

### Лекція 3.

**Тема.** Полімеризація. Основні положення.

**Мета.** Визначення основних термінів, що стосуються полімерів. Ознайомлення з механізмами радикальної полімеризації.

**Вступ.** Багато органічних сполук з кратними зв'язками  $C=C$ ,  $C=O$ ,  $C=N$ ,  $C\equiv C$ , а також циклічні мономери здатні в певних умовах за рахунок розкриття кратних зв'язків або циклів утворювати довгі лінійні ланцюги  $-M-M-(M)_n-M-$ . Необхідно розглянути основи полімеризації для розуміння механізмів і розгляду особливостей синтезу галогеновмісних полімерів. Адже ПВХ – термопластичний полімер, який одержують полімеризацією ВХ, ПВДХ синтезують полімеризацією ВДХ, політетрафторетилен (ПТФЕ) отримують полімеризацією вихідного мономера – тетрафторетилену (ТФЕ).

#### План.

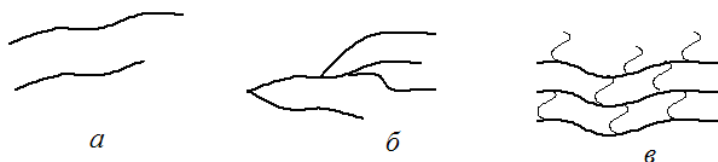
1. Основні терміни у хімії полімерів.
2. Методи синтезу полімерів.
3. Механізм радикальної полімеризації.
4. Реакційна здатність галогеновмісних мономерів до полімеризації.

1. Основні терміни у хімії полімерів.

Полімерні речовини – багатоатомні високомолекулярні ковалентно зв'язані структури – старі, як наш світ.

За **походженням** високомолекулярні сполуки ділять на природні – полімери, які безпосередньо знаходяться у природі (наприклад, полісахариди, білки, нуклеїнові кислоти); штучні – продукти хімічної модифікації природних полімерів (наприклад, віскоза, нітроцелюлоза, ацетати целюлози); синтетичні – продукти полімеризації або поліконденсації синтетичних матеріалів (наприклад, поліетилен, полівінілхлорид, полістирен).

Залежно від **будови** макромолекул полімери можуть бути лінійними, розгалуженими та зшитими (рис. 3.1). Лінійні та розгалужені полімери, як правило, плавляться при нагріванні та розчиняються в певних розчинниках, тоді як усі зшиті полімери – неплавкі та нерозчинні.



**Рис.3.1.** Лінійна (а), розгалужена (б) та зшита (в) будова полімерів.

За **хімічною будовою** головного ланцюга полімери розділяють на гомо- та гетероланцюгові. Макромолекули гомоланцюгових полімерів побудовані з однакових атомів, наприклад, атомів Карбону, Сульфуру, Силіцію, Фосфору та ін. Гетероланцюговими полімерами називаються високомолекулярні сполуки, основний ланцюг яких містить атоми різних елементів, зокрема Карбон, Оксиген, Нітроген, Фосфор, Сульфур тощо. До гетероланцюгових полімерів належать: полівінілхлорид, поліаміди, поліетиленгліколь, білки та ін.

На відміну від низькомолекулярних речовин, які утворені з молекул однакової структури та розміру, високомолекулярні сполуки переважно є **сумішами макромолекул** однакової чи різної структури та різної молекулярної маси. Однакову молекулярну масу мають макромолекули тільки природних полімерів – біополімерів: білків і нуклеїнових кислот. Синтетичні полімери у переважній більшості випадків є сумішшю полімергомологів – макромолекул різної довжини.

Залежно від **виду** тих, що беруть участь в процесі **мономерів** розрізняють **гомополімеризацію** (один мономер) і **кополімеризацію** (два мономери або більш).

**Полімер** – речовина, що складається з ланцюгів (макромолекул), у яких багаторазово повторюється один або кілька типів атомів або груп атомів (мономерних ланок), з'єднаних між собою у кількості, достатній для виявлення комплексу певних властивостей. Комплекс властивостей практично не змінюється у разі додавання чи вилучення однієї або кількох складових ланок.

**Мономер** – речовина, молекули якої можуть утворювати мономерні ланки у ланцюзі полімеру. Мономери є низькомолекулярними сполуками (НМС).

**Мономерна ланка** – складова ланка ланцюга, яку утворює одна молекула мономера під час полімеризації.

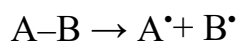
**Ступінь полімеризації** молекули полімеру – кількість мономерних ланок у ланцюзі полімеру. За рекомендаціями ІЮПАК ступінь полімеризації є основним критерієм розміру макромолекул полімерів.

**Полімеризація** – ланцюговий процес утворення полімеру послідовним приєднанням молекул мономеру до активних центрів реакційної системи. Залежно від типу активного центру може бути радикальною або йонною.

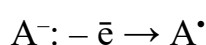
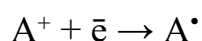
**Поліконденсація** – ступінчастий процес утворення полімеру за одночасної взаємодії всіх молекул реакційної системи.

**Радикал** за сучасним визначенням – **частинка**, що має неспарений електрон, існує частку секунду. Радикали утворюються 2 способами:

1) розриванням одинарного зв'язку:



2) перенесенням електрона з йона або на йон:



Речовини, здатні генерувати радикали, називаються **ініціаторами I**. У їх присутності найчастіше здійснюють реакцію радикальної полімеризації.

**Термопласти** — полімерні матеріали, здатні зворотньо переходити при нагріванні у в'язкотекучий стан. За звичайної температури термопласти знаходяться в твердому стані. При підвищенні температури вони переходять у високоеластичний і далі — у в'язкотекучий стан, що забезпечує можливість формування їх різними методами. Під час охолодження відбуваються зворотні явища, і полімер з рідкого стану переходить у твердий. Оскільки хімічна природа полімеру при цьому не змінюється, то ці переходи можуть повторюватися багато разів, що дозволяє, зокрема, переробку побутових і виробничих відходів з термопластів на нові вироби.

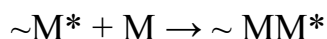
## 2. Методи синтезу полімерів.

Одержати полімери можна або **синтезом** з низькомолекулярних сполук (НМС) – мономерів, або з високомолекулярних сполук (ВМС) шляхом **полімераналогічних перетворень** (хімічних перетворень полімерів).

Існують два основні методи синтезу полімерів з НМС: **полімеризація** і **поліконденсація**. Чим ж відрізняється полімеризація від поліконденсації?

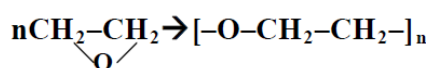
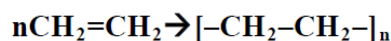
Детальне вивчення кінетики синтезу макромолекул показує, що побудувати ланцюг можна тільки двома механізмами – **ланцюговим** та **ступінчастим**.

Всі реакції полімеризації належать до ланцюгових: макромолекула виростає поступовим приєднанням (по одній) молекул мономера М до активного центра  $\sim M^*$  ланцюга, що росте:

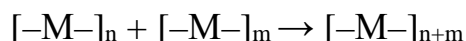


Молекули мономера не здатні реагувати між собою. Тільки після утворення активних центрів (радикалів або йонів) внаслідок реакції ініціювання починає рости ланцюг. Залежно від типу активного центра полімеризацію називають радикальною, аніонною або катіонною.

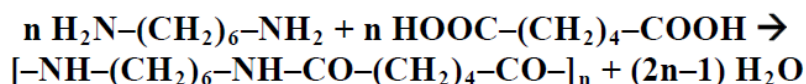
При полімеризації мономерів макромолекули утворюються в результаті розкриття ненасичених зв'язків (у алкенів) або розриві хімічних зв'язків (в циклічних сполуках). В обох випадках хімічний склад мономера і мономерної ланки однаковий. Прикладами реакції ланцюгової полімеризації є всі процеси отримання полімерів з етилену і його похідних, а також деяких циклів:



Реакції поліконденсації зараховують до ступінчастих процесів. Ініціювання для зростання ланцюга не потрібне, бо молекули мономерів здатні реагувати без будь-яких додаткових активних центрів – вони всі активні. За ідеалізованою схемою подвоєння мономер зникає вже на початку реакції, перетворюючись на димер. Димери з'єднуються між собою в тетрамери, ті – в октамери і т.д. Тобто будівництво ланцюга відбувається блоками:



У процесі ступінчастої поліконденсації різні бі- і поліфункціональні сполуки з різними функціональними групами реагують один з одним. Наприклад, при реакції діаміну з дикарбоною кислотою утворюється лінійний полімер і вода:



Якщо під час полімеризації ріст ланцюга відбувається за арифметичною прогресією, то під час поліконденсації – за геометричною.

**Полімеризація** отримала широке поширення серед методів синтезу полімерів. Чому вона важлива для дослідників, науковців і технологів?

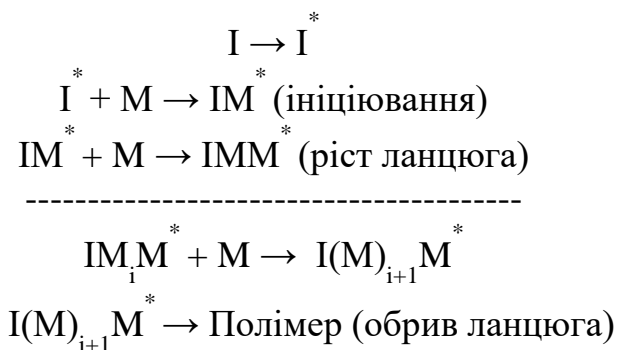
Причини такого значного інтересу до одного з методів отримання полімерів визначаються кількома обставинами.

По-перше, це триваючий розвиток промислових процесів одержання полімерів методами полімеризації (поліолефіни, полістирол, поліформальдегід, поліакрилати та ін.). Якщо врахувати, що із загальної кількості вироблених полімерів близько 75% є термопластами, з яких більша частина (близько 50%) поліолефінів, всі полівінілхлоридні, поліакрилатні, синтетичні каучуки отримується полімеризацією, така увага цілком виправдана.

По-друге, це те, що полімеризація представляє величезну різноманітність можливостей для хіміка-технолога. Так існують сотні мономерів, здатних до полімеризації і структурна різноманітність цих мономерів також надзвичайно велике (алкени всіх видів, циклічні сполуки, альдегіди, кетони та ін.). Найбільш поширена і вивчена полімеризація вінілового і дієнового рядів.

Полімеризація **викликається** первинними активними центрами, що утворюються з спеціально введених сполук: ініціаторів при радикальній полімеризації і каталізаторів при іонній, або в результаті фізичного впливу на систему, наприклад, шляхом опромінення мономера. Залежно від природи активного центру **розрізняють** іонну і радикальну полімеризації.

Загальна схема полімеризації, незалежно від природи активних центрів, може бути представлена наступним чином:



Для ланцюгових реакцій існує поняття довжини **кінетичного ланцюга** – числа хімічних актів, збуджених однією вихідною активною часткою, наприклад радикалом. При полімеризації розвиток кінетичного ланцюга, тобто послідовність актів приєднання мономера до активного центру, супроводжується зростанням **матеріального ланцюга** – макромолекул.

### 3. Механізм радикальної полімеризації.

**Радикальна полімеризація** – один з видів синтезу полімерів – це полімеризація, зростаючі ланцюги якої є вільними макрорадикалами. В даний час на цей метод синтезу доводиться біля 3/4 спільного світового випуску полімерів (у промисловості ним отримують полівінілхлорид, поліетилен, полістирол).

Широке застосування цього методу в промисловості зумовлене наступними причинами:

- малою чутливістю до домішок і середовища, характерним для іонної полімеризації;
- здатністю деяких мономерів (вінілхлорид, вінілацетат) полімеризуватися тільки під дією вільних радикалів.

**Мономерами** в радикальній полімеризації є речовини, що містять подвійні або потрійні ненасичені зв'язки та циклічні сполуки, здатні в процесі полімеризації розкривати цикли. Таким чином, при полімеризації ланцюги макромолекул:

- або повністю зберігають склад і порядок сполучення атомів, що відповідає вихідним мономерам,
- або містять таку ж кількість атомів, але з деякими змінами в результаті їх взаємного сполучення.

До числа розповсюджених мономерів, які здатні вступати в радикальну полімеризацію, належать етилен, вінілхлорид, тетрафторетилен, акрилонітрил, метакрилонітрил, метакрилат, метилметакрилат, стирен, бутадієн, хлоропрен та інші.

Радикальна полімеризація протікає за **ланцюговим** механізмом.

Основними стадіями радикальної полімеризації є:

- 1) ініціювання (генерація радикалів);
- 2) зростання (ріст) ланцюга;
- 3) обрив ланцюга;
- 4) передача ланцюга.

#### **Характеристика основних стадій.**

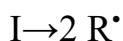
**1. Ініціювання** – це утворення радикалів або активних центрів, яке здійснюється під дією:

- хімічних ініціаторів (хімічне ініціювання).
- тепла (збільшення кінетичної енергії молекул мономера під час його нагрівання – термічне ініціювання);
- світла (фотоініціювання);
- іонізуючих випромінювань ( $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -, рентгенівські промені, прискорені електрони – радіаційне ініціювання);
- плазми (ініціювання плазмою).

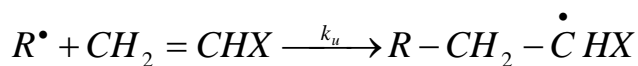
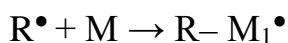
Найчастіше використовують **хімічне ініціювання**, при якому утворення вільних радикалів відбувається внаслідок термічного (до 150 °С) і фотохімічного **розпаду різних сполук**, що містять нестабільні (лабільні) зв'язку, а також в результаті окисно-відновних реакцій.

Інші способи ініціювання малоефективні, тому що супроводжуються різними побічними реакціями (розгалуження, деструкція і т.д.).

При дисоціації молекули ініціатора утворюється два радикали:

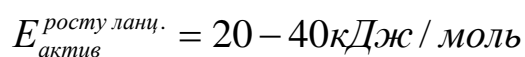
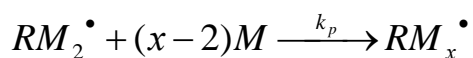
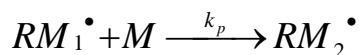


Радикал  $R^{\bullet}$ , утворений при ініціюванні ініціатора  $I$ , приєднується до подвійного (=) зв'язку мономера  $M$  і починає реакційний ланцюг:



Найбільш поширеними ініціаторами є неорганічні і органічні пероксиди та гідрпероксиди, азосполуки. Це сполуки із зв'язками O–O, C–O, C–N. Вибір ініціатора зумовлений його розчинністю в мономері або розчиннику і температурою, при яких може бути досягнута певна швидкість отримання вільних радикалів. Енергія дисоціації їхніх зв'язків:  $E_{актив}^{иниц.} = 110 - 165 \text{ кДж / моль}$ .

**2. Зростання ланцюга** полягає в послідовному приєднанні молекул мономеру до активного центру (утвореного після приєднання радикалу до першої мономерної ланки) із збереженням зростаючим ланцюгом характеру вільного радикалу і передачею активного центру на кінець ланцюга:



Стадія росту ланцюга характеризується малою енергією активації (20–40 кДж/моль) і великою швидкістю реакції. Енергія активації та константа швидкості реакції залежать від природи мономерів і параметрів реакційного середовища.

Молекула мономера може приєднуватися до зростаючого макрорадикала різними способами. Так, розрізняють приєднання по типу «голова до хвоста», «хвіст до хвоста», «хвіст до голови» і «голова до голови». При цьому за «голову» та «хвіст» приймають відповідно групи мономера  $-\text{CH}_2-$  та  $-\text{CHX}-$ .

З підвищенням температури зростає швидкість радикальної полімеризації. В середньому підвищення температури на 10 °С призводить до збільшення швидкості реакції полімеризації у 2–3 рази. Водночас зменшується середня маса полімеру і зростає вміст низькомолекулярних продуктів.

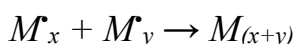
В результаті кожного елементарного акту відбувається утворення нового радикала, до якого приєднується нова нейтральна молекула, тобто **кінетичний ланцюг** перетворюється на **матеріальний**.

**3. Обрив ланцюга** – відбувається в результаті загибелі активних центрів.

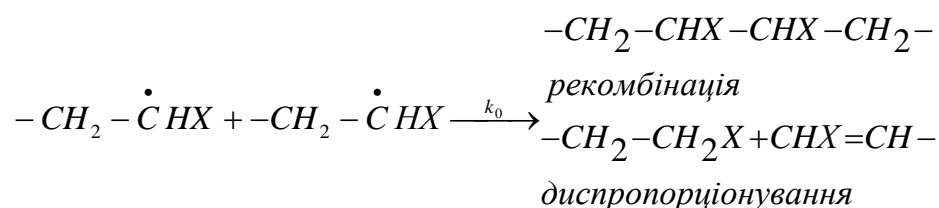
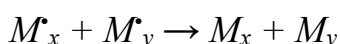
$$E_{\text{актив}}^{\text{обриву}} = 8 - 17 \text{ кДж / моль}$$

Обрив може бути при будь-якій довжині зростаючого макрорадикала. При цьому виходять макромолекули різної довжини. Обрив найчастіше відбувається такими способами:

а) шляхом **рекомбінації**:



б) **диспропорціонування**:



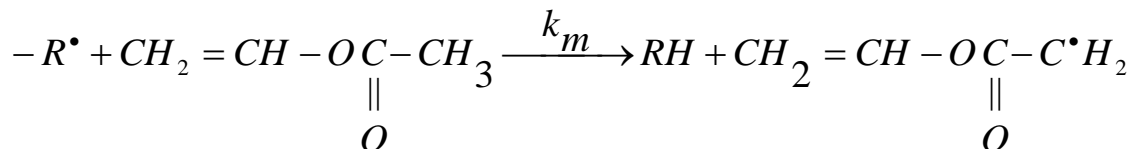
Можливий також обрив при взаємодії зростаючих радикалів з **низькомолекулярними** речовинами, присутніми в системі, зокрема, ініціатором.

**4.** Існують реакції, що обмежують довжину зростаючих макроланцюгів шляхом **передачі ланцюга**. Ці реакції протікають за рахунок відриву атома водню чи іншого рухомого атома від молекул ініціатора, мономера,



розчинника, регулятора росту (меркаптани) й інших домішок. В результаті макрорадикал перетворюється на валентнонасичену молекулу та одночасно утворюється новий радикал, здатний до продовження кінетичного ланцюга.

Наприклад, наведемо передачу ланцюга на молекулу мономера (якщо молекула мономеру містить рухливі атоми Н):



При взаємодії зростаючого радикала з молекулою передавача ланцюга припиняється ріст матеріального ланцюга, тобто не збільшується молекулярна маса утвореного полімеру – матеріальний ланцюг обривається; кінетичний ланцюг зберігається.

Реакції передачі ланцюга широко використовуються для регулювання молекулярної ваги у процесах синтезу полімерів.

#### 4. Реакційна здатність галогеновмісних мономерів до полімеризації.

Здатність мономерів до полімеризації визначається **термодинамічними і кінетичними чинниками**. Полімеризація термодинамічно можлива, якщо різниця вільних енергій мономера і полімеру  $\Delta G$  – негативна величина. Здатність мономера до полімеризації поряд з термодинамічними факторами визначається і кінетичними факторами: наявністю відповідного ініціатора і вибором умов.

Мономери, які утворюють полімери реакцією полімеризації, **неактивні**. Тільки після утворення активних центрів (радикалів або йонів) внаслідок реакції ініціювання починає зростати молекула полімеру. Залежно від **типу активного центра** полімеризацію називають радикальною, аніонною або катіонною.

Радикальні, катіонні і аніонні ініціатори не можна використовувати будь-як, так як різні мономери полімеризуються тільки в присутності ініціаторів певного типу. Мономери володіють значною селективністю по відношенню до типу активних центрів, які викликають їх полімеризацію (табл. 3.1).

Причину різного ставлення мономерів до активних центрів тієї чи іншої природи слід шукати в хімічній будові мономерів. Те, за яким типом протікає полімеризація мономера – радикальним, катіонним, аніонним – залежить від електронних та стеричних ефектів.

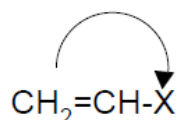
## Здатність до полімеризації деяких ненасичених мономерів

Мономер	Тип ініціювання		
	радикальний	катионний	аніонний
Етилен	+	+	+
Дієни-1,3	+	+	+
Галогеновані олефіни	+	-	-
Вінілові естери	+	-	-
Акрилати, метакрилати	+	-	+
Акрилонітрил	+	-	+
Вінілові етери	-	+	-
Альдегіди, кетони	-	+	+
Ізоціанати	-	-	+

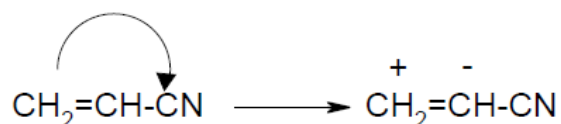
Але більшість мономерів полімеризується під дією радикальних ініціаторів, хоча швидкість реакції сильно залежить від природи мономеру та ініціатора. Зокрема, в реакціях радикальної полімеризації здатні брати участь абсолютна більшість промислових мономерів етиленового ряду, а також бутадієн і його похідні (хлоропрен, ізопрен). Активність мономерів в цих реакціях суттєво залежить від природи замісника при атомах Карбону.

Відомо, що вплив замісників X в вінілових мономерах  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{X}$  на їх реакційну здатність у радикальній полімеризації визначається електронними (спряження, індукційний ефект) та стеричним ефектами.

Перш за все слід виділити **ефект спряження**, який призводить до зміщення хмар  $\pi$ -електронів подвійного зв'язку в сторону замісника:



Таке зміщення супроводжується зменшенням ступеня взаємного перекривання хмар  $\pi$ -електронів, при цьому знижуються енергетичні витрати на поляризацію подвійного зв'язку, полегшується її розкриття, а отже, зростає реакційна здатність мономера. Спрямоване спряження зазвичай призводить до поляризації подвійного зв'язку, наприклад:



Завдяки такій поляризації знижується електронна густина подвійного зв'язку алкена, зростає дипольний момент молекули мономера і знижується

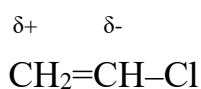
міцність подвійного зв'язку. В зв'язку з цим називають таку класифікацію активності мономерів:

- активні мономери: з великою енергією спряження (мономери, у яких подвійний зв'язок спряжений з ненасиченої групою замісника);
- неактивні мономери: спряження відсутнє або його енергія мала.

Полярні замісники в молекулах похідних етилену або бутадієну, які викликають поляризацію подвійного зв'язку, ще більше підвищують активність мономеру.

Крім спряження для замісників у подвійному зв'язку характерний **індукційний ефект**: позитивний (+ I) або негативний (-I).

Негативним індукційним ефектом характеризуються замісники – акцептори електронів (нітрогрупа, карбонільна, арильна групи, галогени та ін.). Акцептори електронів викликають підвищення електронної густини у того атома Карбону, з яким пов'язані замісники:



В обох випадках, тобто при наявності замісників електронодонорів і електроноакцепторів, збільшується реакційна здатність мономерів по відношенню до вільних радикалів.

Крім електронних ефектів, спряження і індукційного, замісники у подвійному зв'язку алкенів можуть характеризуватися **просторовим впливом**, результатом якого є екранування подвійного зв'язку і, отже, зниження реакційної здатності мономера. Але при цьому мають значення **розмір** замісників (об'єм) і їх **кількість** у одного вуглецевого атома.

Зі збільшенням розміру замісників в молекулі етилену або пропілену зростають просторові труднощі, що перешкоджають зближенню молекул мономера і радикала. При наявності в мономері тільки одного замісника реакція відбувається у всіх випадках незалежно від розміру замісника, але швидкість росту ланцюга зменшується в міру збільшення розміру замісника.

Радіус таких замісників як F, Cl, Br, I, CH<sub>3</sub> не перевищує 2,1 Å. Наявність при одному і тому ж атомі вуглецю двох таких малих за розміром замісників не викликає значних просторових утруднень для зближення молекули мономера і вільного радикала, а збільшення несиметричності будови мономеру викликає

ще більший зсув електронної густини до замісника, а значить і збільшення реакційної здатності цього мономера. Прикладом таких мономерів є вінілхлорид і вініліденхлорид:



Тому при полімеризації вініліденхлориду потрібно менше затратити енергії, ніж при полімеризації вінілхлориду.

Слід додати, що фторетилен полімеризуються незалежно від числа атомів фтору і їх положення (порівняно малі розміри замісника), а хлорпохідні – тільки у випадку несиметричної будови. Наприклад, 1,1-дихлоретилен полімеризується, а 1,2-дихлоретилен не здатний до полімеризації (табл. 3.2).

Табл. 3.2.

### Вплив замісників в етилені на здатність мономера до полімеризації

Замісник	Схильність мономера до полімеризації при положенні замісника в етені:				
	один	два		три	чотири
		1,1	1,2		
H	+	+	+	+	+
F	+	+	+	+	+
Cl	+	+	-	-	-
CH <sub>3</sub>	+	+	-	-	-
Br	+	+	-	-	-
I	+	+	-	-	-
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	+	-	-	-	-

*Примітка: «+» – полімеризація відбувається, «-» – полімеризація не відбувається.*

Розглянемо **порівняльну активність мономерів** на прикладі декількох заміщених етиленових сполук. Вона залежить від хімічної природи замісників при подвійному зв'язку мономерів і визначається стабільністю вільного радикалу, який утворюється при розриву  $\pi$ -зв'язку в молекулі мономера за рахунок атаки подвійного зв'язку радикалом ініціатора, його термічного, світлового і радіаційного руйнування.

Стабільність утвореного вільного радикалу мономера визначається можливістю спряження електронної хмари неспареного електрона цього

радикалу з електронною структурою замісника при атому Карбону. Останнє залежить від електроноакцепторних властивостей замісника. Вона тим більша, чим більшою здатністю до делокалізації електронної хмари володіє замісник.

В результаті активність мономерів вінілового ряду змінюється наступним чином:

стирол > бутадієн > акрилонітрил > метилакрилат > вінілхлорид >  
вінілацетат > вінілметиловий етер

У відповідності з прийнятим принципом оцінки активності мономерів у реакціях радикальної полімеризації, **активність радикалів**, які утворюються із цих мономерів, розміститься в антибатній (строго зворотній) послідовності. Іншими словами, час життя радикала тим менший, чим він активніший, тобто, чим менший ефект спряження неспареного електрона радикалу з електронною структурою замісника в молекулі мономеру.

### **Висновки.**

1. Розглянуто коротко основні види класифікацій полімерів та дано визначення основним термінам, які використовуються в хімії полімерів.

2. Наведено механізми утворення полімерних молекул – ланцюговий та ступінчастий. За цими механізмами відбувається утворення полімерів з НМС у відповідно полімеризаційному і поліконденсаційному методі синтезу.

3. Обґрунтовано широке поширення серед методів одержання полімерів полімеризації – як методу синтезу близько 50% всіх термопластів в світових масштабах і методу величезних можливостей для розробки технологій синтезу нових полімерів і вдосконалення існуючих видів.

4. Пояснено, що реакція полімеризації ініціюється активними центрами полімеризації, які мають різну природу, оскільки мономери в цьому методі синтезу полімерів є неактивними. Відповідно розрізняють радикальну і іонну (катіонну та аніонну) полімеризації.

5. Розглянуто механізм радикальної полімеризації, зростаючі ланцюги якої є вільними макрорадикалами. Дано характеристику основним стадіям радикальної полімеризації: ініціювання (генерація радикалів); зростання (ріст) ланцюга; обриву ланцюга; передачі ланцюга.

6. Проаналізовано здатність мономерів до участі в реакціях полімеризації в загальному і активність галогеновмісних мономерів зокрема. В результаті зроблено наступні висновки:

– здатність до полімеризації є найважливішою (для практичного використання цих сполук) властивістю подвійного зв'язку алкенів і їх галогенопохідних;

– реакційноздатність мономера і макрорадикалу визначається:

- спряженням і індукційним ефектом в молекулі;
- полярністю молекули;
- видом, розміром (об'ємом) замісника і кількістю замісників. Вплив замісника проявляється у зміні електронної густини подвійного зв'язку і здатності його стабілізувати можливий вільний радикал, катіон або аніон, що утворюється в процесі полімеризації;

– зміна електронної густини подвійного зв'язку під впливом замісників відбувається внаслідок

- полярності замісників в молекулах похідних етилену або бутадієну, які викликають поляризацію подвійного зв'язку;
- ефекту спряження – зміщення електронної хмари  $\pi$ -зв'язку в бік замісника, що теж призводить до поляризації подвійного зв'язку,
- індукційного ефекту – у галогеновмісних мономерів спостерігається негативний індукційний ефект: надлишкова електронна густина з'являється у того атома Карбону, з яким зв'язаний замісник;

– стабільність утвореного вільного радикалу мономера визначається можливістю спряження електронної хмари неспареного електрона цього радикалу з електронною структурою замісника при атому Карбону, що залежить від електроноакцепторних властивостей замісника;

– активність мономерів в реакціях радикальної полімеризації суттєво залежить не тільки від природи, а і від числа однакових або різних замісників в молекулі мономеру – стеричний ефект;

– за прийнятим принципом оцінки активності мономерів у реакціях радикальної полімеризації, активність радикалів, які утворюються із цих мономерів, є антибатна (строго зворотня);

– серед мономерів вінілового ряду активність вінілхлориду є менша середньої. Активність вініліденхлориду є вищою за активність вінілхлориду

через зростання поляризації подвійного зв'язку, причиною якого є наявність другого атому Хлору і асиметричність розміщення замісників відносно подвійного зв'язку у сполуці.

### **Література.**

1. Солодка Л. М., Побігай Г. А., Бурбан А. Ф. Хімія та фізико-хімія високомолекулярних сполук: Навч. посібник. – К.: Вид. дім «Києво-Могилянська академія», 2014. – 122 с.

2. Гетьманчук Ю.П., Братичак М.М. Хімія і технологія полімерів: Підручник. – Львів: Бескид Біт, 2006.– 496 с.

3. Реакционная способность, механизмы реакций и структура в химии полимеров / Под ред. А. Дженкинса, А. Ледвис. – М.: Мир, 1977. – 645 с.

4. Сутягин В.М., Бондалетова Л.И. Химия и физика полимеров: Учебное пособие. – Томск: Изд-во ТПУ, 2003. – 208 с.

5. Курта С.А., Курганський В.С. Хімія і технологія високомолекулярних сполук: Навчальний посібник. – Івано-Франківськ: Вид-во Прикарпатського нац. ун-ту. ім. В.Стефаника, 2010. – 291 с.

6. Платэ Н.А. Основы химии и технологии мономеров: Учеб. Пособие / Н.А. Платэ, Е.В.Сливинский. – М.: Наука: МАИК “Наука/Интерпериодика”, 2002. – 696 с.

7. Лебедев Н.Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза. – М.: Химия, 1979.

### **Запитання.**

1. Наведіть класифікації полімерів за різними принципами.
2. Назвіть методи одержання полімерів з НМС і ВМС.
3. Наведіть механізми утворення полімерних молекул різними методами.
4. Дайте порівняння методам синтезу полімерів з НМС.
5. Наведіть загальну схему полімеризації.
6. Поясніть, що таке “кінетичний ланцюг” і “матеріальний ланцюг”?
7. Вкажіть основні шляхи одержання радикалів в радикальній полімеризації.
8. Назвіть основні методи обриву ланцюга і наведіть відповідні схеми.
9. Поясніть, чому ВДХ є активнішим мономером, ніж ВХ?

10.