әл-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық университеті
Химия және химиялық технология факультеті
Органикалық заттар , табиғи қоспалар мен полимерлер химиясы және технологиясы кафедрасы

«Тағамдық өндірістегі полимерлер» пәні бойынша

3 дәріс. Полимерлерді алу әдістері. Радикалды полимерлену және оның тағамдық қаптама материалдарын өндірудегі маңызы

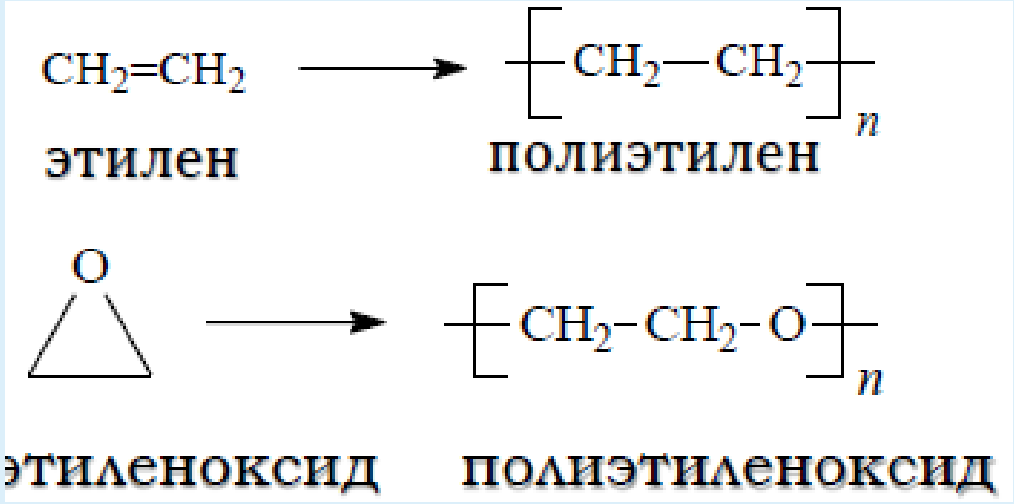
PhD, қауымд.проф. Махаева Данэля Нурлановна

Дәрістің мақсаты мен міндеттері

- **Мақсаты: полимерлерді алудың негізгі әдістерін және радикалды полимерленудің теориялық негіздерін меңгерту.**
- **Полимерлену, сополимерлену және поликонденсацияны ажырату.**
- **Радикалды полимерлену механизмінің сатыларын түсіндіру.**
- **Инициаторлардың рөлі мен полимерлену кинетикасын қарастыру.**
- **Тағамдық қаптама материалдарын өндірудегі маңызын талдау.**

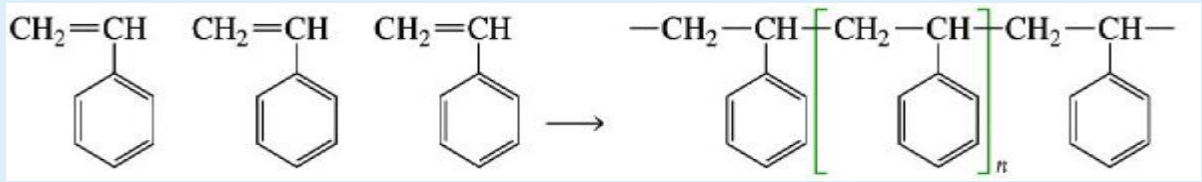
Полимерлерді алудың негізгі әдістері

- **Полимерлену – мономерлердің тізбектеліп қосылуы арқылы макромолекула түзілуі.**
- **Поликонденсация – функционалдық топтардың әрекеттесуі; төмен молекулалы қосалқы өнімдер бөлінуі мүмкін.**
- **Сополимерлену – екі немесе одан да көп әртүрлі мономерлердің бірге полимерленуі.**
- **Сақина ашылу полимерленуі және химиялық түрлендіру де полимерлер алудың маңызды жолдары.**

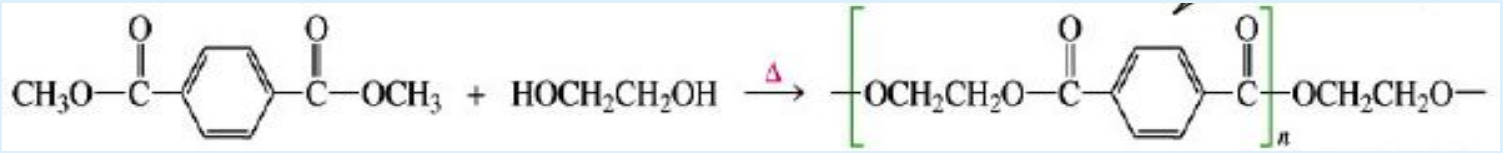


Полимерлену және поликонденсация

- Тізбекті полимерленуде белсенді орталыққа мономерлер біртіндеп қосылады.
- Полимерлену кезінде әдетте төмен молекулалы жанама өнім бөлінбейді.
- Поликонденсацияда көпфункционалды мономерлер әрекеттеседі.
- Мысал: диметилтерефталат пен этиленгликольден полиэтилентерефталат алу.



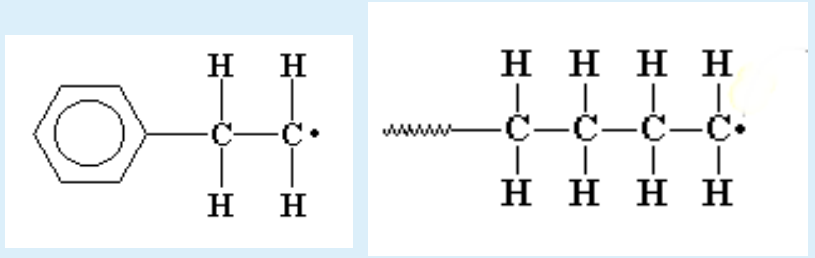
стирол полистирол



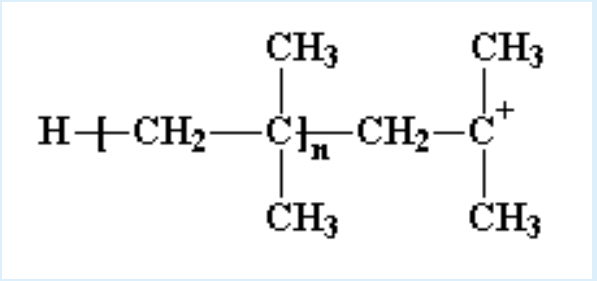
диметил терефталат 1,2-этандиол поли(этилен терефталат)
Дакрон

Полимерленудің жіктелуі

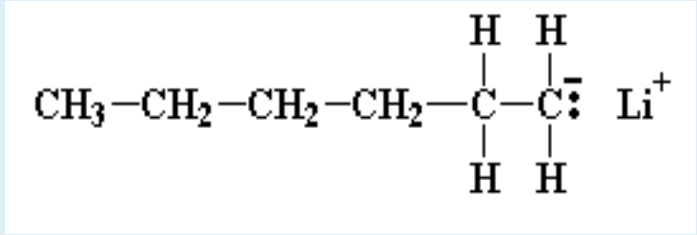
- **Мономерлер санына қарай: гомополимерлену және сополимерлену.**
- **Белсенді орталықтың табиғатына қарай: радикалды және иондық полимерлену.**
- **Иондық полимерлену катиондық және аниондық болып бөлінеді.**
- **Иондық-координациялық полимерлену жеке механизм ретінде қарастырылады.**



Радикалдық

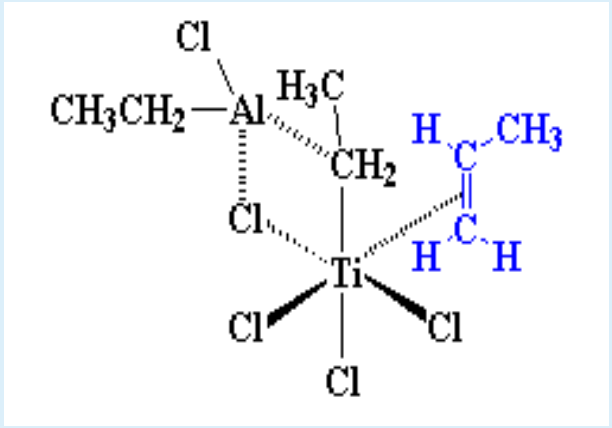


Катиондық



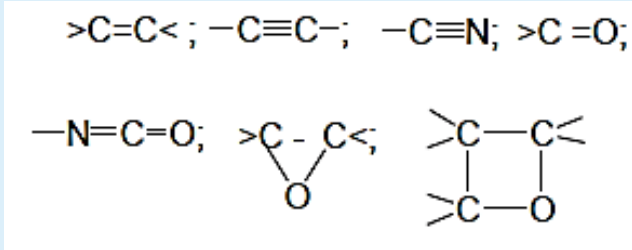
Аниондық

Иондық-координациялық



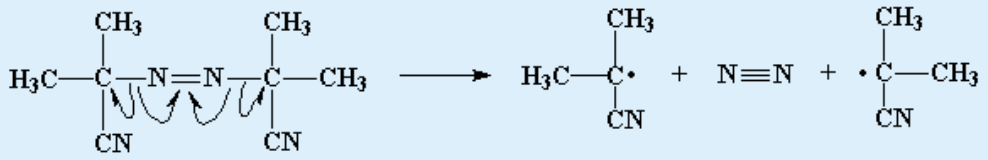
Радикалды полимерленудің ерекшеліктері

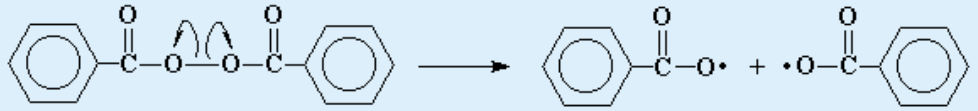
- **Белсенді орталық – жұпталмаған электроны бар бос радикал.**
- **Көптеген винилдік мономерлерді полимерлеуге жарамды; OH, COOH және басқа функционалдық топтарға салыстырмалы төзімді.**
- **Массада, ерітіндіде, суспензияда және эмульсияда жүргізілуі мүмкін.**
- **Артықшылықтары: мономерлердің кең ауқымы және технологиялық қарапайымдылық.**
- **Шектеулері: молекулалық масса мен оның таралуын, тізбек архитектурасын басқару күрделі болуы мүмкін.**



Радикалдардың түзілуі және инициаторлар

- **Радикалдар байланыстардың гомолитикалық үзілуі арқылы түзіледі.**
- **Термолиз – жылудың; фотолиз – УК сәулесінің әсерінен инициатордың ыдырауы.**
- **Азоинициаторлар: азобисизобутиронитрил (ДАҚ/AIBN).**
- **Пероксидтер: бензоил пероксиді және басқа органикалық асқын тотықтар.**

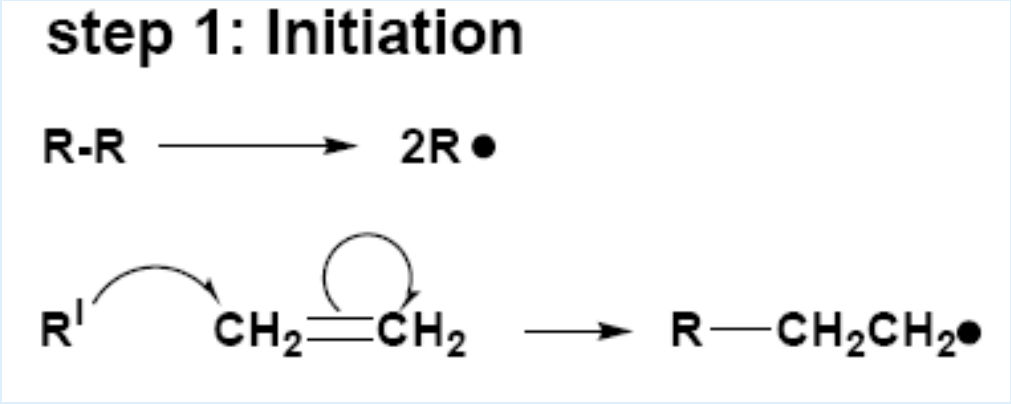






Инициирлеу сатысы

- Инициатор ыдырап, бастапқы радикалдар түзеді.
- Радикал мономердің қос байланысына қосылып, алғашқы макрорадикалды қалыптастырады.
- Инициирлеу тиімділігі (f) түзілген радикалдардың полимерленуді бастауға қатысатын үлесін сипаттайды.
- Инициирлеу жылдамдығы инициатордың табиғаты мен концентрациясына тәуелді.



$$I \xrightarrow{k_{ыд}} 2R\bullet$$

$$\boxed{V_{ин} = 2fk_{ыд}[I]}$$

немесе

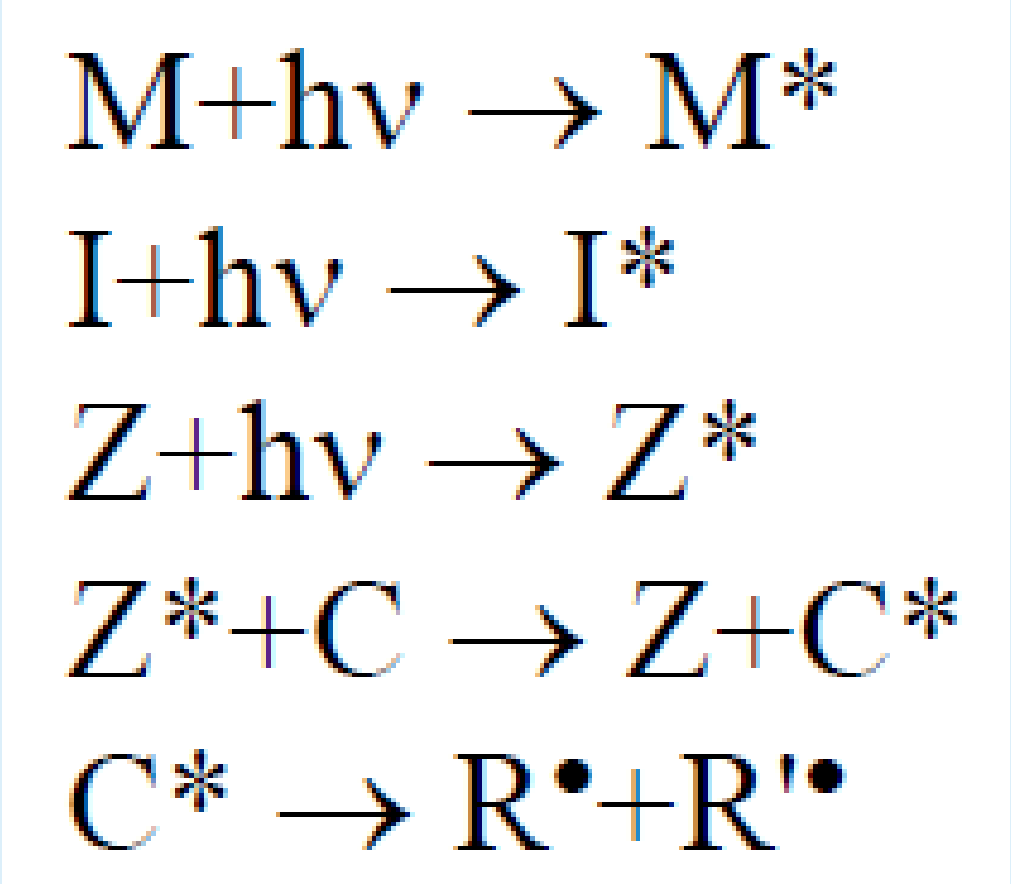
$$V_{ин} = k_{ин}[I]$$

яғни

$$k_{ин} = 2k_{ыд}f$$

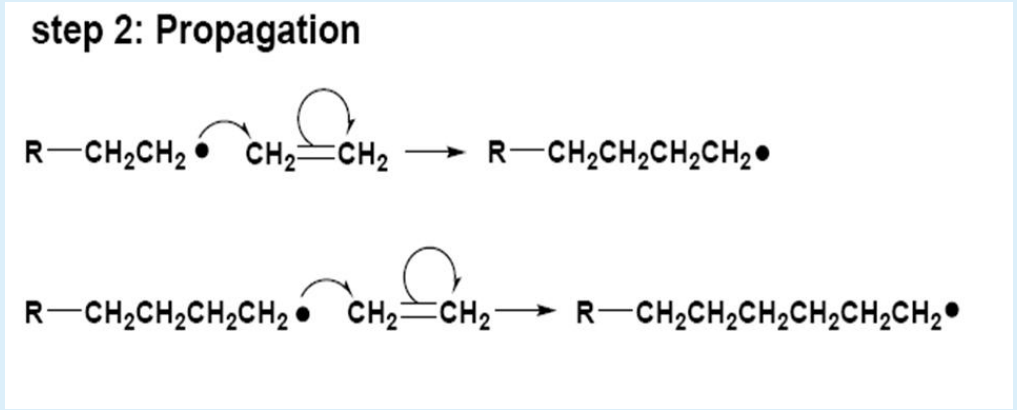
Инициирлеудің түрлері

- **Химиялық инициирлеу – инициатордың термиялық ыдырауы.**
- **Фотохимиялық инициирлеу – жарық әсерінен радикалдардың түзілуі.**
- **Тотығу-тотықсыздану инициирлеуі – редокс жұбының әрекеттесуі.**
- **Радиациялық инициирлеу – иондаушы сәулелердің әсері.**



Тізбектің өсуі

- Өсуші радикал мономер молекулаларын біртіндеп қосады.
- Әр қосылу актісінде жаңа радикалдық белсенді орталық тізбек ұшында сақталады.
- Винил мономерлері көбіне «бас–аяқ» бағытында қосылады.
- Өсу жылдамдығы мономер мен радикал концентрациясына тәуелді.

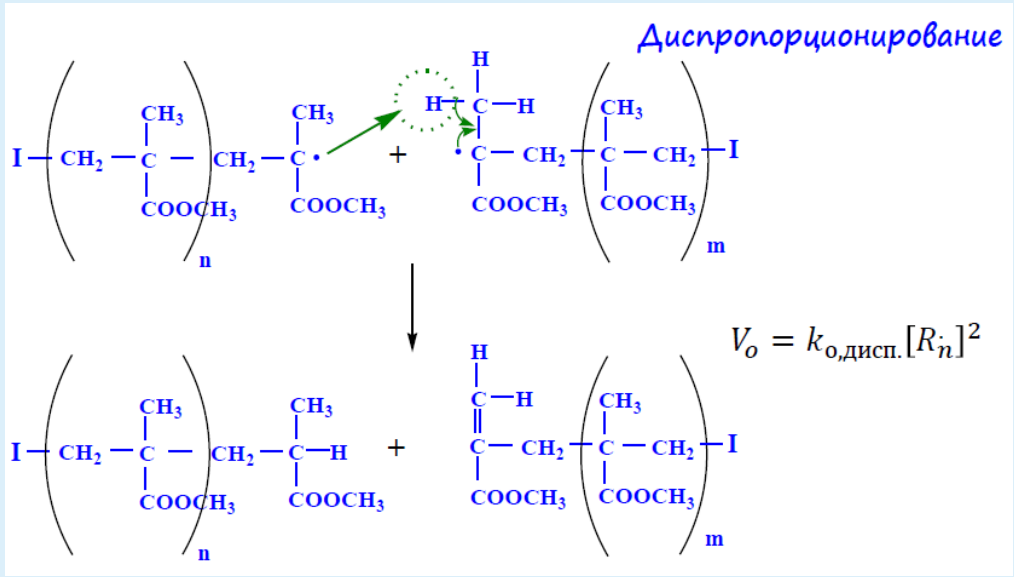


$$RMn\bullet + M \xrightarrow{k_{өсу}} RMn{+}1\bullet$$

$$V_{өсу} = k_{өсу}[RMn^{\bullet}][M]$$

Тізбектің үзілуі

- **Рекомбинация – екі макрорадикалдың қосылып, бір макромолекула түзуі.**
- **Диспропорциялану – сутек атомының ауысуы нәтижесінде екі макромолекуланың түзілуі.**
- **Үзілу кезінде радикалдық белсенді орталықтар жойылады.**
- **Үзілу механизмі полимердің тізбек ұштарының құрылымына әсер етеді.**

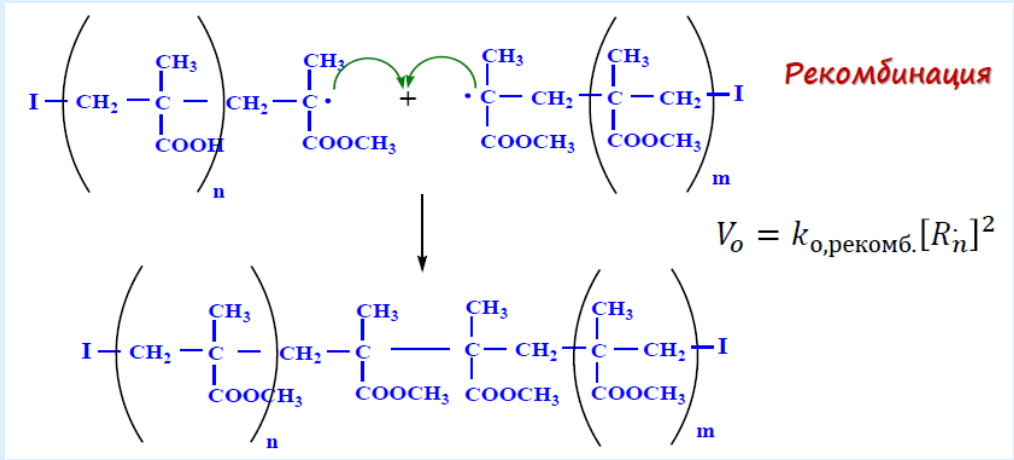


$$RMn\bullet + RMm\bullet \xrightarrow{k_{үзілу}} P$$

$$V_{үзілу} = k_{үзілу}[M^{\bullet}]^2$$

Тізбектің берілуі және кинетика

- Тізбектің берілуі кезінде радикалдық белсенділік мономерге, еріткішке, полимерге немесе инициаторға ауысады.
- Жаңа радикал пайда болып, жаңа макромолекуланың өсуі басталуы мүмкін.
- Тізбектің берілуі материалдық тізбектің ұзындығын реттейді.
- Стационарлық жағдайда инициирлеу және үзілу жылдамдықтары теңеседі.



$$RMn\bullet + XA \xrightarrow{K_T} Mn\text{-}X + A\bullet$$

$$V_T = k_T[RMn*][XA]$$

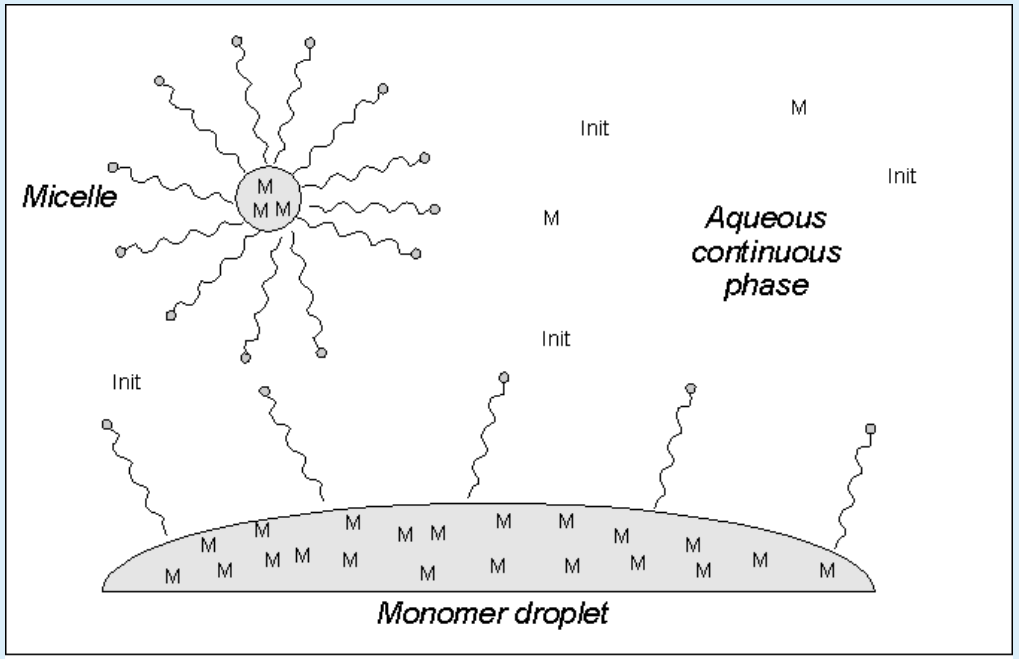
Полимерленудің термодинамикасы

- **Винилдік мономерлердің полимерленуі көбіне экзотермиялық: $\Delta H < 0$.**
- **Полимер түзілу кезінде молекулалардың еркіндігі азаяды: $\Delta S < 0$.**
- **Гиббс энергиясы: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$.**
- **Полимерлену термодинамикалық тұрғыдан $T < T_ш$ кезінде қолайлы; $T_ш$ – жоғарғы шекті температура.**

$$T_ш = \Delta H / \Delta S$$

Радикалды полимерлену әдістері және қолданылуы

- **Массада және ерітіндіде полимерлену – біртекті жүйелер.**
- **Суспензиялық полимерленуде мономер тамшылары су ішінде дисперсияланады.**
- **Эмульсиялық полимерленуде ПАВ мицеллалары мен су фазасындағы инициатор қатысады.**
- **Полимерлер қаптама үлдірлері, контейнерлер және қорғаныш материалдары үшін қолданылады.**
- **Тағаммен жанасатын материалдар үшін қауіпсіздік пен тосқауылдық қасиеттер бағаланады.**



Дәрістің қорытындысы

- Полимерлер полимерлену, сополимерлену және поликонденсация әдістерімен алынуы мүмкін.
- Радикалды полимерленудің негізгі сатылары: инициирлеу, тізбектің өсуі және үзілуі.
- Инициатор табиғаты, температура және реакциялық орта кинетикаға әсер етеді.
- Тізбектің үзілуі мен берілуі молекулалық массаға ықпал етеді.
- Массада, ерітіндіде, суспензияда және эмульсияда полимерлеу технологиялық қолданылу аясын кеңейтеді.
- Қаптама материалдарын таңдауда механикалық, тосқауылдық және қауіпсіздік қасиеттері ескеріледі.