектің үзілу реакциясы макрорадикалдың табиғатына, оның ұзындығы мен құрылымына, ортаның тұтқырлығына, температураға, реакциялық ортаның құрамына және т.б. байланысты әр түрлі жолдармен жүзеге асырылады. Көбінесе үзілу екі макрорадикалдың бір-бірімен байланысуы арқылы жүреді.

Жоғарыда келтірілген суреттен көріп отырғанымыздай, бұл реакция бір макромолекуланың пайда болуына әкеледі, яғни оның екі ұшында инициатордың ыдырауынан туындаған буындар бар. Мұндай үзіліс үрдісі макрорадикалдардың *рекомбинациясы* (қосылысы) деп аталады.

Екі макрорадикалдың өзара әрекеттесуі салдарында бір макрорадикалдың соңғы буынынан сутегі немесе галоидтық атомның бөлінуінен және оның бос валенттілігінің қанықтылығымен екіншісіне ауысуына байланысты болуы мүмкін. Бұл жағдайда тізбек үзілген кезде екі макромолекула түзіледі, олардың біреуінің соңғы буында қос байланыс пайда болады:

Мұндай тізбектің үзілу үрдісі макрорадикалдардың *диспропорциясы* деп аталады.

Тізбектегі үзіліс реакцияларының жылдамдық константалары 10^6 - 10^8 л/(моль*с) құрайды.

Түзілген полимердің молекулалық массасы тізбектің үзілу сипатына тікелей байланысты. Атап айтқанда, рекомбинация арқылы тізбек үзілген жағдайда тізбектердің ұзындығы 2 есе үлкен болады.

Мысалы, стиролды полимерлеу кезінде тізбектің үзілуі рекомбинациялану, метилметакрилат – негізінен диспропорциялану, ал винилацетатты полимерлеу жағдайында-екі бағытта жүретіні, бірақ диспропорция басымырақ екені анықталды.

Макромолекуланың негізгі тізбегіндегі орынбасарларының мөлшерінің ұлғаюы, оның қаттылығының жоғарылауына және сегменттік қозғалғыштығының төмендеуіне әкеледі, сонымен қатар тізбектің үзілу жылдамдығының константасының төмендеуіне әкеледі.

Ең қатты полимер - поли-N-винилкарбазолдың үзілу константасы ($K_v=2,5 \cdot 10^5$ л/моль) винилхлоридтің ($K_v=5 \cdot 10^8$ л/моль) полимерленуі кездегі үзілу константасына қарағанда үш есе аз.

Тізбекті реакциялар үшін кинетикалық тізбектің ұзындығы туралы түсінік бар, ол радикал сияқты бір бастапқы белсенді бөлшектен туындаған химиялық актілер санына тең. Полимерлеу кезінде кинетикалық тізбектің дамуы, яғни мономердің белсенді орталыққа қосылу актілерінің реттілігі материалдық тізбектің – макромолекулалардың өсуімен жүреді.

Кинетикалық сызба жасаған уақытта деполимерлену реакцияларын да есепке алу керек. Деполимерлену реакциясы кезінде мономер молекуласы макрорадикалдан бөлінуі және полимер молекуланың ішінде де байланыстар үзілуі мүмкін.

Элементарлы реакциялардың кинетикалық константаларын анықтау қосылыстардың реакцияға бейімділігінің құрылысымен байланысты екендігіне де жауап беруі мүмкін. Кинетикалық зерттеулер полимерлерді алудың алдын ала реакция жағдайын керекті полимерлену дәрежесіне дейін болжауға мүмкіндік береді.

Полимерлену бейімділігімен қанықпаған қосылыстардың құрылысы арасында байланыс бар екендігін тұңғыш рет орыс ғалымы С.В. Лебедев диен және аллен қосылыстарының кинетикасын зерттегенде көрсетті.

Бірақ бұл реакцияларды толығырақ зерттеу тек полимерлену реакцияларының тізбекті жүретінін дәлелденгеннен кейін ғана іске асырылады және де полимерленудің кейбір ерекшелігі жүйеде басқа бөтен заттардың болуына да тәуелді екені анықталды.

Кинетикалық зерттеулердің реакцияның бастапқы сатысында жүргізілгені өте қолайлы. Оның негізгі себебі түзілген полимер процестің жүруіне іс жүзінде әсер етпейді.

Кинетикалық сызба жасаған уақытта қолайлы болу үшін кейбір болжамалар енгізіледі. Жоғарыда көрсетілген болжамдар бойынша, полимерлену процесі үш сатыдан:

иницирленуден, тізбектің өсуі мен үзілуінен тұрады. Осыған қоса келесі болжамдар да қолданылады:

1. Радикалдардың реакцияға бейімділігі тізбектің ұзындығына байланысты емес. Бұл болжам, әсіресе полимерлі радикал 3-4 мономерлік буындарынан тұратын болса, өте қолайлы.

2. Тізбектің орташа ұзындығы өте үлкен шама.

3. Негізгі болжамның бірі – стационарлық күй әдісін қолдану. Бұл әдіс бойынша, аралық өнімдер (еркін радикалдар) реакцияда аз мөлшерде түзіледі және олардың концентрацияларының өзгеру жылдамдықтары түзілу не жойылу жылдамдықтарынан едәуір аз деп алынады.