



TARTU RIIKLIK ÜLIKOOL

KÕRGMOLEKULAARSETE
ÜHENDITE KEEMIA
ALUSED

I

TARTU 1969

TARTU RIIKLIK ÜLIKOOI

KÕRGMOLEKULAARSETE
ÜHENDITE KEEMIA
ALUSED

I

KÕRGMOLEKULAARSETE ÜHENDITE
SAAMISMEETODID JA KEEMILISED MUUNDUSED

Koostanud T. Ilomets

Tartu 1969

SISSEJUHATUS

Kõrgmolekulaarsete ühendite keemia areng on viimaste aastakümnete jooksul olnud tormiline ning saavutused selles valdkonnas on väga suured. Oma mahult on kõrgmolekulaarsete ühendite keemia paisunud niivõrd ulatuslikuks, et ta on jagunenud mitmeks suureks iseseisvaks aladistsipliiniks. Mida enam me ümbritsevat maailma - nii mineraalset kui orgaanilist - tundma õpime, seda rohkem tuleb meil tegemist teha kõrgmolekulaarsete ühenditega, sest nendest on üles ehitatud suurem osa meid ümbritsevast maailmast. Kõrgmolekulaarsete ühendite osatähtsus suureneb üha nii teaduses, tehnikas kui ka igapäevases praktilises elus. Üldkursuse jaoks varutud loengutundide ulatuses pole nendest võimalik anda mingilgi määral ammendavat ülevaadet, tuleb piirduda ainult kõige põhilisemate küsimustega, nagu üldmõisted, süstemaatika, saamismeetodid, tüüpilisemad keemilised muundused, olulisemad füüsikalisk-keemilised omadused ja kõrgmolekulaarsete ühendite tähtsamad esindajad ning nende kasutusala.

Juba nende küsimuste ulatus on väga suur, mistõttu lektorile jääb vabadus valida vajalik oma äranägemise ja otstarbekuse järgi, lähtudes tulevaste keemikute profiilist.

Kõrgmolekulaarsete ühendite keemia kursus koosneb kolmest osast:

1. Kõrgmolekulaarsete ühendite saamismeetodid ja keemilised muundused.

2. Kõrgmolekulaarsete ühendite füüsikalisk-keemilised omadused.

3. Kõrgmolekulaarsete ühendite tähtsamad esindajad, nende omadused ja kasutusala.

Käesolevas konspektis on käsitletud kõrgmolekulaarsete ühendite põhimõisteid, saamismeetodeid ja keemilisi muundusi.

Loengukonspekti koostamisel on võetud aluseks A.A. Strepihejevi, V.A. Derevitskaja ja G.L. Slonimski õpik "Kõrgmolekulaarsete ühendite keemia alused" ², mis oma ainekäsituselt, materjali ulatuselt ja ajakohasuselt vastab üldjoontes meie vajadustele. Vähemal määral on kasutatud ka teisi allikaid. Konspekti lõpus on antud kirjanduse loetelu, mis võib vajaduse korral olla suuremal või vähemal määral lisamaterjaliks ühe või teise küsimuse süvenenema õppimise puhul.

*

A.A. Стрелухеев, В.А. Деревницкая, Г.Л. Слоимский
Основы химии высокомолекулярных соединений. Изд.
второе Изд. "Химия", М. 1967.

I PEATÜKK

KÕRGMOLEKULAARSED ÜHENDID JA NENDE TÄHTSUS

Kõrgmolekulaarseiks ühendeiks loetakse tänapäeval ühendeid, millede molekulkaal on suurem kui 500. Seega tegeleb kõrgmolekulaarsete ühendite keemia ainetega, millede molekulid koosnevad sadadest aatomitest. Kõrgmolekulaarsete ainete molekule nimetatakse makromolekulideks ja kõrgmolekulaarsete ühendite keemiat makromolekulide keemiaks. Makromolekulide keemia uurib neid seaduspärasusi ja erisusi, mis esinevad makromolekulidel, võrreldes madala molekulkaaluga ainetega.

Keemilise klassifikatsiooni seisukohalt ei esine printsiipiaalset vahet madalmolekulaarsete ja kõrgmolekulaarsete ainete vahel. On olemas kõrgmolekulaarseid süsivesinikke, süsivesikuid, alkohole, happeid jne. Kõige teravamalt erinevad kõrgmolekulaarsed ained madalmolekulaarseist füüsikaliste omaduste poolest ning see ongi peamiseks põhjuseks, miks see ainete rühm on saanud omaette uurimisobjektiks.

Kõrgmolekulaarseid aineid jaotatakse kahte suurde põhi- klassi: anorgaanilised kõrgmolekulaarsed ained ja orgaanilised kõrgmolekulaarsed ained.

Anorgaanilised kõrgmolekulaarsed ained on mineraalse, anorgaanilise maailma põhikoostisosaks. Maa koore põhilise massi moodustavad räni, alumiiniumi ja teiste mitmevalentsete elementide oksiidid, mis nähtavasti esinevad enamasti makromolekulaarsel kujul. Kõige levinum on oksiididest räni-

happe anhüdriid (SiO_2)_n, mis on vaieldamatult kõrgmolekulaarne ühend. Maa kooses on ränihappe anhüdrüidi enam kui 50%, aga maa sisemises osas, graniitses kihis on ta sisaldus 60%. Tõenäoliselt esineb räni maa kooses põhiliselt polümeerisel, puhta ränioksiidi ja kõrgmolekulaarsete silikaatide, peamiselt alumiiniumsilikaatide kujul.

Ränihappe anhüdrüidi kõige levinumaks modifikatsiooniks on kvarts. Mäekristall ja ametüst on samuti peaaegu puhas polümeerne ränihappe anhüdrüid. Polümeerne alumiiniumoksiid (Al_2O_3)_n esineb mineraal korundi kujul, samuti kalliskivide rubiini ja safiiri kujul. Mitmesugused alumosilikaadid on samuti tõenäoliselt kõrgmolekulaarsed ühendid. Praegusel ajal pole veel suudetud saada anorgaanilisi kõrgmolekulaarseid ühendeid molekulardisperssel kujul ega määrata nende molekulkaalu. Seega pole võimalik vaadelda nende keemilisi ja füüsikalisi omadusi seoses makromolekuli kuju, suuruse ja ehitusega.

Teise suure kõrgmolekulaarsete ainete rühma moodustavad orgaanilised kõrgmolekulaarsed ained. Neid jagatakse enamasti kolme põhirühma: looduslikud, kunstlikud ja sünteetilised. Looduslikud kõrgmolekulaarsed ühendid on elusa looduse, organismide koostisosad või produktid. Kunstlikke kõrgmolekulaarseid ühendeid saadakse looduslike kõrgmolekulaarsete ainete baasil. Sünteetilised kõrgmolekulaarsed ühendid ehitatakse üles madalmolekulaarseist aineist enamasti polümerisatsiooni või polükondensatsiooni abil. Sünteetiliste kõrgmolekulaarsete ühendite rühma kuuluvad nn. elementorgaanilised polümeerid, mis on anorgaanilisi ja orgaanilisi kõrgmolekulaarseid

aineid siduvaks ühendite rühmaks.

Looduslike orgaaniliste kõrgmolekulaarsete ainete keemia moodustab tänapäeval juba omaette teadusharu, tänu nende ainete, iseäranis valkude ja nukleiinhapete suurele tähtsusele eluprotsessides.

Ilma sünteetiliste kõrgmolekulaarsete aineteta pole meie sajand mõeldav ja uurimised nende ühendite alal moodustavad juba väga suure osa kogu orgaanilise keemia uurimisvaldkonnast.

II PEATÜKK

KÕRGMOLEKULAARSETE ÜHENDITE KEEMIA PÕHIMÕISTEID

Keemias on üheks olulisemaks ülesandeks aine molekuli ehituse ja antud aine omaduste kindlaksmääramine. See igale keemikule näiliselt arusaadav mõiste "molekul" osutub paljude kõrgmolekulaarsete ühendite puhul väga ebamääraseks ja muutub tinglikuks. Kõrgmolekulaarse aine molekulid ehk makromolekulid on üles ehitatud sadadest ja isegi tuhandetest aatomitest peavalentstungide abil. Sellised makromolekulid on näit. tselluloosi makromolekulid $(C_6H_{10}O_5)_n$, loodusliku kautšuki molekulid $(C_5H_8)_n$, polüvinüülkloriidi molekulid $(C_2H_3Cl)_n$ jne. Niisugune käsitlus makromolekulist ei tule arvesse kõigi makromolekulaarsete ainete juures. Keeruliseimate ühendite puhul peame rääkima juba tinglikust molekulaarust, näit. kolmemõõtmeliste struktuuridega makromolekulaarsete ainete korral.

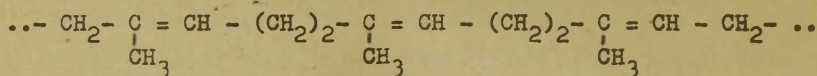
Võrreldes madalmolekulaarseid aineid kõrgmolekulaarsetega, näeme, et nende teatud omadused erinevad olenevalt molekulaalu muutumisest. Kuid me ei saa tõmmata kindlat piiri klassikaliste madalmolekulaarsete ja kõrgmolekulaarsete ainete vahele, kuna kvalitatiivsed muutused erinevatel ainerühmadel esinevad erinevate molekulaalude piirkonnas. Näit. polüsahhariidid, millede molekulaal on ligik. 1000, käituvad kui klassikalised madalmolekulaarsed ained; parafiinid aga, millede molekulaal on ligik. 1000, evivad kõrgmolekulaarsetele ainetele iseloomulikke omaduste kompleksi.

Enamiku kõrgmolekulaarsete ühendite makromolekulid on üles ehitatud paljukordselt korduvaist ühesuguseist aatomgruppidest - elementaarlülidest, näit.:

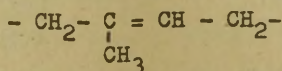


Niisuguseid kõrgmolekulaarseid ühendeid nimetatakse ka kõrgpolümeerseiks ühendeiks, kõrgpolümeerideks ehk lihtsalt polümeerideks. Nad on üles ehitatud madalmolekulaarseist läheteühenditeist - monomeeridest.

Loodusliku kautsuki makromolekuli



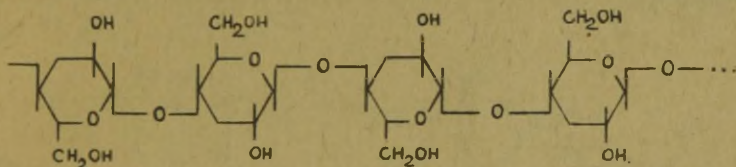
elementaarlülis on ahela osa



Makromolekuli otstes olevad rühmitused ehk lõpprühmad on molekuli moodustavatest elementaarlülidest erinevad.

Tselluloosi elementaarlülis on glükoosi anhidriid, tselluloosi makromolekuli võime kirjutada seega (ilma lõpprüh-

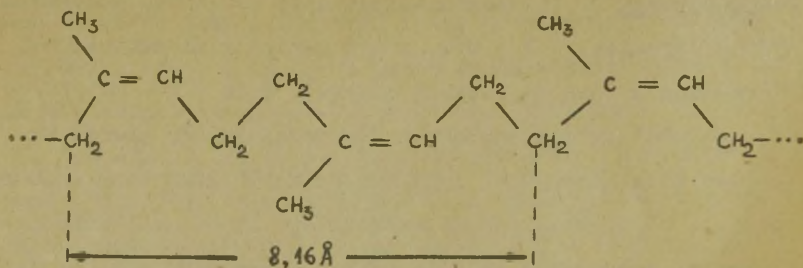
madeta) $(C_6H_{10}O_5)_n$. Indeks n tähistab makromolekulis olevate elementaarlülide arvu ning on iseloomustatud polümerisatsiooniasemega P . Polümerisatsiooniasete on seotud molekulkaaluga M järgmiselt: $P = M/m$, kus m tähistab elementaarlüli molekulkaalu (see on tinglik mõiste). Siit : $M = mP$. Mõnel juhudel on makromolekuli elementaarlülide keemiline koostis küll ühesugune, kuid nad erinevad ruumilise ehituse poolest. Näit. tselluloosi makromolekulis on β -D-anhüdrosükli glükoosi püranooossed tsükliid pööratud üksteise suhtes 180° võrra:



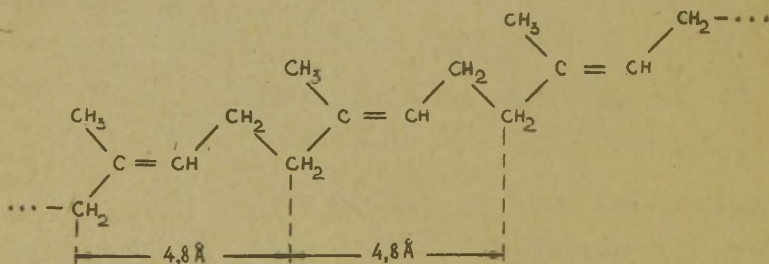
Tselluloosi makromolekuli lihtsaim struktuuriühik koosneb kahest elementaarlülist, mis määravad nn. identsuse perioodi. Idensuse periood on seotud polümeeri kristalse olekuga. Isoleeritud olekus võib makromolekul muuta oma kuju ja ta üksikud osad võivad üksteise suhtes pöörduda. Kristalses polümeeris on makromolekuli osad kindlalt fikseeritud asendites. Polümeeri molekul e. molekulaarne ahel on üles ehitatud ühesuguse ruumilise struktuuriga korduvatest molekuliosadest. Niisugust makroahela osa nimetataksegi identsuse perioodiks.

Looduslik kautšuk ja gutaperts on üles ehitatud ühesuguseid elementaarlülidest, kuid nad erinevad identsuse perioodi poolest. Kautšukile on iseloomulik tsiss-asend elemen-

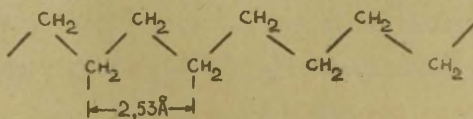
taarlüli esimese ja neljanda süsiniku aatomi vahel kaksik-
sideme suhtes, gutapertsil aga trans-asend:



gutaperts



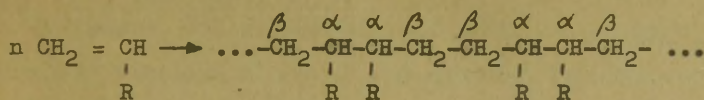
Kristalse kautsuki identsuse periood on 8,16Å, gutapert-
sil 4,8Å. Kristalse polüetüleenil makromolekul kujutab en-
dast siksakitaolist tasapinnalist süsiniku aatomita ahelat,
mille identsuse periood on määratud ahela siksaki väärtuse-
ga:



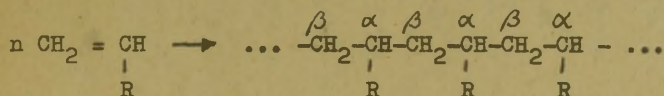
α -monoasendatud polüetüleenidel $(\text{CH}_2 = \text{CHR})_n$ saab radi-
kaal R asetuda erinevalt:

monomeeri molekulid võivad ühineda α, α - ("pea-pea")

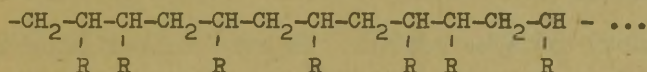
moodusel või β, β - ("saba-saba") moodusel:



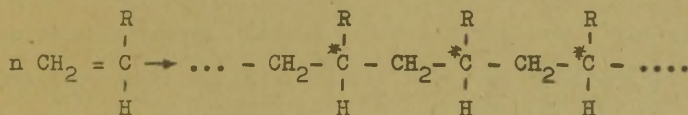
või α, β - ("pea-saba") moodusel:



Monomeeri ühinemine makromolekuliks võib toimuda ka segamoodusel, üheaegselt nii α, α - kui α, β -moodusel:



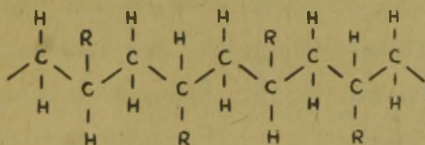
α -asendatud etüleenide polümerisatsioonil muutub monomeeri tertsiaarne süsiniku aatom polümeeris asümmeetriliseks:



Elementaarlülidel ilmneb optilise isomerismi nähtus, elementaarlülid on kas D- või L-konfiguratsiooniga.

Polümeere, milledes D- või L-konfiguratsiooniga asümmeetrilised aatomid asuvad korrapäratult, nimetatakse ataktilisteks polümeerideks. Niisuguse polümeeri ehitust võib kujutada tasapinnaliselt järgmisena:

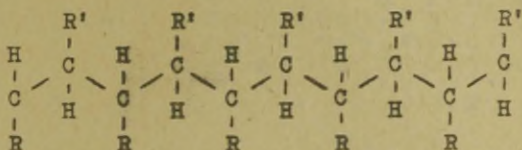
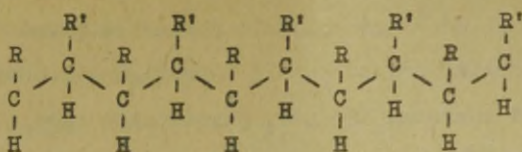
Polümeere, millede makromolekuli ahelas esinevad reegli-
 päraselt vaheldumisi nii D- kui ka L-konfiguratsiooniga
 asümmeetrilised süsiniku aatomid, nimetatakse sündiotakti-
listeks polümeerideks.



Tegelikult on isotaktiliste ja sündiotaktiliste polümeere ruumiline ehitus veidi keerulisem, sest makromolekulid on keerdunud spiraali. Isotaktilisi ja sündiotaktilisi polümeere nimetatakse stereoregulaarseiks polümeerideks. Niisugused polümeerid on alati ehitatud "pea-saba" põhimõttel.

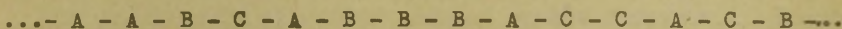
Stereoregulaarseid polümeere saab ka α, β -diasendatud etüleenidest R-CH=CH-R (diisotaktilised polümeerid). Niisugused monomeerid võivad esineda tsiss- ja trans-isomeeridena ning neil monomeeridel on kaks tertsiaarset süsiniku aatomit, mis polümeeris muutuvad asümmeetrilisteks.

Niisugustest monomeeridest saadud polümeeride struktuur ei olene mitte ainult D- või L-konfiguratsiooniga süsiniku aatomite järjekorrast, vaid ka lähtemonomeeri geomeetrisest isomerisatsioonist (tsiss- või trans-isomeer). Monomeeri tsiss-isomeerist moodustub erütro-diisotaktiline polümeer, trans-isomeerist saadakse treo-diisotaktiline polümeer:

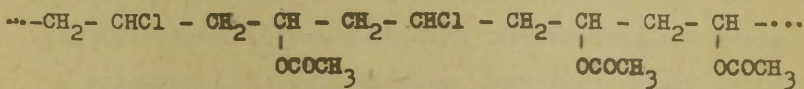


Mitte kõik polümeerid pole ehitatud ühesugustest, üksteisele järgnevatest lülidest. Mitmete polümeeride makromolekulid on ehitatud mitut liiki elementaarlülidest ning need elementaarlülid ei asetse makromolekulis korrapäraselt.

Näiteks: makromolekul sisaldab kolme liiki elementaarlülisid A, B ja C.



Niisuguseid kõrgmolekulaarseid ühendeid nimetatakse kopolümeerideks. Kopolümeeride hulka kuuluvad arvatavasti paljud valgud, ligniin, nukleiinhapped, sega-polüsahhariidid; samuti ka paljud sünteetilised kõrgmolekulaarsed ühendid, nagu näit. vinüülklorüüdi ja vinüülatsetaadi kopolümeer:

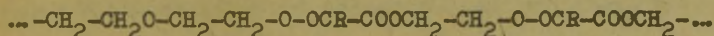


Teatud liiki polümeerides ei ole erinevat tüüpi elementaarlülid asetatud korrapäraselt, vaid kindlas järjekorras,

nad asetsevad makromolekulis blokkidena, näit.:

... - A - A - A - A - B - B - B - B - B - A - A - A - ...

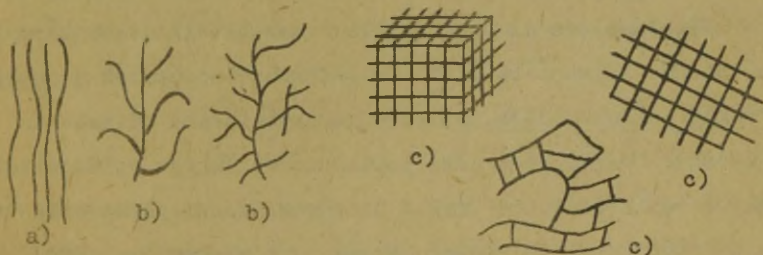
Niisuguseid kopolümeere nimetatakse blokk-kopolümeeri-
deks. Blokk-kopolümeeride sünteesiks kasutatakse oligomeere,
aineid, mis oma molekulkaalult asuvad monomeeride ja polü-
meeride vahepeal. Nende ainete molekulkaal on 500 ja 5000
vahemikus. Viimasel ajal on saadud suur hulk sünteetilisi
blokk-kopolümeere. Näit. etüleenoksiidi ja etüleenterefta-
laadi vahelisel reaktsioonil tekkiv blokk-kopolümeer:



R - fenüleenradikaal.

Blokk-kopolümeerse struktuuriga on mõned looduslikud
makromolekulid.

Polümeeri makromolekuli ehituse uurimisel omab tähtsust
peale elementaarülilide keemilise koostise, nende asetuse ja
järjekorra veel makromolekuli geomeetrilise kuju selgitami-
ne. Makromolekulide kujust lähtudes jagatakse kõrgmolekulaar-
seid ühendeid lineaarseteks, hargnenuks ja võrgutaolisteks.

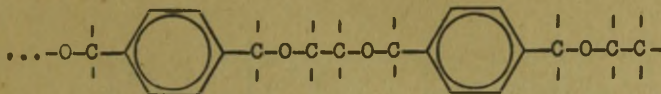


a) lineaarne, b) hargnenud, c) võrgutaolised e. võrkpolü-
meerid.

duvad harud harilikult palju kordi lühemad peaaelatest ning on nagu sillakesteks peaaelate vahel. Seda tüüpi polümeere kutsutakse ka ruumiliselt struktureeritud polümeerideks. Sünteetilised ruumilised polümeerid on enamasti ebakorrapärase ehitusega.

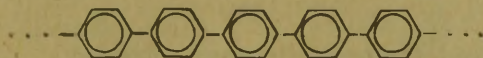
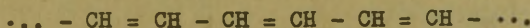
~~X~~ Võrkstruktuuriga tasapinnalisi polümeere nimetatakse plaat- ehk tasapinnalisteks polümeerideks. Niisuguse tüübi näiteks on grafiit. Ka mõned sünteetilised polümeerid on plaaditaolise struktuuriga. Lineaarsete polümeeride makromolekulid saavad olla kas jäigad või painduvad, üles ehitatud kas tsüklilistest või lineaarsetest lülidest, kuid kõiki neid, samuti hargnevaid, on võimalik viia molekulaardisperssesse olekusse. See on võimalik ainult sel juhul, kui polümeersel ühendil esineb vähemalt kaks energetiliselt teineteisest suuresti erinevat tüüpi sidet. Lineaarsed ja hargnenud ahelaga polümeeride molekulid on seotud omavahel intermolekulaarsete jõududega, millede energia on 10-50 korda väiksem keemilise sideme energiast - seetõttu neid saabki viia lahusesse või sulatada kõrgemal temperatuuril. Praktiliselt on sobiva lahusti leidmine sageli raskendatud. Mõningad lineaarsed polümeerid ei sula lagunemata, kuid üldist seaduspärasust need erandid ei riku.

Võrk- ja ruumilistes polümeerides pole võimalik polümeeri üksikuid osi üksteisest eraldada, sest nad on omavahel seotud keemiliste sidemetega ja seetõttu ei saa nad üle minna lahusesse ega sulada. Mõiste "molekul" on niisuguste ühendite korral muutunud tinglikuks ja määratluks.



Orgaaniliste heteroahelaga polümeeride hulka kuuluvad tähtsad looduslikud kõrgmolekulaarsed ühendid, nagu valgud, nukleiinhapped, polüsahhariidid, ligniin jt. Sünteetilistest polümeeridest kuuluvad siia polüamiidid, polüestrid ja -eetrid, polüuretaanid jt.

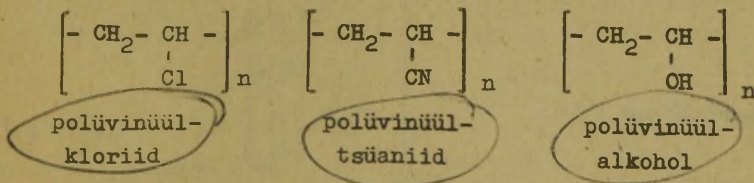
3. Konjugeeritud sidemete süsteemiga kõrgmolekulaarsed ühendid, näit.:



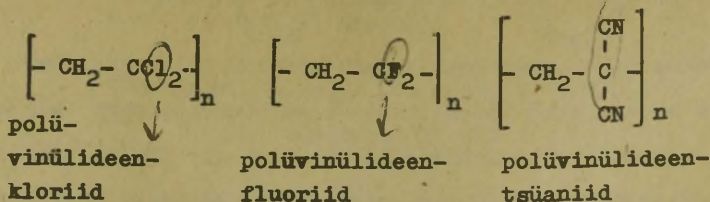
Sellesse ühendite klassi kuuluvad mõned karboahelaga ja ka heteroahelaga sünteetilised polümeerid.

Karboahelaga kõrgmolekulaarsete ühendite klassifikatsioon

Karboahelaga polümeeride nimetused tuletatakse vastava monomeeri nimetusest eesliite "polü-" lisamise teel, näit. etüleen - polüetüleen. Polümeere, mida saadakse monoasendatud etüleenidest, nimetatakse vinüülpolümeerideks, näit.:



Polümeere, mida saadakse 1,1-diasendatud etüleenidest, nimetatakse vinülideenpolümeerideks, näit.:



Kõik karboahelaga polümeerid on kas kõrgmolekulaarsed süsivesinikud või nende derivaadid ning neid saab vastavalt orgaanilise keemia üldklassifikatsioonile ja nomenklatuuri-
le liigitada alljärgnevalt:

Tabel nr. 1

Karboahelaga kõrgmolekulaarsed ühendid

Nimetus	Valem
---------	-------

Piirilised süsivesinikud ja nende derivaadid

Piirilised süsivesinikud

Polüetüleen	$\left[\text{CH}_2 - \text{CH}_2 \right]_n$
Polüpropüleen	$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} \right]_n$
Polübutüleen	$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{C}_2\text{H}_5}{\text{CH}} \right]_n$
Polüisobutüleen	$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}} \right]_n$
Polüvinüülbenseen (polüstürool)	$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}} \right]_n$

Nimetus

Valem

Piiriliste süsivesinike

halogeenderivaadid

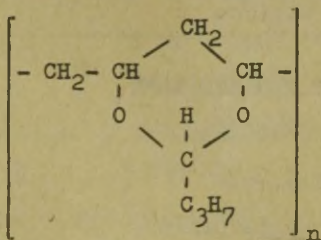
Polüvinüülkloriid	$\left[\text{CH}_2 - \text{CHCl} - \right]_n$
Polüvinüülideenkloriid	$\left[\text{CH}_2 - \text{CCl}_2 - \right]_n$
Polütetrafluoretüleen	$\left[\text{CF}_2 - \text{CF}_2 - \right]_n$

Alkoholid, nende estrid

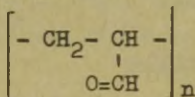
ja eetrid

Polüvinüülalkohol	$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{OH}}{\text{CH}} - \right]_n$
Polüüülalkohol	$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_2\text{OH}}{\text{CH}} - \right]_n$
Polüvinüülalkoholi eetrid	$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{OR}}{\text{CH}} - \right]_n$
Polüvinüülatsetaat	$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{O} - \text{C} - \text{CH}_3}{\text{CH}} - \right]_n$
Polüvinüülkarbonaat	$\left[\text{CH} - \underset{\text{O}}{\text{CH}} - \right]_n$
<u>Atsetaalid</u>	
Polüvinüülformaal	$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{O}}{\text{CH}} - \underset{\text{O}}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \right]_n$

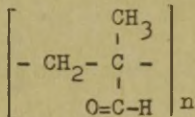
Polüvinüülbutüraal

Aldehyüdid ja ketoonid

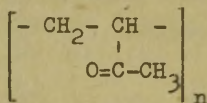
Polüakroleiin



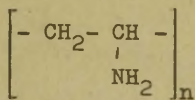
Polümetüülakroleiin



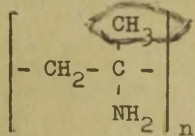
Polüvinüülmetüülketoon

Aminid ja nitroühendid

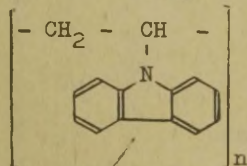
Polüvinüülamiin



Polüvinüülmetüülamiin



Polüvinüülkarbasool



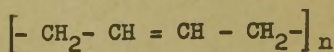
↓
Karbonool

Nimetus	Valem
Polüvinüülpürrolidoon	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH} - \\ \\ \text{N} \\ / \quad \backslash \\ \text{CH}_2 \quad \text{C} = \text{O} \\ \quad \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \end{array} \right]_n$
Polünitroetüleen	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH} - \\ \\ \text{NO}_2 \end{array} \right]_n$
<u>Happed ja nende derivaadid</u>	
Polüakrüülhape	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH} - \\ \\ \text{COOH} \end{array} \right]_n$
Polümetakrüülhape	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2 - \text{CH} - \\ \\ \text{COOH} \end{array} \right]_n$
Polümetakrülaad	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH} - \\ \\ \text{COOCH}_3 \end{array} \right]_n$
Polümetüülmetakrülaad	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2 - \text{C} - \\ \\ \text{COOCH}_3 \end{array} \right]_n$
Polüakrüülamiid	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH} - \\ \\ \text{CONH}_2 \end{array} \right]_n$
Polüakrülonitriil (Polüvinüültsüaniid)	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH} - \\ \\ \text{CN} \end{array} \right]_n$
Polüvinülideentsüaniid	$\left[\begin{array}{c} \text{CN} \\ \\ \text{CH}_2 - \text{C} - \\ \\ \text{CN} \end{array} \right]_n$

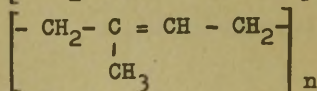
Alapiirilised süsivesinikud ja nende
derivaadid

Alapiirilised süsivesinikud

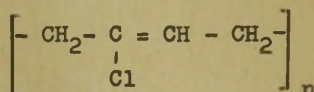
Polübutadien



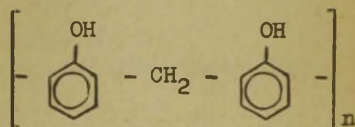
Polüisopreen (looduslik
kautšuk, gutaperts)

Alapiiriliste süsivesinikehalogeenderivaadid

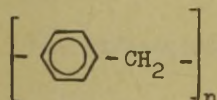
Polükloropreen

Aromaatsed süsivesinikud

Polümetüleenoksüfenüleenid



Polüalküleenfenüleenid



Heteroaahelaga kõrgmolekulaarsete ühendite klassifikatsioon

Heteroaahelaga kõrgmolekulaarseid ühendeid jagatakse olenevalt peaahtelas sisalduvaist heteroaatomeist hapnikku sisaldavaiks, lämmastikku sisaldavaiks, väävlit sisaldavaiks ja elementorgaanilisteks polümeerideks. Need põhirühmad jagunevad alarühmadeks vastavalt orgaanilises keemias

kasutatavale klassifikatsioonile. Heteroaalaga polümeeri nimetus tuletatakse vastava ühendiklassi nimetusest sellele eesliite "polü-" lisamisega, näit.: polüeeter, polüamiid, polüuretaan jne.

Tabel nr. 2

Heteroaalaga kõrgmolekulaarsed ühendid

Nimetus	Valem
Hapnikku sisaldavad polümeerid	
<u>Polüeetrid (polüoksüühendid)</u>	
Polüetüleenoksiid ja ta derivaadid	$\left[\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ -\text{CH}_2 - \text{C} - \text{O}- \\ \\ \text{R}' \end{array} \right]_n$
Polüpropüleenoksiid ja ta derivaadid	$\left[\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ -\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{C} - \text{O}- \\ \\ \text{R}' \end{array} \right]_n$
<u>Polüatsetaalid</u>	
Polüformaad (polümetüleenoksiid)	$\left[-\text{CH}_2 - \text{O}- \right]_n$
Polüalküülatsetaalid	$\left[-(\text{CH}_2)_x - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{O}- \right]_n$
Polüsahhariidid	$\left[\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{CH} - \text{O} \\ / \quad \backslash \\ -\text{CH} \quad \text{CH}-\text{O}- \\ \quad \\ \text{CH} \quad \text{CH} \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{OH} \end{array} \right]_n$
	R = H
	R = CH ₂ OH

Polüuroonhapped	$\left[\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{CH} - \text{O} \\ / \quad \backslash \\ - \text{CH} \quad \text{CH} - \text{O} - \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{OH} \end{array} \right]_n$
Polüestrid	$\text{H} - \left[- \text{O} - \text{R} - \text{OOC} - \text{R}' - \text{CO} - \right]_n - \text{OH}$
Nukleinhapped	— vt. biopolümeerid
Polüanhüdriidid	$\text{H} - \left[- \text{O} - \underset{\text{O}}{\underset{ }{\text{C}}} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{R} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CO} - \right]_n$
	Lämmastikku sisaldavad polümeerid
Valgud	— vt. biopolümeerid
Polüpeptiidid	$\left[\begin{array}{c} - \text{N} - \text{CH} - \text{CO} - \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{R} \end{array} \right]_n$
Polüamiidid	$\text{H} - \left[- \text{NH} - (\text{CH}_2)_x - \text{CO} - \right]_n - \text{OH} \quad x > 1$
või	$\text{H} - \left[- \text{NH} - \text{R} - \text{NHCO} - \text{R}' - \text{CO} - \right]_n - \text{OH}$
	$\text{R} \text{ ja } \text{R}' = (\text{CH}_2)_x$
Polüüretaanid	$\left[\begin{array}{c} - \text{C} - \text{NH} - (\text{CH}_2)_x - \text{NH} - \text{C} - (\text{CH}_2)_y - \text{O} - \\ \quad \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array} \right]_n$
Polükarbamiidid	$\left[\begin{array}{c} - \text{C} - \text{NH} - (\text{CH}_2)_x - \text{NHCNH} - (\text{CH}_2)_y - \text{NH} - \\ \quad \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array} \right]_n$
Karbamiid-formal- dehüüdpolümeerid	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \quad \vdots \quad \text{CH}_2\text{OH} \\ \dots - \text{N} - \text{CO} - \text{N} - \text{CH}_2 - \text{N} - \dots - \text{N} - \text{CO} - \text{N} - \dots \\ \quad \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{O} \quad \text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \\ \dots - \text{N} - \text{CO} - \text{N} - \text{CH}_2 - \text{N} - \dots - \text{N} - \text{CO} - \text{N} - \dots \\ \quad \quad \\ \vdots \quad \vdots \quad \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$

Nimetus	Valem
Polüfenüleenid	$\left[\text{---} \langle \text{benzene ring} \rangle \text{---} \right]_n$
Polüfenüleenoksiidid	$\left[\text{---} \langle \text{benzene ring} \rangle \text{--- O ---} \right]_n$
Polüfenüleensulfiidid	$\left[\text{---} \langle \text{benzene ring} \rangle \text{--- S ---} \right]_n$
Polüaminotriasoolid	$\left[\text{---} (\text{CH}_2)_n \text{---} \begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \\ \text{N} \\ / \quad \backslash \\ \text{C} \quad \quad \text{C} \\ \quad \quad \\ \text{N} \quad \quad \text{N} \end{array} \text{---} \right]_n$
Polübensimidiasoolid	$\left[\text{---} \langle \text{benzene ring} \rangle \text{---} \begin{array}{c} \text{N} \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{NH} \end{array} \text{---} \right]_n$
Polüpüridiiniumkloriidid	$\text{Cl} \text{---} \langle \text{piperidinium ring} \rangle \text{N}^+ \text{---} \left[\text{---} \langle \text{piperidinium ring} \rangle \text{N}^+ \text{---} \right]_n \text{---} \langle \text{piperidinium ring} \rangle \text{N}$

A n o r g a a n i l i s e p e a a h e l a g a
p o l ü m e e r i d

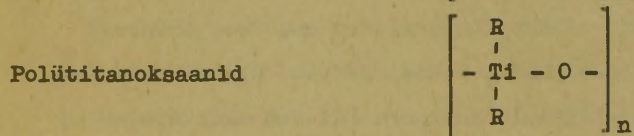
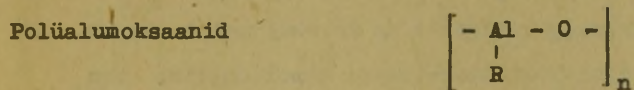
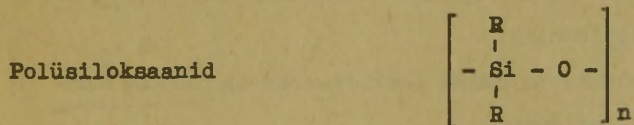
Polümeerid, millede peahel ei sisalda süsiniku aatomeid, s.t. peahel on puhtanorgaanilise loomusega, jagunevad kahte rühma: elementorğanilised polümeerid, millede kõrvalahelateks on orgaanilised radikaalid, ja täielikult anorgaanilised polümeerid.

Tabel nr. 4

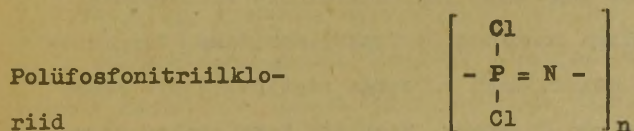
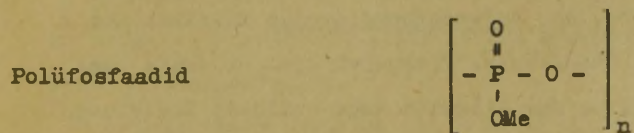
Anorgaanilise peahelaga polümeerid

Nimetus	Valem
---------	-------

Elementorgaanilised polümeerid



Anorgaanilised polümeerid



IV PEATÜKK

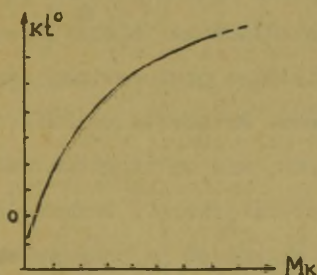
KÕRGMOLEKULAARSETE ÜHENDITE ÜLDISED OMADUSED

Kõrgmolekulaarseile ühenditele on iseloomulikud teatud ühised omadused, millede alusel neid saab vaadelda omaette aineterühmana. Neid omadusi ei saa aga kirjeldada klassikalise keemia mõistete abil ning seetõttu tuleb tarvitusele võtta rida uusi mõisteid.

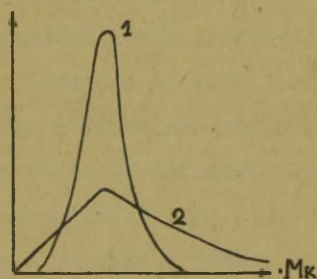
Polümeeride keemia esimeseks iseärasuseks on molekulkaalu mõiste täiesti uus sisu.

Madala molekulkaaluga ainetele on molekulkaal konstant, mis iseloomustab aine individuaalsust. Homoloogilise rea kahe kõrvuti seisva liikme füüsikalised omadused erinevad niivõrd, et neid on võimalik nende omaduste alusel teineteisest eraldada. Molekulkaalu suurenemisel see omaduste erinevus muutub üha väiksemaks ja väiksemaks ning küllalt suurte molekulkaalude puhul kaob üksteise lähedal olevate homoloogilise rea liikmete, nn. polümeerhomoloogide füüsikaliste omaduste erinevus täielikult. Praegusel ajal ei osata veel polümeerhomoloogilise rea liikmete segu eraldada individuaalaineteks. Niisugust segu saab eraldada ainult suuremateks, teatud molekulkaaluga homoloogide fraktsioonideks. Kõrgmolekulaarsete ainete molekulkaal on seega statistiliselt keskmine suurus, mitte aga konstant. Seetõttu kasutatakse kõrgmolekulaarsete ühendite keemias nn. keskmise molekulkaalu mõistet. Polümeeri keskmine molekulkaal ei iseloomusta üheselt ta omadusi, kuna ühesuguse keskmise molekulkaalu korral

ei pruugi polümeerhomoloogide jaotus molekulkaalude järgi ühesugune olla. Et iseloomustada kvantitatiivselt polümeerhomoloogide jaotust polümeeris, võetakse tarvitusele polüdisperssuse astme mõiste. Polümeeri polüdisperssuse aste on määratud fraktsioonide piiriliste keskmiste molekulkaalude kaudu ja seda kujutatakse jaotuskõverana molekulkaalude järgi.



Joonis 1. Süsivesinike keemistemperatuuride olemus molekulkaalust.



Joonis 2. Jaotuskõver molekulkaalude järgi.

Joonisel nr. 2 iseloomustab kõver 1 polümeeri, mis oma koostiselt on molekulkaalude suhtes homogeensem kui polümeer jaotuskõveraga 2.

Polüdisperssuse aste on nii sama tähtis polümeeri iseloomustaja kui keskmine molekulkaal.

Molekulkaalu suurenedes homoloogilise rea liikmete aururõhk väheneb ja langeb juba enne, kui jõuame nende molekulkaaludeni, millest alates loeme aineid kõrgmolekulaarseiks ühendeiks, praktiliselt nullini. Siit tuleneb kõrgmolekulaarsete ainete veel üks iseärasus, mis on otseselt seotud molekulkaaluga: nad on praktiliselt lendumatud ja neid ei

saa viia gaasitaolisse olekusse. Seega saab kõrgmolekulaar-
seil aineil esineda ainult kaks agregaatolekut: [tahke ja ve-
del olek.]

Kõrgmolekulaarsete ühendite teiseks iseärasuseks on see, et kõige väiksemaks "osakeseks", mis võtab osa reaktsioonidest või füüsikalis-keemilistest protsessidest, pole molekul, vaid elementaarlüli (keemilistes reaktsioonides) ning ahela osa (füüsikalis-keemilistes ja füüsikalis-mehhaanilistes protsessides). Molekulide niisugune käitumine füüsikalis-keemilistes ja füüsikalis-mehhaanilistes protsessides on seotud makromolekulide paindlikkusega. Erinevate polümeeride makromolekulide paindlikkus on erinev, mis on tingitud aatomite vaba pöörlemise potentsiaalsest barjäärist. Viimane omakorda oleneb polümeeri keemilisest ehitusest ja makromolekuli kuuluvate funktsionaalsete rühmade loomusest.

Lineaarsete makromolekulide ahela teatud osad käituvad näit. lahustumisprotsessis, polümeeri deformatsiooniprotsessides jm. kui kineetiliselt iseseisvad osakesed. Niisuguseid makromolekuli osi nimetatakse segmentideks. Kineetiliselt iseseisva molekulisosa suurus oleneb tingimustest, milles polümeer asub.

Lihtsaimaks "osakeseks", mis iseseisvalt võtab osa keemilistest reaktsioonidest, on polümeeri makromolekuli elementaarlüli. Polümeeri funktsionaalsete rühmade all mõistetakse funktsionaalseid rühmi, mis asuvad ahela elementaarlülide koostises. Makromolekuli lõpprühmad harilikult erinevad elementaarlülide funktsionaalrühmadest. Lõpprühmade osatähtsus teiste funktsionaalrühmadega võrreldes on väga väike.

Klassikalises keemias väljendab keemilise reaktsiooni täielikkust reageerinud aine või reaktsioonil tekkinud aine moolide hulk, kusjuures mooli all mõeldakse täiesti kindlat suurust - molekulkaalu, väljendatuna kindlais kaaluühikuis.

Teisiti on aga asi kõrgmolekulaarsete ainete keemias. Näit. polüvinüülalkoholi esterifitseerimisel reageerib üks mool äädikhappe anhüdrüüdi polümeeri ühe elementaarlüliga.

Kõrgmolekulaarsete ühendite keemias nimetatakse mooliks polümeeri elementaarlüli kaalu konkreetseis kaaluühikuis väljendatuna.

Keemilise reaktsiooni täielikkust väljendab reageerinud elementaarlülide hulk. Kuivõrd need lülid asuvad ühes makroahelas, siis ei näita reageerinud elementaarlülide hulk mitte reaktsiooniproducti saagist nagu madalmolekulaarseil aineil, vaid kõrgmolekulaarse ühendi keemilise muundumise astet. Seetõttu tuleb kõrgmolekulaarsete ühendite keemiliste reaktsioonide tulemusi hinnata statistiliselt.

Sel juhul, kui reageerisid kõik funktsionaalsed rühmad, pole saadud reaktsiooniproduct siiski puhas aine, kuna ta on heterogeenne molekulkaalu suhtes.

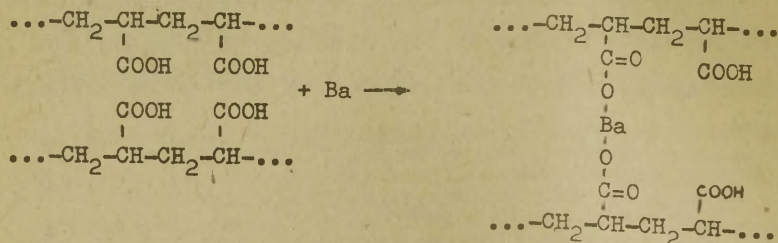
Ülaltoodust tuleneb kaks uut mõistet: aine homogeensus molekulkaalu suhtes ja aine homogeensus keemilise koostise suhtes.

Elementaarlülidega toimuvate reaktsioonide kõrval evivad suurt tähtsust ka makromolekulaarsed reaktsioonid, s.t. niisugused reaktsioonid, milledeš makromolekul käitub kui tervik. Selle reaktsiooni korral on reageerivate ainete omavahe-
lised suhted erinevad, võrreldes makromolekuli elementaarlü-

lide reaktsiooni juhuga.

Makromolekulaarsed reaktsioonid on intermolekulaarsed reaktsioonid, kus makromolekulide vahel tekivad keemilised sidemed ning lineaarsed molekulid muutuvad ruumiliseks süsteemiks. Siia rühma kuuluvad ka makromolekulide destruktioonireaktsioonid, s.t. makromolekulide lagunemine kaheks või enamaks osaks.

Inermolekulaarsetest reaktsioonidest võtavad osa polümeeri makromolekulid ja mingi madala molekulkaaluga aine, mille molekulkaal on sadu ja tuhandeid kordi väiksem makromolekuli molekulkaalust. Näiteks kahe polüakrüülhappe molekuli omavaheliseks keemiliseks sidumiseks on vaja üks aatom kahevalentset metalli. Sel reaktsioonil kaotavad polüakrüülhappe makromolekulid oma kineetilise iseseisvuse, polümeer omandab ruumilise ehituse, mille tagajärjel süsteemi füüsilised omadused järsult muutuvad. Sellest reaktsioonist on näha, et juba väga väikesed hulgad sobivat ainet võivad muuta süsteemi omadusi. See on kõrgmolekulaarsele ainele väga iseloomulik nähtus.



Samasugust mõju võivad avaldada vähesed hulgad sobivat ainet ka destruktioonireaktsioonides, näit. polüamiidi seebistu-

tes hästi orienteeritud ja evivad suurt pakkimistihedust. mistõttu molekulidevaheliste sidemete energia on maksimaalne.

Ka hargnenud polümeere saab viia lahusesse, kuid samasuguse keemilise koostise ja molekulkaalu juures on hargnenud polümeeride lahustuvus suurem kui lineaarseil. Hargnenud polümeeride tugevus ja nende lahuste viskoossus oleneb hargnemise astmest ja tüübist. Polümeerid, millel on suhteliselt vähe kõrvalharusid, on omadustelt väga lähedased lineaarseile polümeeridele. Tugevalt hargnenud makromolekulidega polümeeride lahused on suhteliselt väikese viskoossusega ning nende mehhaaniline tugevus on väiksem kui vastavatel lineaarsetel polümeeridel.

Võrkpolümeeride omadused erinevad tugevalt hargnenud ja lineaarsete makromolekulidega polümeeridest. Nad ei sula, ilma et nad laguneksid, neid ei saa viia lahusesse. See on tingitud sellest, et võrkpolümeerides on ahelate vahel tugevad keemilised sidemed. Niisuguste polümeeride omadused olenevad intermolekulaarsete sidemete arvust ja nende asetuse regulaarsusest. Intermolekulaarsete sidemete arvu suurenemisega aine tugevus suureneb, suureneb ka elastsusmoodul ja väheneb suhteline deformatsioon, mis näitab, et võrk- või ruumilise polümeeri omadused lähenevad kristalli omadustele (kõrreapärase ruumivõrega kristalse polümeeri näiteks on teemant).

KÕRGMOLEKULAARSETE ÜHENDITE SÜNTEESIMEETODID

Kõrgmolekulaarsete ühendite sünteesil on lähteaineteks kas kahe- või enamafunktsionaalsed madala molekulaaruga ained, mida nimetatakse üldnimega monomeerid. Erijuhtudel kasutatakse lähteainetena ka oligomeere.

Aine funktsionaalsuse määrab tema molekulis olevate funktsionaalsete rühmade ja kaksik- ning kolmiksidemete arv. Nii on näit. etüleenglükool ja adipiinhape kahe- ehk bifunktsionaalsed, glütseriin - trifunktsionaalne jne. Etüleen ja ta derivaadid on bifunktsionaalsed, atsetüleen - tetrafunktsionaalne. Keemiliste ühendite funktsionaalsus pole konstantne suurus, vaid oleneb reaktsiooni tingimustest ja loomusest.

Polümeeri molekulidel, mis on saadud bifunktsionaalsete monomeeride reageerimisel, on lineaarne ehitus. Kui monomeeri funktsionaalsus on suurem kui kaks, tekivad hargneva ahelaga või võrk-(ruumilised) polümeerid.

Monomeeri polüfunktsionaalsus on vajalikuks, kuid mitte piisavaks tingimuseks polümeeri sünteesil.

Tänapäeval on tuntud neli peamist kõrgmolekulaarsete ühendite sünteesimeetodit: polükondensatsioon, ahelpolümeerisatsioon, astmeline polümeerisatsioon ja polümeerisatsioon tsükliite avanemisega. Kõrgmolekulaarsete ühendite sünteesimeetodeid liigitatakse alljärgnevalt.

I. Polümerisatsioon.

1. Ahelpolümerisatsioon

a) Radikaalne polümerisatsioon.

- 1) Termiline polümerisatsioon.
- 2) Fotopolümerisatsioon.
- 3) Radiatsiooniline polümerisatsioon.
- 4) Polümerisatsioon initsiaatorite abil.
- 5) Redokspolümerisatsioon.

b) Ioonne ehk katalüütiline polümerisatsioon

- 1) Katioonne polümerisatsioon.
- 2) Anioonne polümerisatsioon.
- 3) Polürekombinatsioon.

2. Astmeline polümerisatsioon

3. Polümerisatsioon tsüklike avanemisega

II. Polükondensatsioon.

1. Homopolükondensatsioon.

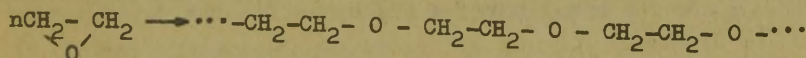
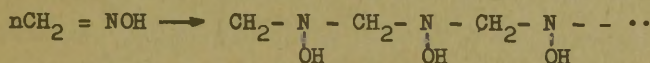
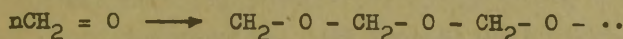
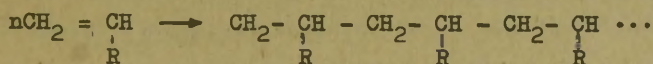
2. Heteropolükondensatsioon.

Katioonset ja anioonset polümerisatsiooni liigitatakse veel alaliikidesse reaktsioonil kasutatavate katalüsaatorite järgi. Nii näiteks on anioonse polümerisatsiooni üheks oluliseks liigiks stereoregulaarsete polümeeride süntees stereospetsiifiliste katalüsaatorite abil ehk stereoregulaarne polümerisatsioon.

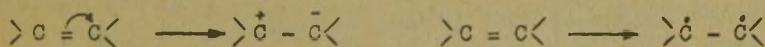
§ 1. AHELPOÜMERISATSIOON.

Ahelpolümerisatsioon on polümeeride üheks laialt kasutatavaks sünteesimeetodiks. Praegu kõik tehnikas kasutatavad karboahelaga polümeerid, nagu näit. sünteetilised kautšukid, kiudained jt. saadakse vastavate monomeeride ahelpolümeri-

satsioonil. Polümeerisatsiooniprotsess seisneb monomeeri molekulide liitumises pikaks ahelaks ning sellest reaktsioonist saavad osa võtta ainult küllastumata ühendid või ühendid, millel on ebapüsivad tsüklid.



Nagu iga keemilise reaktsiooni korral, toimub ka polümeerisatsiooniprotsessis ühtede sidemete lõhustumine ja uute tekimine. Olenevalt reaktsiooni tingimustest ja monomeeri loomusest võib sideme katkemine toimuda nii, et kovalentset sidet moodustav elektronipaar jääb ühe aatomi juurde neist kahest aatomist, millede vahel side oli moodustunud. Niisugust tüüpi sideme lõhustumist nimetatakse heterolüütiliseks sideme lõhustumiseks. Teisel juhul jaguneb sideme moodustanud elektronipaar nii, et kumbki aatom saab ühe elektroni. Niisugust tüüpi sideme lõhustumist nimetatakse homolüütiliseks lõhustumiseks.



Heterolüütiline lõhustumine Homolüütiline lõhustumine

Heterolüütilise lõhustumise tagajärjel moodustuvad ioonid, homolüütilisel lõhustumisel vabad radikaalid. Vastavalt sel-

lele saame eristada ioonset polümerisatsiooni, mis toimub üle ioonide moodustumise staadiumi, ja radikaalset polümerisatsiooni, mis toimub vabade radikaalide abil.

Niisugused monomeerid nagu vinüülkloriid ja vinülideenkloriid polümeriseeruvad radikaalmehhanismi alusel, isobutüleen, vinüüleetrid jm. ioonse mehhanismi alusel. Paljud monomeerid (stürool, etüleen, akrülaadid, butadieen jt.) on võimelised polümeriseeruma nii ühel kui ka teisel viisil.

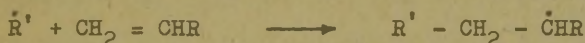
1.1. Radikaalne polümerisatsioon

Radikaalne polümerisatsioon on tüüpiline ahelreaktsioon. Seda tõestavad järgmised faktid. Reaktsiooni kiirusele avaldavad suurt mõju väga väikesed lisandite hulgad, samuti reaktsiooninõu kuju: esineb suur kvantsaagis, induktsiooni-periood aeglaselt toimuva polümerisatsiooni korral, kineetilise kõvera S-taoline kuju. Reaktsiooni vabaradikaalset iseloomu kinnitab asjaolu, et reaktsiooni kiirust suurendavad ained, mis on võimelised kergesti lagunema vabadeks radikaalideks. Niisugust tüüpi aineid kutsutakse initsiaatoriteks. Seda reaktsiooni aeglustavad ained, mis reageerivad kergesti radikaalidega - need on nn. inhibiitorid. Analüüs on näidanud, et vabad radikaalid eksisteerivad reaktsioonikeskkonnas reaktsiooni algusest kuni lõpuni. See annab aluse väita, et radikaalse polümerisatsiooni olemus seisneb vaba radikaali tekkimises ning selle järkjärgulises kasvamises uute monomeeri molekulide liitumise teel üha kasvavale makroradikaalile.

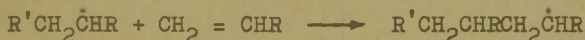
Radikaalpolümerisatsioonil liitub vaba radikaal monomeeri molekulile, tekib uus radikaal, mis on lähteradikaalist ühe monomeeri jäägi võrra pikem. See kasvav radikaal (makroradikaal) jääb vabaks radikaaliks seni, kuni pole toimunud ahela katkemist kas kokkupõrke tõttu mõne teise radikaaliga või mõnel muul põhjusel.

Radikaalse polümerisatsiooni üldise kiiruse, s.t. polümeeri moodustumise kiiruse määrab initsieerimisstaadiumi kiirus. Radikaalne polümerisatsioon koosneb kolmest põhilisest elementaarreaktsioonist:

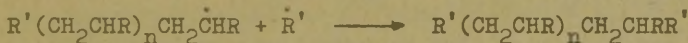
1) Initsieerimisreaktsioon:



2) Ahela kasvamise reaktsioon:



3) Ahela katkemise reaktsioon (radikaalide vastastikune toime):



Selleks et selgitada mitmesuguste faktorite mõju radikaalsele polümerisatsioonile, vaatleme iga reaktsioonietappi eraldi.

Initsieerimine.

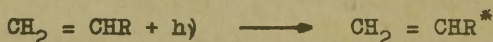
Primaarsed radikaalid saavad tekkida soojuse, valguse, radioaktiivse kiirguse ja spetsiaalsete initsiaatorite toimel.

Soojuse toimel initsieeritud polümerisatsiooniprotsessi

nimetatakse termiliseks polümerisatsiooniks. Puhtakujulist termilist polümerisatsiooni esineb harva, sest juba väga väike hulk hapnikku ja mõningaid lisandeid võib olla initsiaatoriks, iseäranis kõrgemal temperatuuril, moonutades reaktsiooni "puhtermilist" iseloomu.

Tänu termilise initsieerimise kõrgele aktiveerimisenergiale toimub termilise polümerisatsiooni protsess väga aeglaselt ja ta kiirus oleneb tugevasti temperatuurist. Kõrgemal temperatuuril hakkavad toimuma paralleelselt ka destruktiooniprotsessid ja tekivad ebaregulaarse ehitusega makromolekulid. Termiline polümerisatsioon ei oma eriti suurt praktilist tähtsust.

Fotopolümerisatsioonil neelab monomeeri molekul valgusenergia kvandi ja läheb üle ergastatud olekusse.



Ergastatud molekul muundub monomolekulaarselt biradikaaliks:



Nii fotokeemilisel kui ka termilisel polümerisatsioonil muunduvad algsed biradikaalid polümeerseiks monoradikaalideks. Fotoinitsieerimiseks kasutatakse harilikult valgust, mille lainepikkus on $3000\overset{\circ}{\text{A}}$ piirkonnas. Fotopolümerisatsioonireaktsioone viiakse läbi lämmastiku atmosfääris. Et valgustust on kerge reguleerida ja doseerida, leiab fotopolümerisatsioon laialdast kasutamist polümerisatsiooniprotsesside uurimisel. Fotoinitsieerimine võimaldab teostada selektiivset fotopolümerisatsiooni, s.o. niisugust reaktsiooni,

kus mitmest võimalikust reaktsioonitsentrist reageerib ainult üks. Näit. metakrüülhappe allüülestri polümerisatsiooni saab suunata nii, et reageerib ainult metakrüülne kaksikside, allüülne jääb reageerimata. Fotopolümerisatsiooni kiirus on proportsionaalne kiirguse intensiivsuse ruutjuurega.

Tänu madalale aktiveerimisenergiale ei olene fotoinitsieerimise kiirus temperatuurist. Fotopolümerisatsiooni kiirust saab suurendada fotosensibilisaatorite abil (bensoiin, asodiisovõihappe dinitriil jt.), mis valguse toimele lagunevad vabadeks radikaalideks juba toatemperatuuril. Fotopolümerisatsiooni on võimalik läbi viia temperatuuridel, mille juures mingi teine initsieerimismeetod ei anna tulemusi. Nii saab vinülideenkloriidi polümeriseerida ultraviolettkiirguse abil juba -35°C juures.

Fotokeemiliselt initsieeritud polümerisatsiooniprotsessil täheldatakse sageli reaktsiooni jätkumist pärast valgusega kiiritamise lõpetamist. See on reaktsiooni nn. "pime" periood. Makroradikaalid n.-ö. "elavad" teatud aja jooksul pärast valgusallika väljalülitamist edasi.

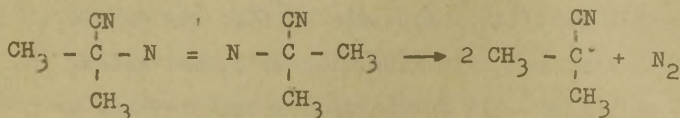
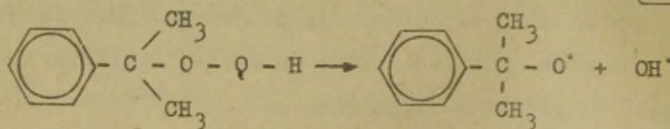
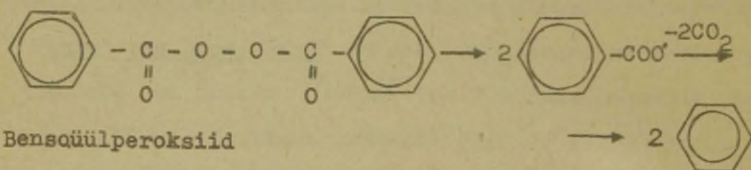
Radiatsiooniline polümerisatsioon meenutab fotopolümerisatsiooni ning ta initsieerijaiks on kas γ -kiirgus, röntgenikiired, kiirendatud elektronid vm.

Reaktsiooni kiirus on proportsionaalne ruutjuurega kiirguse intensiivsusest (intensiivsuse korral, mis ei ületa 100 röntgenit minutis). Initsieerimisreaktsiooni kiirus ei olene temperatuurist. Nii fotopolümerisatsioonil kui ka radiatsioonilisel polümerisatsioonil tekkiva makromolekuli

molekulkaal, s.t. makromolekuli suurus oleneb reaktsiooni läbiviimise temperatuurist. Molekulkaal suureneb temperatuuri tõusuga.

Radiatsioonilisel polümerisatsioonil esineb kõrvalreaktsioonina makromolekulide destruktsioon ja haruahelate teke.

Ülaltoodud polümerisatsioonimeetodite puuduseks on võrdlemisi väike reaktsioonikiirus ja ebasoovitavad kõrvalproduktid. Seetõttu kasutatakse neid meetodeid polümerisatsioonipraktikas suhteliselt vähe ja eelistatakse meetodit, kus algradikaalide saamiseks lisatakse monomeerile spetsiaalseid initsiaatoreid, aineid, mis polümerisatsiooni tingimustes lagunevad kergesti vabadeks radikaalideks. Kõige laiemalt kasutatakse mitmesuguseid peroksiide (vesinikülhapend, bensüülperoksiid, butüülhüdoperoksiid jt.) ja aso- ning diasühendeid (asodiisovõihappe dinitriil, diasoaminobenseen jt.).



asodiisovõihappe dinitriil e.
"asonitriil"

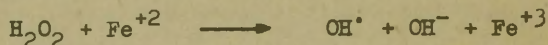
Saadud vabad radikaalid ühinevad monomeeri molekulidega, moodustades uusi radikaale:



Mitte kõik radikaalid, mis tekivad initsiaatori lagunemisel, ei initsieeri polümerisatsioonireaktsiooni. Initsieerimise efektiivsust iseloomustab see vabade radikaalide hulk, mis initsiaatori lagunemisel tekkinud kõikide radikaalide hulgast initsieerib polümerisatsioonireaktsiooni. Initsiaatori dissotsieerumisel vedelas keskkonnas on vaba radikaali paar ümbritsetud monomeeri molekulidest ning asub nagu "puuris". Olles teineteisega vahetus läheduses, võivad vabad radikaalid ligikaudu 10^{-10} sek. jooksul teineteisega rekombineeruda. Niisugust nähtust nimetatakse primaarseks rekombinatsiooniks ja see põhjustab osa vabade radikaalide väljalülitamise polümerisatsiooniprotsessi initsieerimisest. Nagu arvutused näitavad, on primaarse rekombinatsiooni tõenäosus suurem kui radikaali ja monomeeri vähe reaktsioonivõimelise molekuli vahelise reaktsiooni tõenäosus. Initsieerimise efektiivsus on seega määratud primaarse rekombinatsiooni kiirusega ja oleneb vähe monomeeri loomusest, keskkonnast, initsiaatori kontsentratsioonist ja temperatuurist, kuid need faktorid võivad avaldada suuremat või vähemat mõju primaarse rekombinatsiooni piirkonnast väljunud radikaalide desaktiveerimisele. Olgugi et initsiaatorite lagunemiskiirust ja seega ka polümerisatsiooni kiirust saab suurendada temperatuuri tõstmisega, suurendatakse tegelikult reaktsiooni kiirust taandajate abil, mis toimivad promootoritena

ehk aktivaatoritena. Redoksreaktsiooni tagajärjel moodustuvad vabad radikaalid. Redoksinitseerimise iseärasuseks on äärmiselt madal aktiveerimisenergia (12 - 20 kcal/mol, initsiaatori termiline lagundamine vajab ligik. 30 kcal/mol). Niisugust tüüpi polümerisatsiooni nimetatakse redokspolümerisatsiooniks. Taandajatena kasutatakse kahevalentse raua sooli ja teisi metallide sooli, sulfiteid, tiosulfaate, pürogallooli, oksühappeid, oksüaldehüüde.

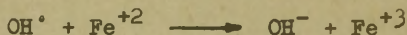
Vesinikülhapanedi ja kahevalentse raua soola vahel toimub redoksreaktsioon, mille tagajärjel moodustuvad hüdroksüülised vabad radikaalid:



Vaba radikaal OH[•] võib reageerida edasi monomeeri molekuliga, pannes seega alguse reaktsiooniahelale:



või reageerib kahevalentse raua iooniga:



Selleks et vältida vaba radikaali muutumist iooniks, lisatakse Fe⁺² sooli väga väikesel hulgal, ligik. 0,001 % monomeeri kaalust.

Redokspolümerisatsiooni saab küllaldase kiirusega läbi viia juba 0°C juures või veelgi madalamal temperatuuril.

Enamikul juhtudel on initsieeritud polümerisatsiooni kiirus proportsionaalne ruutjuurega initsiaatori kontsentratsioonist: $v = k \sqrt{[i]}$.

Makroradikaalide kasv.

Harilikult kestab ahela kasvuprotsess ainult mõni sekund ja lõpeb ahela katkemisega. Polümerisatsiooni kiirus reaktsiooni algetappidel on konstantne, väheneb aga sedamööda, kuidas suureneb süsteemi viskoossus. Vinüülatsetaadi makroradikaalide kasvu kiirus on pärast seda, kui on reageerinud 57 % monomeerist, kolm korda väiksem kui reaktsiooni alguses, ja 22 korda väiksem, kui monomeeri on reageerinud 65%. Makromolekulide kasvu aktiveerimisenergia on 5-8 kcal/mol, mis on 4 - 5 korda väiksem algradikaalide tekkimise aktiveerimisenergiast redoksinitseerimisel.

Ahela katkumine.

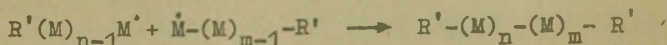
Reaktsiooni, mille tagajärjel kasvav radikaal kaotab radikaali omadused, nimetatakse reaktsiooniahela katkemiseks. Olenevalt makroradikaali suurusest, aktiivsusest, ehitusest ning keskkonna viskoossusest, temperatuurist ja muudest tingimustest on ahela katkemise mehhanism erinev. Võivad esineda järgmised võimalused:

1. Kasvavad makroradikaalid ühinevad omavahel (rekombinatsioonireaktsioon).
2. Radikaalid disproportsioneeruvad.
3. Initsiaatori lagunemisproduktid ühinevad radikaaliga (katkemisreaktsioon initsiaatoril).
4. Inhibiitorid ühinevad radikaaliga (katkemisreaktsioon inhibiitoril).

Ahela katkemist võivad põhjustada veel muud asjaolud, kuid ülaltoodud on enam tõenäolised.

Iga katkemisreaktsiooni iseloomustab kiiruskonstant (k_0), mille suurusele avaldavad mõju ülaltoodud faktorid.

Makroradikaalide rekombinatsioonil liituvad kaks makroradikaali oma aktiivsete otstega inaktiivseks makromolekuli, kusjuures molekuli otstes on initsiaatori molekuli jäägid.



Polümerisatsioonireaktsiooni vältel suureneb keskkonna viskoossus ning väheneb rekombinatsioonireaktsiooni tõenäosus. Nagu arvutused näitavad, on vinüülatsetaadi polümerisatsioonil rekombinatsioonireaktsiooni kiirus pärast 60 - 70 % monomeeri reageerimist 100 korda väiksem kui 20 % reageerimise korral (kui reaktsioonikeskkonnas pole lahustit ega lahjendajat). Tänu sellele makroradikaalide eluiga suureneb ja nad püsivad reaktsioonimassis kaua "elujõulistena". Makroradikaalide pikk eluiga on tingitud nende väikesest difusioonikiirusest ja makroahelate aktiivsete lõppude kokkupõrke väikesest tõenäosusest. Kasvavate radikaalide eluea pikenemisega kaasneb nende kontsentratsiooni suurenemine reaktsioonikeskkonnas ning see tingib polümerisatsioonireaktsiooni summaarse kiiruse järsu suurenemise. Niisugust nähtust nimetatakse geel-efektiks. Geel-efekt on seotud keskkonna viskoossuse kiire suurenemisega. Reaktsiooni kiiruse kasvu suurus kõigub laiades piirides ning oleneb monomeeri loomusest, polümerisatsiooni temperatuurist,

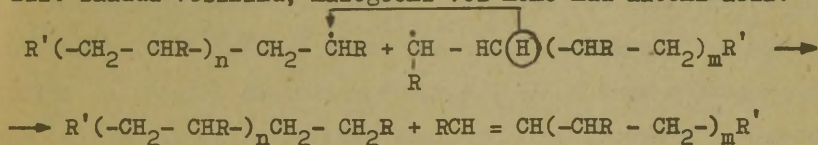
inertsetest solventidest reaktsioonisegus jm. Metüülakrülaadil esineb märgatav reaktsiooni kiirenemine juba siis, kui monomeerist on reageerinud vähem kui 1 % (30°C), metüülmetakrülaadil (30°C) 15 % juures, aga stüroolil (50°C) 50 % juures. Polümerisatsioonireaktsiooni kiirus saavutab näit. metüülmetakrülaadi puhul maksimumi siis, kui on reageerinud 60 % monomeerist (50°C). Pärast seda kogu reaktsioonimass tardub geeliks ja polümerisatsiooni kiirus väheneb järsult, kuna monomeeri molekulide liikumine geelis on takistatud. Monomeeri sisalduse vähenemisel 15 %-ni reaktsioon lakkab.

Reaktsiooni saab viia praktiliselt lõpuni, kui keakkonda lahjendada inertse lahustiga.

Geel-efekti tähtsus on eriti suur siis, kui geeli moodustumine esineb polümerisatsioonireaktsiooni algetappidel, näit. võrkpolümeeride saamisel.

Rekombinatsioonireaktsiooni kiirus oleneb väga vähe temperatuurist, sest selle reaktsiooni aktiveerimisenergia on tühine.

Reaktsiooniahela katkemisel disproportsioneerimisreaktsiooni teel küllastub üks kasvav radikaal teiselt radikaalilt saadud vesiniku, halogeeni või mõne muu aatomi abil:

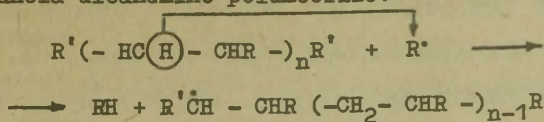


Tekib kaks makromolekuli, milledest ühel on molekuli lõpus kaksikside. Initsiaatori molekuli jääk on ainult molekuli ühes otsas.

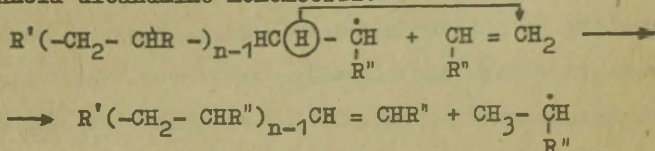
Ahela üleandmine.

Ahela üleandmise reaktsioonil saab olla mitu mehhanismi:

1. Ahela üleandmine polümeerile:



2. Ahela üleandmine monomeerile:



3. Ahela üleandmine lahustile:

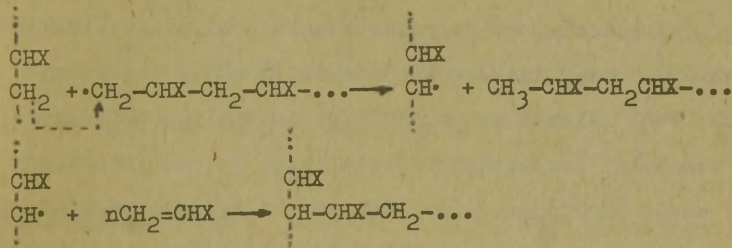


Kui ahela üleandmise teel tekkinud uute radikaalide aktiivsus ei erine algradikaalide aktiivsusest, siis polümerisatsioonireaktsiooni kiirus ei vähene. Väheneb aga polümeeri molekulkaal, sest ahela kasv katkestati varem kui teistel ahelatel.

Polümerisatsioonireaktsioone viiakse sageli läbi lahuste keskkonnas, millede molekulid sisaldavad reaktsioonivõimelist vesinikku või halogeeni (alküülasendatud aromaatsed ühendid, halogeenasendatud süsivesinikud jne.). Niisugustes süsteemides võib ahela üleandmisreaktsioon lahustile, eriti kõrgemal temperatuuril, muutuda peamiseks reaktsiooniks. Sel juhul tekivad kõrgmolekulaarsete ühendite asemele madalmolekulaarsed ühendid, millede molekulis on üks või mitu monomeeri jääki ja lõppühmades on lahusti molekuli osad.

Seda reaktsiooni kutsutakse telomerisatsioonireaktsiooniks ning see leiab rakendamist mitmesuguste madalmolekulaarsete ühendite sünteesil.

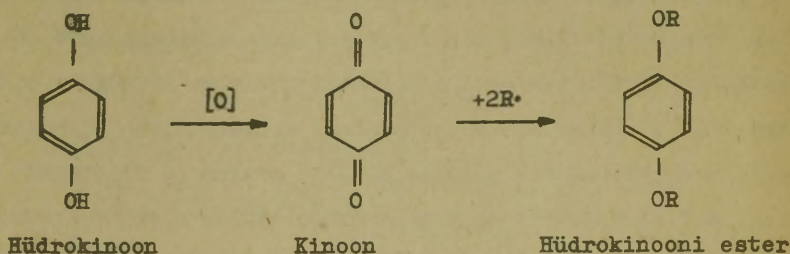
Ahela üleandmisel polümeeri molekulile muutub makromolekul makroradikaaliks, mille paaristumata elektron asub ahela keskosas. Kui initsieerida polümerisatsiooni niisuguse radikaaliga, ei hakka see makroradikaal kasvama mitte pikkuses, vaid kasvatab endale külghela. Mida suurem on üleandmisreaktsiooni konstant K_{11} ning makromolekulis olevate aatomite või aatomrühmade liikuvus, seda suurem on külghelate tekkimise tõenäosus.



Inhibiitorid ja regulaatorid.

Reaktsiooniahela katkemise ja üleandmise reaktsiooni kasutatakse laialdaselt praktikas enneaegse polümerisatsiooni protsessi reguleerimiseks. Esimesel juhul lisatakse monomeerile inhibiitorit või stabilisaatorit, s.t. ainet, mis kutsus esile ahela katkemise ning muutub ise aineks, mis pole võimeline initsieerima polümerisatsiooni. Olles ise kergesti oksüdeeruvad ained, lagundavad nad ka tekkivaid peroksiidseid ühendeid, mis võivad tekkida monomeeri ja õhuhapniku vahelisel reaktsioonil.

Inhibiitoreiks on kinoonid, aromaatsed amiinid, vase, raua, tsingi, seatina jt. metallide orgaanilised soolad. Hüdrokinooni kasutamine põhineb järgmisel reaktsioonil:



Niisuguste reaktsioonide tagajärjel väheneb vabade radikaalide kontsentratsioon ja polümerisatsiooni praktiliselt ei toimu. Tuleb mainida, et inhibeerimisreaktsiooni mehhanism pole veel täiesti selge, kuid põhimõtteline skeem on siiski kooskõlas ülaltooduga. Oletatakse, et osa inhibiitoreid on ahela üleandjad, kuid tekkinud radikaalid on niivõrd vähe aktiivsed, et nad ei alusta polümerisatsiooni.

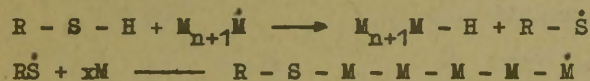
Polümerisatsiooni alustamiseks lisatakse inhibeeritud monomeerile sobivat initsiaatorit, mis seob inhibiitori ja initsieerib polümerisatsioonireaktsiooni.

Oma toimelt on inhibiitoritele väga lähedased aeglustajad, mis vähendavad reaktsiooni kiirust.

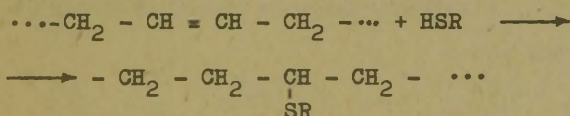
Lisades reaktsioonisegusse aineid, mis võivad kergesti ahelat üle võtta, saame reguleerida polümeeri keskmist molekulkaalu, seega vähendada polüdisperssust molekulkaalu suhtes ja vältida makroahela hargnemist. Niisuguseid aineid nimetatakse regulaatoriteks. Iseloomulik on selle juures asjaolu, et polümerisatsiooniprotsessi kiirus seejuures

märgatavalt ei muutu. Regulaatoritena kasutatakse harilikult halogeenitud süsivesinikke, merkaptaane, tioglükoolhapet jt.

Praktikas kasutatakse regulaatoritena kõige sagedamini alifaatseid merkaptaane, milledest efektiivsemaks peetakse dodetsüülmerkaptaani.

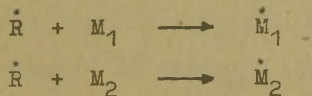


Regulaatorid reageerivad näit. polüdieenide makroradi-
kaalide aktiveeritud kaksiksidemetega, takistades seega
dieenide polümerisatsioonil haruahelate ja võrkstruktuuride
tekkimist.



Kopolümerisatsioon.

Polümeeri, mille makromolekulid koosnevad ainult üht
liiki monomeeri jääkidest, nimetatakse homopolümeerideks.
Polümeere, mis on saadud mitut liiki monomeeride üheaegsel
polümerisatsioonil, nimetatakse kopolümeerideks. Kõige
põhjalikumalt on uuritud binaarset kopolümerisatsiooni, kus
monomeeride M_1 ja M_2 reageerimisel initsiaatori lagune-
misel saadud radikaaliga R moodustuvad uued radikaalid.



Igaüks neist radikaalidest võib edasi reageerida nii mo-
nomeeriga M_1 kui ka monomeeriga M_2 , kusjuures ühe või

teise elementaarreaktsiooni tõenäosus on määratud ta kiiruskonstandiga. Oletades, et kasvava radikaali reaktsioonivõime oleneb ainult lõpplüli aktiivsusest, saame eristada nelja tüüpi elementaarreaktsioone vastavate kiiruskonstantidega $k_{1,1}$, $k_{1,2}$, $k_{2,1}$, $k_{2,2}$.

	Elementaarreaktsioon		Kiirus
1.	$\dot{M}_1 + M_1 \longrightarrow \dot{M}_1$	$k_{1,1}$	$[\dot{M}_1] [M_1]$
2.	$\dot{M}_1 + M_2 \longrightarrow \dot{M}_2$	$k_{1,2}$	$[\dot{M}_1] [M_2]$
3.	$\dot{M}_2 + M_2 \longrightarrow \dot{M}_2$	$k_{2,2}$	$[\dot{M}_2] [M_2]$
4.	$\dot{M}_2 + M_1 \longrightarrow \dot{M}_1$	$k_{2,1}$	$[\dot{M}_2] [M_1]$

Nende nelja reaktsiooniga määratakse monomeeride üldine reageerimiskiirus. Initsieerimisele ja ahela katkemisele kulub monomeere väga vähe.

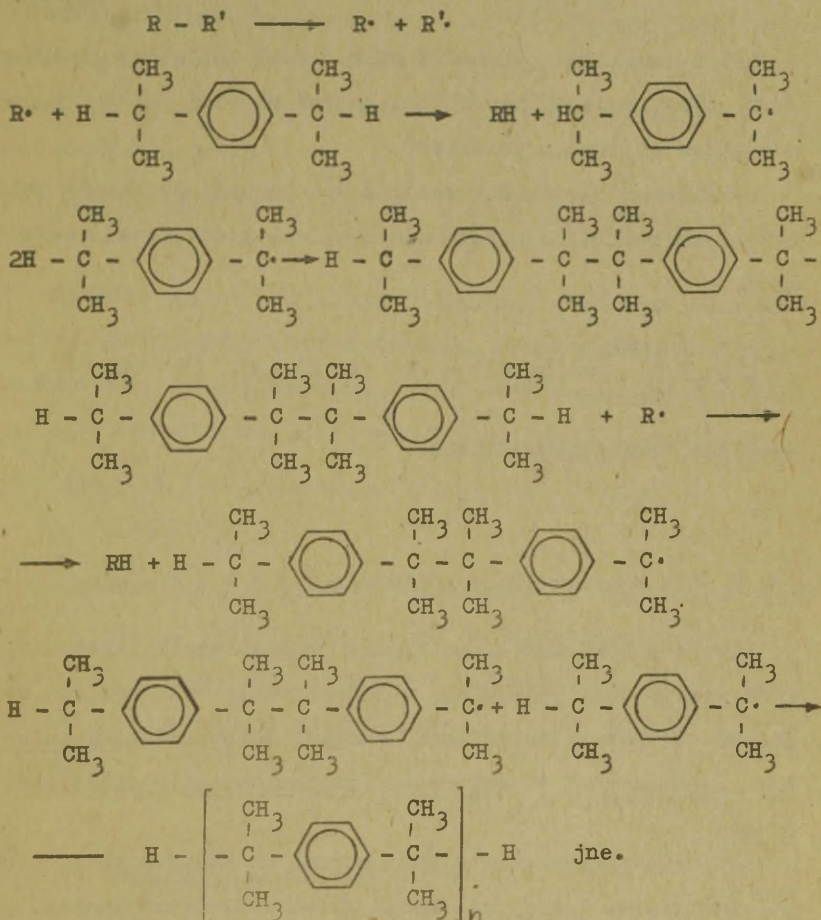
1.2. Polürekombinatsioon.

Monoradikaalide rekombinatsioonireaktsioon põhjustas ahelpolümerisatsioonil ahela katkemise. Biradikaalide rekombinatsioonil tekivad aga makromolekulid. Niisugust polümeeride tekkimise reaktsiooni nimetatakse polürekombinatsioonireaktsiooniks.

Polürekombinatsioon on astmelise mehhanismiga reaktsioon. Lähteaineteks sel meetodil saadavale polümeeridele on alifaatsed ja aromaatsed küllastatud süsivesinikud; seega erineb see sünteesimeetod lähteainete poolest kõigist teistest.

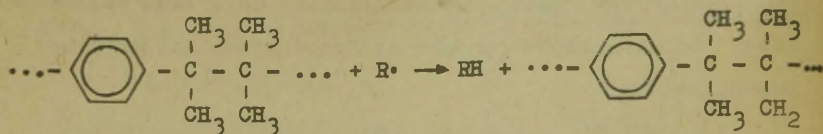
Meetodi põhimõte seisneb selles, et süsivesinikud muude-

takse radikaalideks ja seejärel nad rekombineeruvad. Seda saab teha näit. süsivesinike pürolüüsiga või peroksiidseist initsiaatoreist saadud vabade radikaalide toimel süsivesinikele. p-diisopropüülbenseen polümeriseerub alljärgneva skeemi kohaselt:



Reaktsioon toimub astmeliselt, monomeer kaob kiiresti ja reaktsiooni astuvad juba dimeerid ja trimeerid. Paralleel-

selt lineaarse makroahelaga tekib vähesel hulgal ka hargneva ahelaga polümeeri. Nähtavasti osa ahelast antakse üle metüülrühma süsinikule:



Selle ruumilise polümeeri hulk oleneb initsiaatori loomusest, näit. bensüülperoksiidi korral ei teki peaaegu üldse ruumilise ehitusega polümeeri.

p-ksüleeni pürolüüsil vedelas või gaasilises faasis tekiavad biradikaalid, mis rekombineerumisel moodustavad makroahela:



Saadakse polüparaksüülileen.

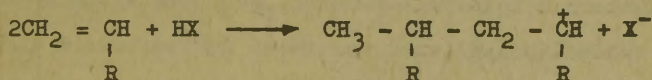
1.3. Ioonne polümerisatsioon

Ioonne polümerisatsioon kujutab endast ahelreaktsiooni, kuid kasvav ahel pole mitte vaba radikaal, vaid katioon või anioon. Olenevalt makroiooni laengust eristatakse katioonset (karboonium-) ja anioonset (karbanioonset) polümerisatsiooni.

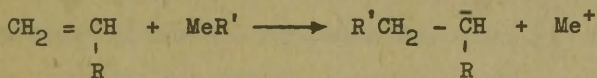
Katioonse polümerisatsiooni korral on kasvava ahela lõpul positiivne laeng, mis tekib initsieerimisprotsessis ja kaob ahela katkemisel või ahela üleandmisel. Anioonsel po-

lümerisatsioonil on ahela laeng negatiivne. Kuna ioonse polümerisatsiooni alustamiseks kasutatakse ioonideks dissotseeruvaid katalüsaatoreid, nimetatakse niisugust tüüpi polümerisatsiooni ka katalüütiliseks polümerisatsiooniks.

Katioonne polümerisatsioon toimub hapete ja Friedel-Graftsi katalüsaatorite mõjul, s.t. niisuguste ühendite juuresolekul, mis on tugevad elektronide aktseptorid (elektrofiilsed reaktiivid). Ühinemisel monomeeriga moodustavad nad karbooniumiooni:



Anioonse polümerisatsiooni katalüsaatoreiks on leelismetallid, metallorgaanilised ühendid, mitmevalentsete metallide oksiidid, s.o. elektrodoonorsed reaktiivid. Katalüsaatori ja monomeeri vahelisel reaktsioonil tekib karbanioon:



Ioonse polümerisatsiooni iseärasuseks on reaktsiooni suur kiirus madalal temperatuuril. See on tingitud aktiivsete tsentrite moodustamise madalast aktiveerimisenergiast. Ioonset polümerisatsiooni viiakse mõnikord läbi -50 kuni -130°C juures.

1.3.1. Katioonne polümerisatsioon.

Katioonsel polümerisatsioonil kasutatakse tugevaid elektrofiilseid katalüsaatoreid ning siin evib suurt tähtsust ka

katalüsaatori loomus. Näit. toimub isobutüleeni polümerisatsioon BF_3 toimel peaaegu plahvatuse kiirusega ka väga madalal temperatuuril ja reaktsioon lõpeb mõne sekundiga. AlBr_3 korral lõpeb reaktsioon mõne minutiga ja TiCl_3 puhul kulub selleks mõni tund.

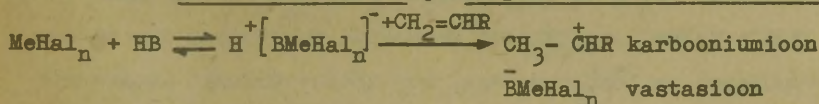
Andmed selle reaktsiooni seaduspärasuste kohta on veel vasturääkivad, kuid on kindlaks tehtud rida iseärasusi, mis näitavad selle reaktsiooni suurt erinevust radikaalsest polümerisatsioonist.

1. Polümeeri molekulkaal väheneb, kui reaktsioonisegusse lisada vähesel hulgal vett või teisi ioniseeruvaid aineid.
2. Polümerisatsioonireaktsiooni kiirus suureneb tunduvalt, kui reaktsioonisegusse lisada vähesel hulgal vett, happeid või teisi protonite doonoreid (kokatalüsaatoreid). Mõned tertsiaarsed halogeenderivaadid sobivad samuti kokatalüsaatoreiks.
3. Olulist tähtsust omab keskkonna dielektriline konstant.
4. Katioonse polümerisatsiooni aktiveerimisenergia on alati väiksem kui 15 kcal/mol. Radikaalsel polümerisatsioonil on see üldiselt suurem. Tänu sellele on katioonse polümerisatsiooni kiirus väga suur. Reaktsiooni temperatuuri koefitsient on sageli negatiivne.

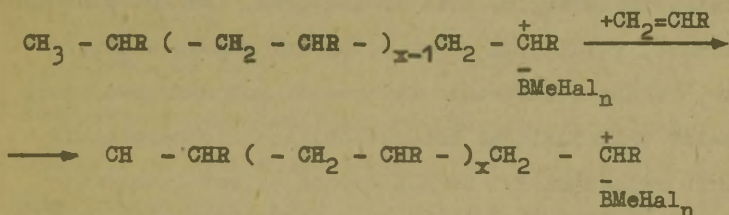
Teatud juhtudel on ainult katalüsaatorist vähe ja selleks, et polümerisatsioonireaktsioon algaks, on hädavajalik kokatalüsaatori olemasolu reaktsioonikeskkonnas.

Katalüsaator MeHal_n reageerib kokatalüsaatoriga HB, moodustades tugeva happe omadustega kompleksi. Polümerisatsioo-

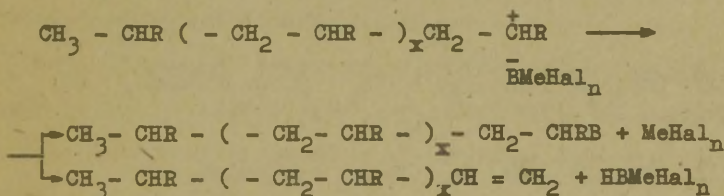
ni initsieerimine seisneb selle kompleksse happe prootoni ühinemises monomeeriga. Selle tagajärjel tekib uus ioonipaar, mis koosneb karbooniumioonist ja komplekssest vastasioonist:



Reaktsiooni järgneval etapil liitub monomeeri molekul karbooniumioonile ja positiivne laeng nihkub ahela lõppu. Moodustub uus ioon, mille mõjuväljas asub vastasioon:



See protsess kordub seni, kuni ahela kasv katkeb kompleksse happe regenereerumise tagajärjel ning kasvav ahel muutub neutraalseks polümeeri molekuliks.

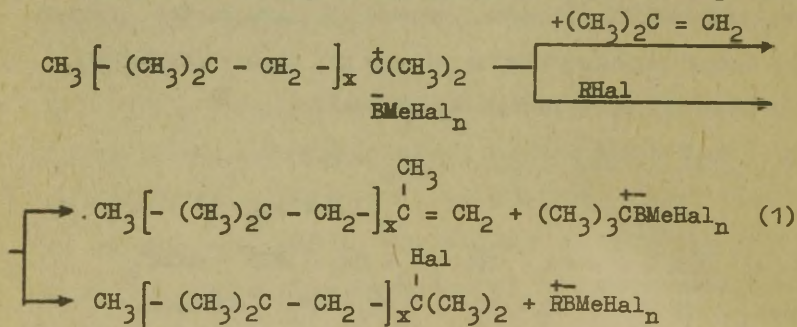


Erinevalt radikaalsest polümerisatsioonist, kus initsiaatori molekuli osad on makromolekuli koosseisus, saadakse katioonse polümerisatsiooni korral katalüsaator reaktsiooni lõpul muutumatuna tagasi. Kuna ühenimelisi laenguid kandvad kasvavad ahelad üksteist tõukavad, ei saa sellel reaktsioonil esineda rekombinatsioonireaktsiooni, nagu see esineb

radikaalsel polümeerisatsioonil. Regeneerunud katalüsaator ja kokatalüsaator võivad uuesti reageerida inaktiivse makromolekuliga. Seega on see protsess pöörduva iseloomuga.

Ahela katkemisreaktsioon on seotud ioonipaari ümbergrpeerumisega ja lõhustumisega, mis nõuab tunduvalt aktiveerimisenergiat (erinevus radikaalsest polümeerisatsioonist). Kokatalüsaatorite manulusel on see energia väiksem kui ainult katalüsaatori puhul; ka väheneb polümeerisatsioonireaktsiooni initsieerimisenergia. Kokatalüsaatorid, kergendades ahela katkemist, vähendavad seega polümeeri molekulkaalu.

Ahela üleandmisreaktsioon katioonsel polümeerisatsioonil on võimalik valentssideme heterolüütilisel lõhustumisel. See kulgeb raskemini kui homolüütiline sideme lõhustumine radikaalse mehhanismiga ahela üleandmisreaktsiooni puhul:

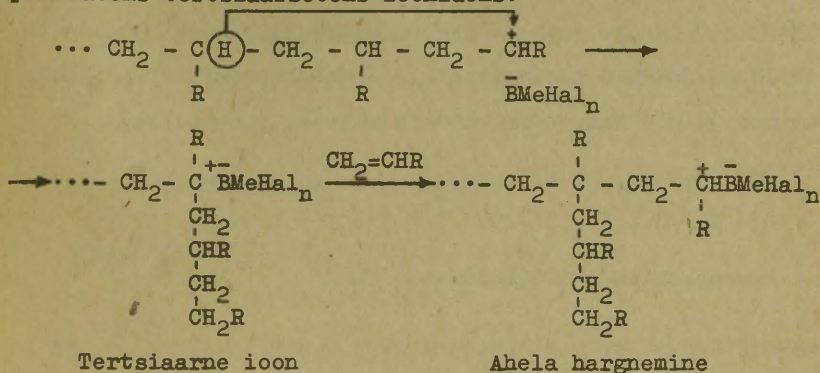


(1) Ahela üleandmisreaktsioon

Ahela üleandmisreaktsioon on katioonsel polümeerisatsioonil vähe tõenäoline, iseäranis mittepolaarsete lahustite keskkonnas, kus valentssideme heterolüütiline lagunemine on veel rohkem takistatud.

Hargnevate ahelate tekkimine on siiski võimalik primaar-

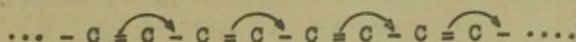
sete ja sekundaarsete ioonide ümbergrupeerumise teel enam püsivateks tertsiaarseteks ioonideks:



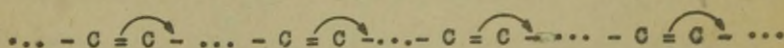
Katioonne polümerisatsioon kulgeb madalail temperatuuridel väga suure kiirusega, reaktsiooni kiirus suureneb temperatuuri alanemisega. AlCl_3 või BF_3 toimel polümeriseerub isobutüleen juba mõne sekundi jooksul ning tekib polümeer, mille molekulkaal on mitu miljonit. Toatemperatuuril on reaktsiooni kiirus hulga väiksem ja samuti on tekkinud polümeeri molekulkaal tunduvalt väiksem.

N.N. Semjonovi arvates on katioonse polümerisatsiooni suur kiirus madalatel temperatuuridel tingitud monomeeri molekulide orientatsioonist. Kui vähendada monomeeri temperatuuri, orienteeruvad monomeeri molekulid üha enam ning saavutavad teatud temperatuuril kristallvõrele sarnase korrapärasusastme, säilitades seejuures siiski liikuvuse. See liikuvus võimaldab primaarsel radikaalil kiiresti orienteeruda monomeeriga reageerimiseks vajalikku suunda. Kuna enamik monomeeri molekule on orienteeritud nii, et nad moodustavad nagu konjugeeritud sidemete süsteemi, siis esinevad

siin äärmiselt soodsad tingimused energia üleandmiseks ühelt molekulilt teisele. On teada, et makromolekulid, milledes esineb korrapärane kaksik- ning üksiksidemete vaheldumine, on võimelised juhtima elektrivoolu. π -elektronid on delokaliseeritud ja see kergendab nende nihkumist piki polümeeri molekuli:



Konjugeeritud kaksiksidemete ahel



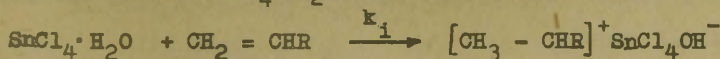
Monomeeri orienteeritud molekulide ahel

Kuigi monomeeri molekulid pole niisuguses ahelas omavahel keemiliselt ühendatud, on nad üksteise suhtes soodsalt orienteeritud ja üksteisele lähedal. Energia, mis eraldub esimese monomeerimolekuli ühinemisel primaarsele ioonile, kulutatakse n molekulist koosneva süsteemi ergastamiseks. Seejärel ühinevad n molekulid üheaegselt üheks polümeeri makromolekuliks. Arvutused näitavad, et 1000 lülist koosneva ahela moodustumiseks kulub aega 10^{-10} sekundit. Analoogiline nähtus esineb väga madala kristalliseerumistemperatuuriga monomeeri sulatamisel, kus monomeeri mass silmapilkselt polümeriseerub.

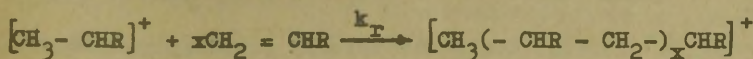
Katioonisel polümerisatsioonil on olulise tähtsusega keskkonna dielektrilise konstandi suurus, sest kogu reaktsiooni- de kompleks on seotud ioonipaari elektrolüütilise dissotsiatsiooniga.

Keskkonna dielektrilise konstandi ning reaktsiooni kiiruse vahelist olenevust selgitab alljärgnev näide. Stürooli

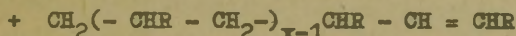
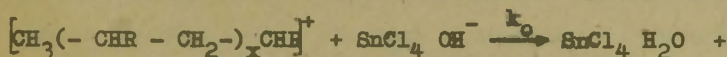
polümeerisatsioon $\text{SnCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ manulusel kulgeb alljärgnevalt:



Ahela initsieerimine



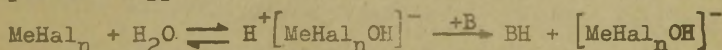
Ahela kasv



Ahela katkemine

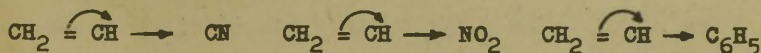
Dielektrilise konstandi muutumine 6,5-lt 18,4-ni kiirendab seda reaktsiooni 1400 korda, kuid mõjutab väga vähe molekulaalu suurust. Keskkonna dielektrilise konstandi suurendamine ei tohiks oluliselt mõjuda k_r -le, kuid võib suurendada k_i ja vähendada k_o suurust, sest ta soodustab kompleksse happe dissotsiatsiooni, ionide tekkimist, samaaegselt nõrgendades karbooniummakroiooni ja $(\text{SnCl}_4\text{OH})^+$ vahelist külgetõmbetungi. Olgugi et k_i suurendamine ja k_o vähenemine suurendavad polümeerisatsioonireaktsiooni üldist kiirust, on nende faktorite mõju polümeeri molekulaalule vastandlik (esimene faktor suurendab, teine vähendab molekulaalu). Niisugune olukord ei esine mitte ainult stürooli korral, vaid ka mitmete teiste monomeeride puhul.

Harilikud fenooli tüüpi inhibiitorid ei mõju katioonse polümeerisatsiooni kiirusele. Seda reaktsiooni saab pidurdada aluste (B) abil, mis neutraliseerivad katalüsaatorina mõjuva kompleksse happe.



1.3.2. Anioonse polümeerisatsioon.

Kalduvus anioonseks polümeerisatsiooniks on kõige suurem kaksiksidet polariseerivate elektroaktseptoorsete asendajatega monomeeridel:

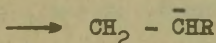
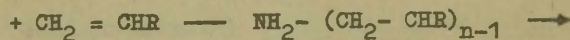
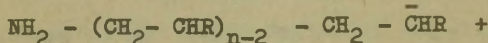
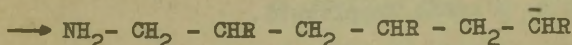
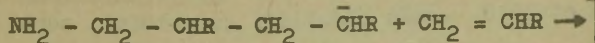
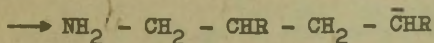
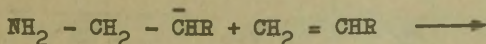
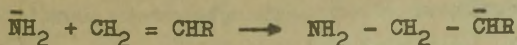
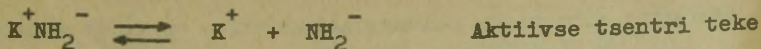


Katalüsaatoreiks on elektrodoonorsete omadustega ained - alused, leelismetallid, nende hüdriidid ja amiidid, metallorgaanilised ühendid ja nende kompleksid.

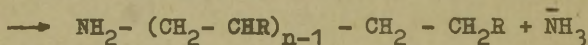
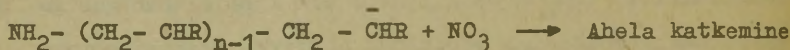
Propüleeni polümeeriseerib aktiivne katalüsaator, mis saadakse, kui juhtida olefiin läbi alküülnaatriumi, alkoholaadi ja naatriumhalogeniidi segu. Niisugust tüüpi katalüsaatorit kutsutakse alfiinseks katalüsaatoriks (nimetus tuleneb sõnadest "alkoholaat" ja "olefiin"). Oletatakse, et tekib allüülnaatrium $(\text{CH}_2 = \text{CHCH}_2)^- \text{Na}^+$, mis koos alkoholaadiga ja naatriumalkoholaadiga moodustab aktiivse assotsieerunud kompleksi.

Anioonset polümeerisatsiooni jagatakse sageli kahte alaliiki: tõeline anioonse polümeerisatsioon ja anioonse-koordinaatiivne polümeerisatsioon. Viimasesse kuuluvad polümeerisatsioonireaktsioonid, mis kulgevad metallorgaaniliste ühendite osavõtul. Metallorgaanilised ühendid annavad monomeeriga koordinaatiivselt seotud kompleksi. Tuleb märkida, et niisugune jaotus on siiski tinglik, sest olenevalt keskkonna polaarsusest ning teistest reaktsioonitingimustest võib polümeerisatsioonireaktsioon muutuda puhtioonsest ioonseks-koordinaatiivseks. Anioonse polümeerisatsiooni näitena vaatleme alapiiriliste ühendite polümeerisatsiooni kaaliumamiidi toi-

mel vedela ammoniaagi keskkonnas:



} Ahela kasv



Sel meetodil saadud iga makromolekul sisaldab NH_2 -rühma.

Seejuures polümeeri molekulkaal ei olene katalüsaatori kontsentratsioonist ja on proportsionaalne monomeeri kontsentratsiooniga. Mida kõrgemal temperatuuril toimub polümerisatsioonireaktsioon, seda väiksem on tekkivate makromolekulide molekulkaal.

Tabel nr. 5

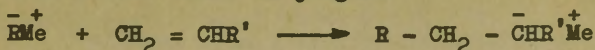
Keskkonna dielektrilise konstandi mõju metüül-
stürooli polümerisatsiooni kiirusele ja polü-
stürooli molekulkaalule

Lahusti	ϵ	Polümerisat- sioonireakts. kiirus mool/min.	Molekul- kaal
Tsükloheksaan	1,9	1,25	2040
Benseen	2,3	-	2190
Bromobenseen	5	1,45	-
Dikloroetaan	10	3,3	4200
Nitroetaan	28	20,4	4450
Nitrobenseen	36	150	8300

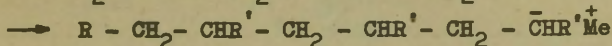
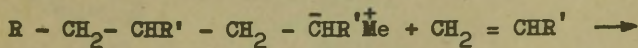
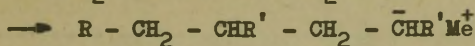
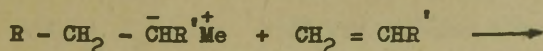
Polümerisatsiooni kiirus on võrdeline monomeeri kontsent-
ratsiooni ruuduga ja ruutjuurega katalüsaatori kontsentrat-
sioonist.

Leelismetallide amiidide toimel polümeriseeruvad ka ak-
rüülhappe derivaadid, nagu metüülmetakrülaad, akrüülnitriil,
metakrüülnitriil. Need monomeerid sisaldavad elektronega-
tiivseid asendajaid, s.t. nad on elektronide aktseptorid ja
seetõttu anioonses polümerisatsioonis väga aktiivsed. Mõnin-
gal määral teisiti toimub reaktsioon leelismetallide metall-
orgaaniliste ühendite RMe abil (trifenüülmetüülkaalium, bu-
tüüllitium jt.). Monomeer liitub polariseeritud sidemele
metall-süsinik.

Reaktsiooni skeem on järgmine:



Aktiivse tsentri moodustumine

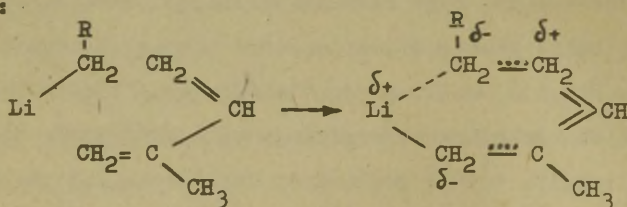


Ahela kasv

Ahel katkeb vaba aniooni tekkega.

Selle reaktsiooni iseärasuseks, mis eristab teda radikaal-
sest ja metallamiidide poolt katalüüsitud anioonsest polüme-
risatsioonireaktsioonist, on monomeeri bifunktsionaalne ühi-
nemine. Reaktsioonist võtavad osa katalüsaatori kaks tsent-
rit (polümerisatsiooni kahetsentriline mehhanism).

Monomeeri reageerimine metallorgaanilise ühendiga on väga
keeruline ja vähe uuritud protsess. Arvatakse, et tekib ak-
tiivne kompleks, kus metall on seotud monomeeriga koordina-
tiivselt. Näit. isopreeni kompleks liitiumorgaanilise ühen-
diga:



Kompleksis monomeer-katalüsaator on monomeer ruumiliselt
oriinteeritud, mis teatud juhtudel on stereoregulaarse polü-
meeri moodustumise eelduseks. Vahekompleksi ehitus ja mono-
meeri ruumiline asetus selles oleneb metalli aatomi ja süsi-

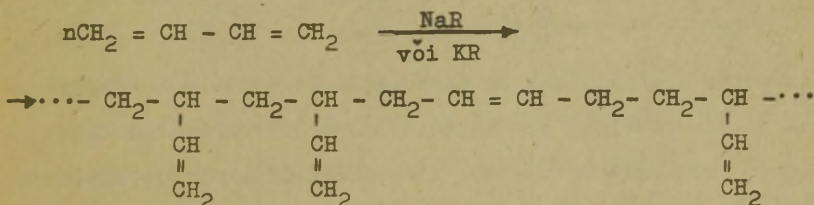
niku aatomi vahelise sideme polaarsusest ja keskkonnast, milles reaktsioon toimub.

Leelismetallorgaanilistes ühendeis suureneb metalli aatomi ja süsiniku aatomi vahelise sideme polaarsus alljärgnevalt: $Li < Na < K$.

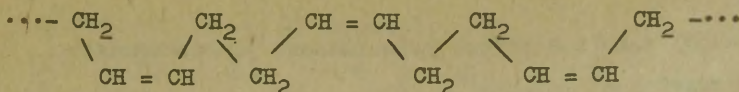
Mida polaarsem on katalüsaatoris see side, seda enam läheneb polümerisatsioonireaktsiooni mehhanism puht anioonsele mehhanismile (vabade ionide tekkimise tõttu).

Sideme R - M suhteliselt madala polaarsuse korral on reaktsiooni mehhanism bitsentriline ja anioonne-koordinatiivne. See avaldab mõju reaktsiooni kineetikale ja makroahela ehitusele.

Leelismetallorgaaniliste ühendite valdkonnas on liitiumi aatomi ja süsiniku aatomi vaheline side kõige väiksema polaarsusega. Liitiumorgaaniliste ühendite manulusel inertse lahusti (süsvesinikud) keskkonnas on reaktsiooni mehhanism anioonne-koordinatiivne ning saadakse stereoregulaarse ehitusega makromolekulid. Nii näit. tekivad butadienist naatrium- või kaaliumorgaaniliste ühendite puhul makromolekulid, millel on ülekaalus 1,2 -struktuur:



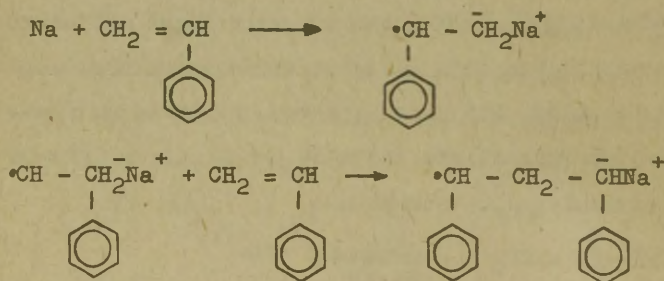
Liitiumorgaaniliste ühenditega tekivad aga makromolekulid, milledest 90% evivad 1,4 -struktuuri (tsiss-1,4-polübutadien):



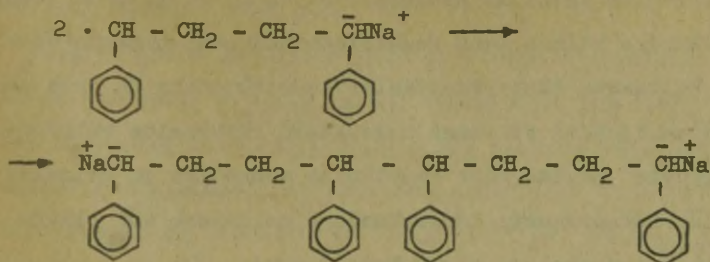
Polaarse te lahuste korral väheneb metalli ja monomeeri vahelise kompleksi tekkimise võimalus, sest hakkab moodustuma kompleks metalli ja lahusti vahel. Reaktsiooni mehhanism muutub puhtanioonseks.

Reaktsioonil tekkiva makromolekuli ehituse suhtes omab tähtsust ka katalüsaatori alküülrühma struktuur. Stereoregulaarsed polümeeri ei teki, kui katalüsaatorina funktsioneeriva liitiumorgaanilise ühendi alküülradikaalis on vähem kui neli süsiniku aatomit.

Leelismetallide korral on anioonse polümerisatsiooni mehhanism väga lähedane metallorgaaniliste ühenditega toimuvale polümerisatsioonile. Erinevus on selles, et leelismetallide puhul on polümerisatsiooni vaheetapiks ioonradikaali teke.



Dimeerne ioonradikaal on üheaegselt karbanioon ja radikaal, ta on võimeline osa võtma nii anioonest kui ka radikaalsest polümerisatsioonist. Ioonradikaalide rekombinatsiooni tagajärjel moodustuvad dianioonid, edasine polümerisatsioon toimub anioonse mehhanismi alusel.



Anioonsel polümerisatsioonil kasvab ahel karbaniooni võiioonipaari vahendusel, kusjuures kasvava makromolekuli lõpprühm on väga aktiivne, kuid piisavalt stabiilne. Seetõttu võib anioonse polümerisatsioon kulgeda ilma ahela katkemiseta kuni monomeeri täieliku reageerimiseni, eeldusel, et reaktsioonikeskkonnas pole ahela katkemist põhjustavaid lisandeid. Niisuguse polümerisatsiooni tulemusena moodustuvad aktiivseid tsentreid omavad makromolekulid, mis on võimelised initsieerima polümerisatsiooni. Niisuguseid polümeere nimetatakse "elusaiks" polümeerideks. Kui lisada niisugusele polümeerile juurde monomeeri, algab kohe polümerisatsiooni-reaktsioon. Lisades "elavatele" polümeeridele mingit teist tüüpi monomeeri, võib saada blokk-kopolümeere.

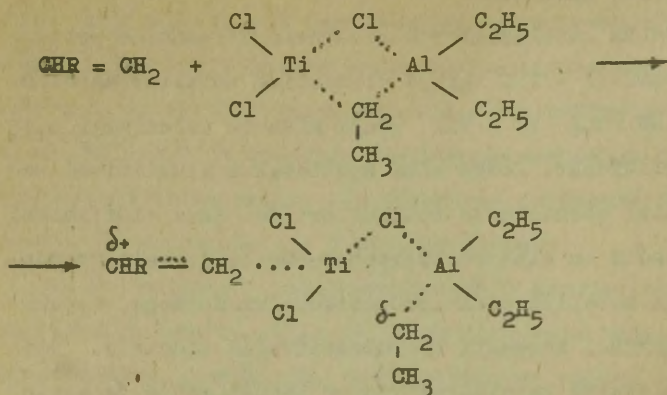
Metallorgaaniliste ühenditega või leelismetallidega polümeriseerimisel (kui reaktsioonikeskkonnas pole ahelat katkestavaid lisandeid) saadakse väga suure molekulkaaluga makromolekule. Ideaalsel juhul peaks molekulkaal olema määratud monomeeri ja katalüsaatori omavahelise suhtega.

Kuna anioonsel polümerisatsioonil spontaanset ahela katkemist ei esine, osutub võimalikuks sünteesida molekulkaalu suhtes monodispersseid polümeere. Selleks on vajalik, et

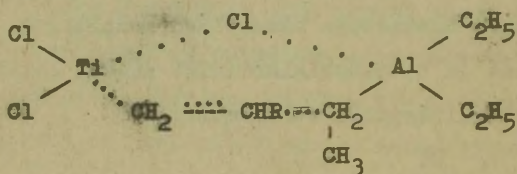
peale lisandite täieliku puudumise oleks ka aktiivsete tsentrite tekkimise kiirus igas reaktsioonisüsteemi punktis ühesugune. Vaatamata eksperimentaalsele raskustele on juba õnnestunud saada häid tulemusi niisuguste sünteeside valdkonnas. "Elavate" polümeeride kasutamise meetodiga on võimalik sünteesida mitmesuguste lõppühemadega polümeere või oligomeere, ka heteroahelaga blokk-kopolümeere.

Paljud anioonsel polümerisatsiooni kasutatavad katalüsaatorid on monomeerides ja mittepolaarseis lahusteis lahustumatud ning reaktsiooni initsieeritakse vedela või gaasilise monomeeri ja tahke katalüsaatori kokkupuutepinnal. Näiteks alfiinsete katalüsaatorite korral adsorbeeruvad monomeer ja alküülnaatrium (arüülnaatrium) alkoholaadist ja naatriumkloriidist moodustunud segakristalli pinnale ning polariiseeruvad seal. Monomeeri molekulid orienteeruvad kristalli pinnal ning ühinevad stereoregulaarse struktuuriga makromolekulideks. Reaktsiooni kiirus on väga suur ning reaktsiooni-produkti molekulkaal on palju suurem kui harilike metallorganiliste katalüsaatorite kasutamisel saadud polümeeril. Näiteks butadleeni polümeriseerimisel alfiinsete katalüsaatoritega läheb reaktsioon 60 korda kiiremini kui amüülnaatriumi kasutamisel; molekulkaal on 100000 asemel mitu miljonit.

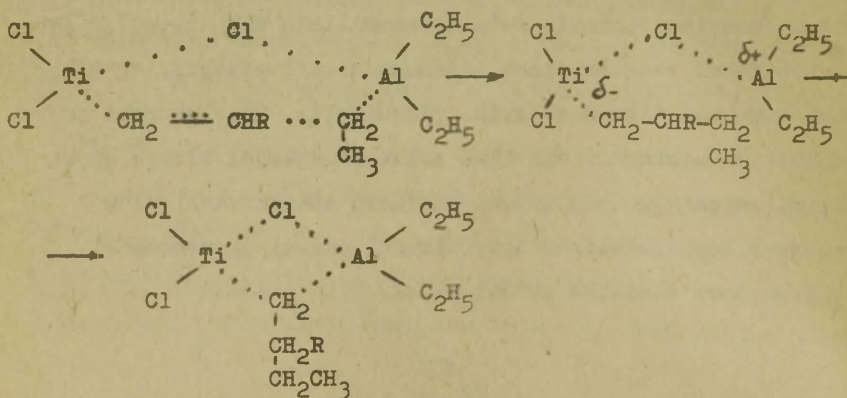
Erilise ja väga tähtsa koha anioonse polümerisatsiooni katalüsaatorite hulgas omavad tänapäeval Ziegler-Natta kompleksed katalüsaatorid, nn. stereospetsiifilised anioonkoördinatiivse polümerisatsiooni katalüsaatorid. Neid katalüsaatoreid kasutatakse laialdaselt tööstuses stereoregulaar-



Sellele järgneb tsükli moodustumine:

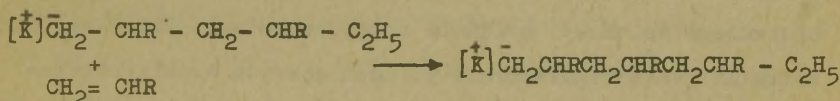
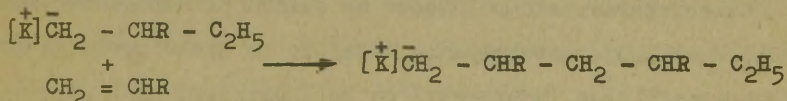


Monomeeri ja katalüsaatori etüülrühma vahelise sideme tek-
kimisega kaasneb alumiiniumi ja etüülrühma vahelise koordi-
natiivse sideme lõhestumine, tekib uus side alumiiniumi aato-
mi ja monomeeri süsiniku aatomi vahele:

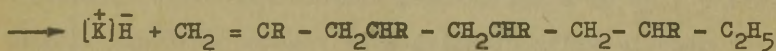
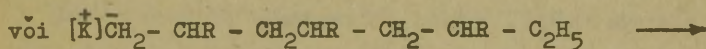
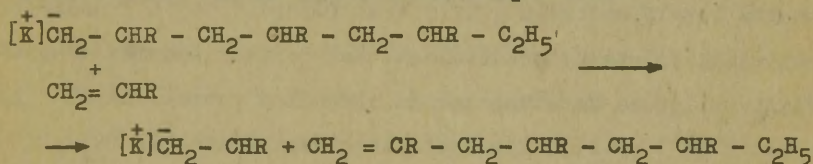


See kompleks ongi polümeerisatsiooni aktiivseks tsentriks. Monomeer ühineb siin bifunktsionaalselt ja ta molekul fikseerub ruumiliselt kindlasse asendisse, mis säilib ahela kasvu vältel. Tänu sellele saadaksegi stereoregulaarse ehitusega makromolekulid.

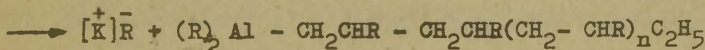
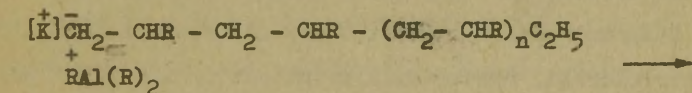
Lihtsustatult saame polümeerisatsioonireaktsiooni kujutada alljärgneva skeemiga:



[K] on monomeeriga koordinatiivselt seotud katalüsaator. Ahela katkemine saab toimuda vesinikiooni liitumisel monomeeri molekulile või katalüütilisele kompleksile:



Oletatakse ka vahetusreaktsiooni võimalust polümeeri kasvava ahela ja metallalküüli vahel:



Nende komplekssete katalüsaatoritega saab polümerisatsioon toimuda ilma ahela katkemiseta (vajalik tingimus: lisandite puudumine, madal temperatuur), tekivad "elavad" polümeerid.

Ziegler-Natta katalüsaatorid on lahustumatud ja seega on kogu polümerisatsiooniprotsess heterogeense katalüüsi valdkonda kuuluv reaktsioon.

Stereoregulaarseid polümeere on saadud ka homogeense katalüüsi teel, kuid heterogeenne katalüüs on efektiivsem ja stereospetsiifilisem. Nähtavasti on katalüsaatori pind määrava tähtsusega monomeeri molekuli orienteerumisel. Olefiine on võimalik stereoregulaarselt polümeriseerida ainult heterogeense katalüüsi meetodil.

Polümeeri stereoregulaarsusele avaldab suurt mõju katalüsaatori koostis. Polümeriseerides näiteks etüleeni Ziegler-Natta katalüsaatoriga $[TiCl_4 + Al(C_2H_5)_3]$, tekib lineaarse ehitusega kristalne polüetüleen. Kui polümeriseerida α -olefiine sellesama katalüsaatoriga, saadakse suurel hulgal ka ataktilist isomeeri. Kasutades katalüsaatorina $[Al(C_2H_5)_3 - TiCl_3]$ või $[Be(C_2H_5)_3 + TiCl_3]$, saadakse polümeer, mis sisaldab kuni 90 % regulaarset komponenti. Stereoregulaarse te polümeeride sünteesi takistavad reaktsioonisegus olevad lisandid ja optimaalsest kõrgem temperatuur.

Anioonse-koordinatiivse polümerisatsiooni kineetika uurimised on näidanud (kui katalüsaatoriks on trietüülalumiinium ja titaantrikloriid, monomeeriks propüleen), et tekkiva polümeeri molekulkaal ei olene praktiliselt temperatuurist, vaid $TiCl_3$ kontsentratsiooni konstantsuse korral $Al(C_2H_5)_3$ kont-

sentratsioonist. $TiCl_3$ kontsentratsiooni suurenemisel (kui kõik muud tingimused jäävad samaks) polümeeri molekulkaal väheneb. Tuleb märkida, et anioonse-koordinatiivse polümerisatsioonireaktsiooni kineetikat ja mehhanismi on veel vähe uuritud ja ülaltoodud skeemid on suurel määral hüpoteetilised.

Viimasel ajal on tehtud katset seostada polümerisatsiooni stereospetsiifilisust moodustuva makroahela konformatsiooniga. Isotaktiliste polümeeride makroahelad on lahuses kas spiraali või ebakorrapäraselt kokkukeerdunud tombu kujul. Spiraali moodustumiseks on kõige soodsam madal temperatuur ja halb lahusti, suure solvatatsioonivõimega lahuse ja kõrgema temperatuuri korral on spiraali moodustumine raskendatud. On teada, et looduslike polümeeride (näit. nukleiinhapete) biosünteesil omab molekuli ahela konformatsioon määravat tähtsust. Makromolekul saab keerduda spiraali ainult sel juhul, kui elementaarlülid on rangelt kindlas asendis. Kui ahela mingis osas on tekkinud spiraal, võib ta osutada suunavat mõju järgmiste elementaarlülide asetumisele ahelas.

Aminohapete N-karboksüanhüdriidide polümerisatsioonireaktsioon koosneb kahest etapist, mis erinevad teineteisest reaktsiooni kiiruse poolest. Esimene etapp kulgeb sunteliselt aeglaselt niikaua, kuni tekib spiraalikeerdumisvõimeline oligomeer, seejärel reaktsiooni kiirus muutub väga suureks ning tekib kõrgmolekulaarne polüpeptiid. Isomeersetel aminohapete esinemisel reaktsioonikeskkonnas väheneb reaktsiooni kiirus tunduvalt.

"Spiraalse" polümerisatsiooni seisukohalt on olulised reaktsiooni läbiviimise keskkond ja temperatuur. Kasvava makromolekuli spiraalse konformatsiooni püsivus on selleks aluseks, mis võimaldab sünteesida stereoregulaarseid polümeere ka ilma stereospetsiifiliste katalüsaatoriteta. Nii-sugune uus suund stereoregulaarsete polümeeride sünteesil on äärmiselt huvitav, kuid seni veel eksperimentaalselt vähe läbi töötatud.

1.4. Ioonne ,kopolümerisatsioon.

Monomeeride erinev reaktsioonivõime radikaalsel, katioonsel ja anioonsel polümerisatsioonil paistab eriti silma kopolümerisatsiooni puhul. Stürooli ja akrüülnitrili katioonsel kopolümerisatsioonil (SnCl_4 on katalüsaatoriks) saadud kopolümeer sisaldab enam kui 99 mooliprotsenti stürooli jääke. Radikaalsel polümerisatsioonil (katalüsaatoriks on bensoüülperoksiid) lähteainete sama vahekorra puhul sisaldab kopolümeerne makroahel ainult 58 mooliprotsenti stürooli jääke. Stürooli ja metüülmetakrülaadi kopolümerisatsioonil saadud makroahelate koostise olenevust saamismeetodist illustreerib alljärgnev tabel:

Tabel nr. 6

Initsiaator	Polümerisats. temperatuur $^{\circ}\text{C}$	Reakts. tüüp	Stürooli jääkide sisald. (%) (mooliprots.)
Bensoüülperoksiid	60	Vabaradikaalne	51
SnCl_4	30	Katioonne	99
Naatrium	30	Anioonne	1

*) Monomeeride molaarne suhe reaktsiooni algul 1:1.

Tabelist on näha, et anioonsel polümerisatsioonil on aktiivsem metüülmetakrülaad, katioonsel - stürool, radikaalsel polümerisatsioonil on nende aktiivsus peaaegu võrdne, Mono-

meeride aktiivsust mingi radikaali, karbooniumiooni või karb-
 aniooni suhtes on võimalik hinnata ning koostada vastavad
 aktiivsuse read:

Radikaalne polümerisatsioon.

Butadieen > stürool > metüülmetakrülaad > akrüülnit-
 riil > metüülakrülaad > vinülideenkloriid > vinüülklo-
 riid > isobutüleen > allüülkloriid > allüülatsetaat >
 triklooretüleen.

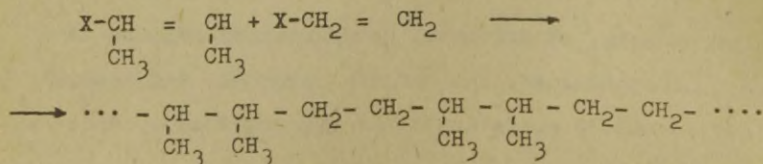
Katioonne polümerisatsioon.

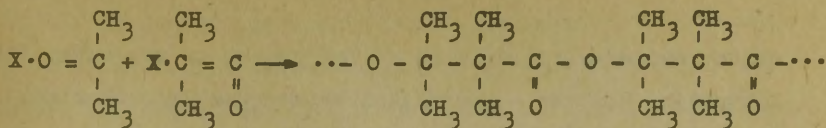
p-dimetüülaminostürool > p-metoksüstürool > isobutü-
 leen > metüülstürool > isopreen > vinüülatsetüleen >
 stürool > p-kloorstürool > vinüülatsetaat > metüülmeta-
 krülaad.

Anioonne polümerisatsioon.

Akrüülnitriil > butüülvinüülsulfoon > metüülakrülaad >
 metakrüülnitriil > metüülmetakrülaad > vinüülatsetaat >
 stürool > butadieen.

Ioonset kopolümerisatsiooni kasutatakse regulaarse ehitu-
 sega kopolümeeride sünteesiks, näiteks buteen-2 ja etüleeni
 kopolümeriseerimisel ning atsetooni ja dimetüülketeeni kopo-
 lümeriseerimisel. Regulaarse ehitusega kopolümeerid on kris-
 talluvad ning mitmed neist on leidnud praktilist kasutamist.





1.5. Monomeeri reaktsioonivõime olenevus struktuurist.

Alapiiriliste ühendite polümeriseerumisvõime oleneb kaksiksideme asukohast ja asendusrühmade asendist ja arvust. Termodünaamiliselt on polümerisatsioon võimalik, kui süsteemi vaba energia väheneb:

$$\Delta F = \Delta H - T \Delta S$$

ΔF - süsteemi vaba energia muutus,

ΔH - süsteemi entalpia muutus, võrdne reaktsiooni soojusefektiga, kuid vastupidise märgiga ($H = -Q$),

ΔS - süsteemi entroopia muutus.

Polümerisatsiooniprotsessil süsteemi entroopia väheneb, entroopia liikme väärtus $+25^\circ$ on 7,5 - 10 kcal/mol. Seetõttu on polümerisatsioonireaktsioon võimalik ainult siis, kui soojusefekt on suurem kui 7,5 - 10 kcal/mol.

Alapiiriliste süsivesinike polümerisatsioonil laguneb üks kaksikside (145 kcal/mol) ning moodustuvad kaks lihtsidet (84,2 kcal/mol). Nende sidemete energia vahe määrab reaktsiooni soojusefekti:

$$84,2 - 145,5 = 22,5 \text{ kcal/mol}$$

Enamiku monomeeride polümerisatsioonisoojus on sellest väiksem. Monomeeride erinevad polümerisatsioonienargiad ja

nende erinevus teoreetilisest väärtusest on seletatav kahe faktoriga. Esiteks - konjugatsioonienergia kadu üleminekul monomeerilt polümeerile ja teiseks - energia kadu, mis on seotud külgrühmade vastastikuse toimega (steeriline efekt):

$$-\Delta H = 22,5 - Q_{\text{kon}} - Q_{\text{st}}$$

Tabel nr. 7

Mõnede alapiiriliste ühendite polümerisatsioonisoojused.

Monomeer	Valem	Polümerisatsioonisoojus kcal/mol
Isobutüleen	$\text{CH}_2 = \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{CH}_3 \end{array}$	12,8
Stürool	$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{C}_6\text{H}_5$	16,5
Vinüülatsetaat	$\text{CH}_2 = \text{CHOCOC}_2\text{H}_5$	21,3
Vinüülkloriid	$\text{CH}_2 = \text{CHCl}$	16 - 17
Akrüülhape	$\text{CH}_2 = \text{CHCOOH}$	18,5
Metakrüülhape	$\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{COOH}$	15,8
Butadieen-1,3	$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2$	17,3
Isopreen	$\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3) - \text{CH} = \text{CH}_2$	17,9

Stürooli molekulis on kaksiksideme π -elektronid konjugeeritud benseenituumaga π -elektronidega. Konjugatsioonienergia kadu on siin 3,2 kcal/mol. Niisama suur on energia kadu ka steerilise efekti tõttu. Isobutüleeni polümerisatsioonil on konjugatsioonienergia kadu ainult 1 kcal/mol, seevastu energia kadu steerilise efekti tõttu 9 kcal/mol. Mõningail

juhtudel on steerilise efekti poolt põhjustatud energia kadu nii suur, et polümerisatsioon muutub termodünaamiliselt võimatuks. Nähtavasti seetõttu ei polümeriseeru näit. α, α -difenüületüleen, vinülideenbromiid jt.

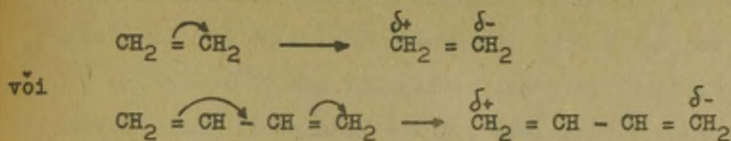
Olefiinide või diolefiinide ahelpolümerisatsiooni kiirus oleneb peamiselt kaksiksideme polarisatsiooniastmest ja polariseeritavusest. Molekuli polarisatsiooniastet iseloomustab ta dipoolmoment.

Tabel nr. 8

Mõnede alapiiriliste ühendite dipoolmomentid

Monomeer	Valem	Dipoolmoment
Etüleen	$\text{CH}_2 = \text{CH}_2$	0,0
Propüleen	$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_3$	0,35
Isobutüleen	$(\text{CH}_3)_2\text{C} = \text{CH}_2$	0,49
Stürool	$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{C}_6\text{H}_5$	0,37
Vinüülkloriid	$\text{CH}_2 = \text{CHCl}$	1,44
Akrüülnitriil	$\text{CH}_2 = \text{CHCN}$	3,88
Butadieen-1,3	$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2$	0,0
Isopreen	$\text{CH}_2 = \underset{\text{CH}_3}{\text{C}} - \text{CH} = \text{CH}_2$	0,38
Kloropreen	$\text{CH}_2 = \underset{\text{Cl}}{\text{C}} - \text{CH} = \text{CH}_2$	1,42

Etüleeni kaksikside pole polariseeritud, ta dipoolmoment on null. Propüleeni ja isopropüleeni kaksikside on polariseeritud. Metüülrühm on elektrodonoorne asendaja, s.t. tõukab elektrone metüleenrühma suunas:

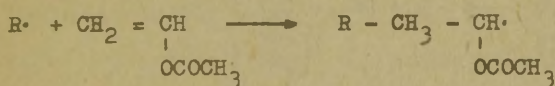


Polümerisatsiooni initsieerimisreaktsiooni kiirus oleneb monomeeri reaktsioonivõimest. Monomeeri polarisatsioonistme suurenemisega suureneb ta reaktsioonivõime ning sellega seoses ka initsieerimisreaktsiooni kiirus.

Ahela kasvu reaktsiooni kiirus oleneb nii monomeeri reaktsioonivõimest kui ka vaba radikaali aktiivsusest. Polariseeritud monomeeri molekul reageerib kergemini vaba radikaaliga.

Konjugatsiooni teel polariseeritud vabad radikaalid on vähe aktiivsed. Üksikelektroni konjugatsioon teiste sidemetega põhjustab elektronipilve hajumise ning radikaali aktiivsus väheneb. Seepärast tekivad kõige aktiivsemad radikaalid monomeeridest, mis pole konjugatsiooni teel aktiveeritud.

Mida väiksem on monomeeris konjugatsiooniefekt, seda reaktsioonivõimelisem on temast tekkinud radikaal. Nii annab näit. vinüülatsetaat, mille konjugatsiooniefekt on peaaegu null, väga aktiivse vaba radikaali:



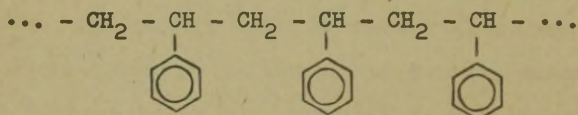
Aktiivne stüreeni monomeer annab vähe aktiivse vaba radikaali:



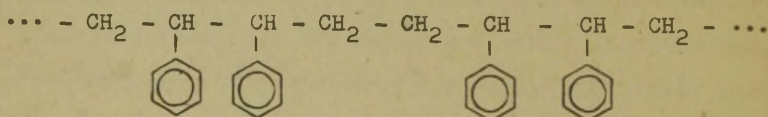
Konjugatsiooniefekt avaldab suuremat mõju radikaali ak-

tiivsusele kui monomeeri reaktsioonivõimele. Stürooli monomeeril on konjugatsiooni termokeemiline efekt 3,2 kcal/mol, temast tekkinud polümeersel radikaalil aga 22 kcal/mol. Seetõttu oleneb radikaalsel polümerisatsioonil ahela kasvu reaktsiooni kiirus peamiselt radikaali aktiivsusest. Ioonisel polümerisatsioonil oleneb monomeeri reaktsioonivõime sellest, kui kergesti ta võtab või annab ära elektroni. Monomeeri struktuur ja see, kuidas ta reageerib, määrab makromolekuli ehituse.

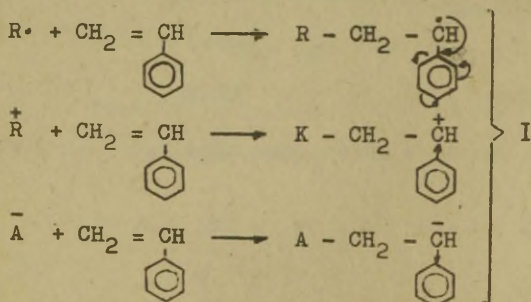
Stüreeni polümerisatsioonil võivad monomeerid ühineda üksteise suhtes asendisse α, β ("pea-saba"):



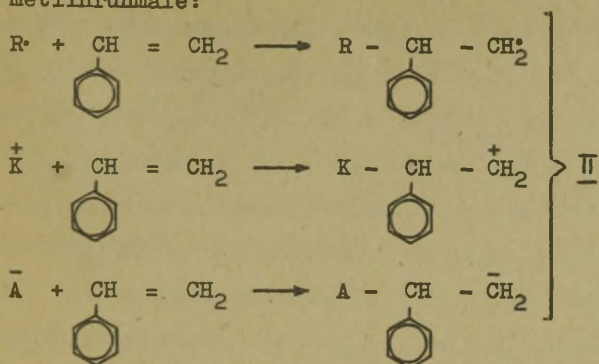
või α, α ("pea-pea"):



α, β -ühinemisel peab algne aktiivne osakene (ioon või radikaal) liituma metüleenrühmale:

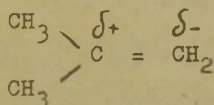


α, α -polümeeri saamiseks peavad radikaalid või ioonid ühinema metiinrühmale:



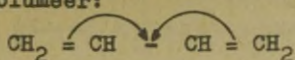
Nende radikaalide ja ionide (I, II) võrdlemisel näeme, et energeetilisest seisukohast on kasulikum, kui ioon või anioon liitub metüleenrühmale, sest siis tekivad vähem aktiivsed ioonid või radikaalid (konjugatsioon benseenituumaga).

Metiinrühmale ühinemisel aga konjugatsiooni ei esine ja laeng või elektron on lokaliseeritud β -asendis süsiniku aatomi juurde. Seepärast tekivad radikaalsel, katioonsel või anioonsel polümerisatsioonil peamiselt α , β -tüüpi polümeerid. Isobutüleeni katioonsel polümerisatsioonil tekib samuti α , β -polümeer. Isobutüleeni molekul on polariseeritud ja seetõttu on kergendatud prootoni liitumine CH_2 -rühmale.

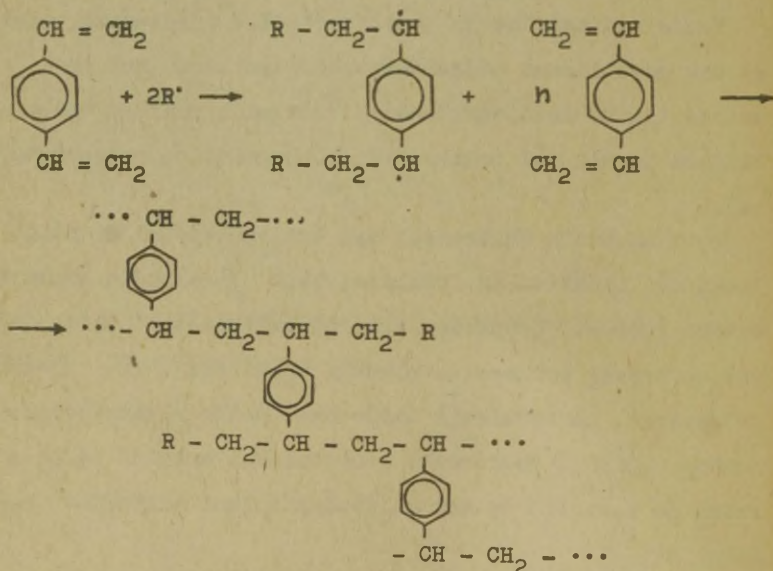


Butadieeni molekulis on äärmised süsiniku aatomid reaktsioonivõimelisemad ja polümerisatsioonil on peamiseks ühen-

diks 1,4-polümeer:

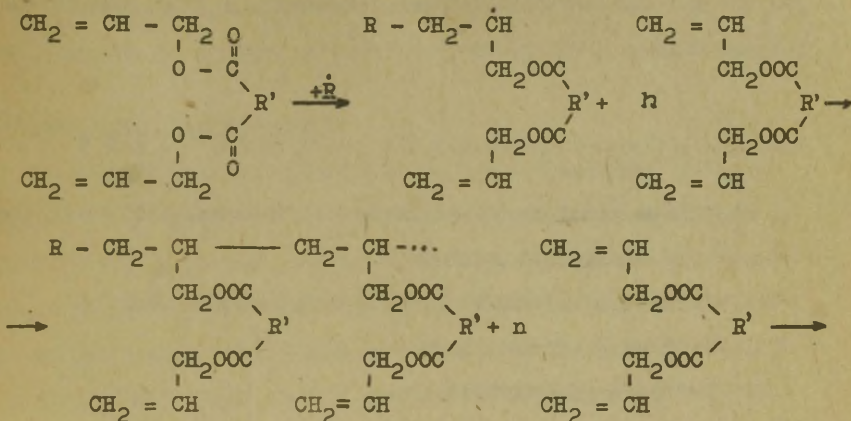


Polümeerse ahela ehituse korrapärasus oleneb monomeerist tekkinud kahe võimaliku iooni või radikaali energiatega erinevusest. Kui see erinevus on küllalt suur, siis omandab polümeeri ahel regulaarse ehituse; kui ta on väike, siis lülituvad monomeeri molekulid makroahelasse mitmesuguseis kombinatsioonides. Nii näit. on butadieeni kahe võimaliku radikaali energiatega erinevus väike ja polümeer sisaldab nii 1,4- kui ka 1,2-polümeeri, kusjuures olenevalt reaktsiooni tingimustest on ülekaalus kas üks või teine struktuur.

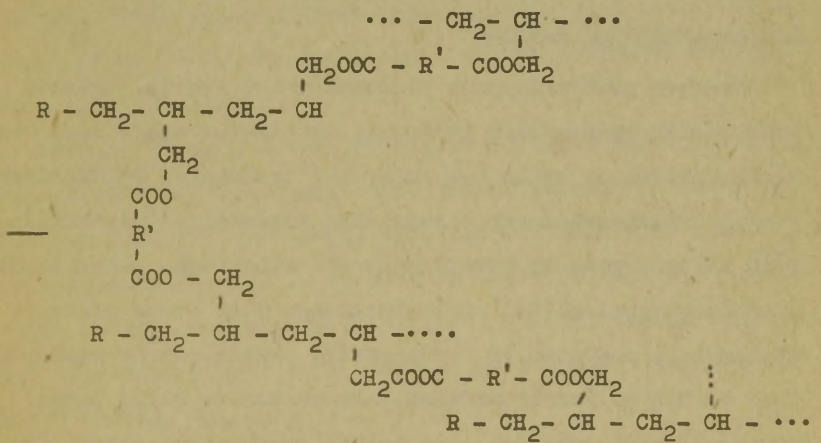


Sel juhul, kui nende sidemete aktiivsus on väike ja reaktsioonivõimed erinevad, toimub reaktsioon astmeliselt: algul tekib küllastumata külghelatega lineaarne makromolekul (la-

hustuv eelpolümeer), mis edasisel "kopolümeerisumisel" monomeeriga annab lahustumatu võrkpolümeeri.



Lahustuv eelpolümeer



Lahustumatu polümeer

Erinevate monomeeride aktiivsuste võrdlemisel tuleb peale ülaltoodud faktorite arvestada ka polümeerisatsioonimehhanismi. Näiteks nõuab etüleenil radikaalne polümeerisumine väga

kõrget rõhku (ligik. 200 atm.) ja kõrget temperatuuri. Anioonsel polümerisatsioonil pole aga kõrget rõhku ega temperatuuri vaja, neis tingimuses on monomeer väga reaktsioonivõimeline.

1.6. Polümerisatsioonimeetodid

Praktikas kasutatakse polümeeride sünteesimiseks alljärgnevaid tehnoloogilisi meetodeid:

1. Polümerisatsioon blokis e. masspolümerisatsioon.
2. Polümerisatsioon lahuses.
3. Emulsioonpolümerisatsioon.
4. Polümerisatsioon tahkes faasis.

Polümerisatsioon blokis.

Monomeer polümeriseerub kondenseeritud faasis, lahusti puudub süsteemis. Tekib polümeeri monoliitne tahke mass ehk blokk, millel on selle nõu kuju, kus ta tekkis. Polümerisatsiooni initsieerimiseks kasutatakse orgaanilisi peroksiide, võib initsieerida ka termiliselt või valgusega. Polümerisatsiooniprotsessi vältel reaktsioonisegu viskoossus pidevalt suureneb ja seetõttu on temperatuuri reguleerimine raskendatud. Blokkis polümeriseerimist kasutatakse tehnikas harva, peamiselt neil juhtudel, kui tekkinud blokk kasutatakse ära ilma järgneva töötlemiseta. Seda meetodit kasutatakse peamiselt polümetakrülaadide, polüstürooli ja polüvinüülatsetaadi saamisel. Viimasel ajal on välja töötatud nn. pidev blokkis polümeriseerimise meetod. Sel meetodil tekkinud polü-

meer sulatatakse ja surutakse reaktorist lindi või muul kujul pidevalt välja. Polümeeri molekulkaalu on võimalik hästi reguleerida ja tekki polümeer on standardsete omadustega.

Polümerisatsioon lahuses.

Lahuses polümeriseerimise korral on võimalikud kaks varianti: 1) polümeer ja monomeer on lahustis lahustuvad ja 2) lahustis lahustub ainult monomeer, polümeer sadeneb reaktsiooni käigus välja. Esimesel juhul on lõpp-produktiks polümeeri lahus, mida saab kasutada lakina, liimina või imutusvahendina. See meetod on kasulik peamiselt sel juhul, kui polümeeri lahusega tahetakse midagi veel keemiliselt edasi teha. Radikaalne polümerisatsioon pole siin otstarbekas, sest lahusti võtab kergesti ahela üle ja polümeeri molekulkaal jääb väikeseks.

Lahusti küsimus muutub äärmiselt tähtsaks neil juhtudel, kui polümerisatsioonireaktsioon toimub peaaegu momentaanselt. Reaktsioonil eralduv soojus eemaldatakse segamise, jahutamise ja lahjendamise, aga ka aurutamise teel. Sellepärast kasutatakse madalal temperatuuril toimival juhul polümerisatsioonil vedelaid, reaktsiooni temperatuuril aurustuvaid süsivesinikke etaani, propaani jt.

Teise meetodi korral saadakse suurema molekulkaaluga polümeereid. Metanooli ja vee segu (1:1) keskkonnas tekib polümetüülmetakrülaad, mille molekulkaal on 166 000. Tänu sellele, et polümeeri on kerge eraldada (filtreerimine), kasutatakse seda meetodit peamiselt ioonse polümerisatsiooni puhul.

Reaktsiooni temperatuuri on suhteliselt kerge reguleerida, kuid monomeeri kontsentratsiooni vähenemise tõttu tekivad madalama molekulaaluga makroahelad.

Emulsioonpolümeerisatsioon.

Üheks tähtsamaks tehnikas kasutatavaks polümeerisatsioonimeetodiks on emulsioonpolümeerisatsioon. Olenevalt polümeerisatsiooni läbiviimise tingimustest ning emulsiooni valmistamise viisist eristatakse kahte polümeerisatsiooni viisi: tõelist emulsioon- e. latekspolümeerisatsiooni ja suspensioon- e. tilkpolümeerisatsiooni.

Emulsioon- e. latekspolümeerisatsioonil monomeer dispergeeritakse eelnevalt vedelikus, mis ei lahusta ei monomeeri ega polümeeri. Keskkonnaks on harilikult vesi. Polümeer saadakse kergesti koaguleeritava kolloidse lahuse kujul, mis oma omadustelt meenutab loodusliku kautšuki lateksit. Seetõttu nimetatakse seda polümeerisaati sünteetiliseks lateksiks. Et kergendada monomeeri emulgeerimist ja suurendada saadava lateksi agregaatset püsivust, lisatakse süsteemile spetsiaalseid emulgaatoreid (kõrgemate rasvhapete sooli, seepi, orgaaniliste sulfhapete sooli, sünteetilisi pesemisvahendeid ja muid pindaktiivseid aineid), millede mõjul kahe faasi - monomeer - - vesi - vaheline pindpinevus väheneb. Emulgaatori puudumisel on emulsioon püsiv ainult tugeva segamise korral, segamise lakkamisel süsteem eraldub kahte kihti (koalestsentsinähtus). Emulgaatori lisamisel adsorbeerub see tilga pinnale, kattes tilga koalestsentsi takistava kihina. Seebi molekuli

süsivesinikahel on suunatud monomeeri faasi, hüdrofiilne rühm aga veekihi poole (vt. joonis nr.).

Monomeeri faas

NaOOCOR	NaOOCOR	NaOOCOR	NaOOCOR	Eralduspind
H-OH	H-OH	H-OH	H-OH	

Vee faas

Joonis 3. Seebi molekulide orientatsioon faaside eralduspinnal.

Emulgaatori molekulil on sugulus nii vee molekulidega kui ka monomeeri molekulidega. Polümeerisatsiooni kiirus on emulsioonis suurem kui homogeenses süsteemis ning polümeeri molekulkaal saadakse ka suurem.

Emulsioonpolümeerisatsioonil lisatakse süsteemile sageli polümeerisatsiooni regulaatoreid, puhveraineid konstantse pH säilitamiseks, et stabiliseerida emulsiooni ning mõjutada polümeerisatsiooni kineetikat, eriti redoksinitsiaatorite kasutamise korral.

Tõelisel emulsioonpolümeerisatsioonil, kui monomeer on vees praktiliselt lahustumatu, peab polümeerisatsioon algama seal, kus monomeeri ja initsiaatori kontsentratsioon on kõige suurem. Polümeerisatsiooni algstaadiumis on selleks kohaks emulgaatori (seebi) mitsell, mille süsivesinikfaasis on lahustunud suur hulk monomeeri ja mille pinnakiht sisaldab vees lahustuvat initsiaatorit. Mitsellis olev monomeer polümerisee-

rab ning teatud aja järel tekib emulgaatoriga ümbritsetud polümeerne osakene. Kui ligik. 13-20% monomeerist on reageerinud, kaovad süsteemist emulgaatori mitsellid ja kogu monomeer läheb polümeerse osakese pealispinnal olevasse adsorptsioonikihti. Polümeersed osakesed imavad endasse monomeeri selle emulgeerunud tilgakestsst. Monomeeri tilgakestes on polümerisatsiooni kiirus aeglane, tänu initsiaatori vähesele lahustuvusele monomeeris. Seetõttu ületab monomeeri difusiooni kiirus tilgakestes toimuva polümerisatsiooni kiiruse. Emulsioonis olevad monomeeri tilgakased on nagu reservuaarid, milledest monomeer difundeerub algal emulgaatori mitselli, seejärel aga polümeersesse osakesse.

Emulsioonpolümerisatsiooni kineetika uurimine on näidanud, et emulgaatori osatähtsus ei seisne mitte ainult emulsiooni stabiliseerimises, vaid et ta mõjustab otseselt polümerisatsiooni ja reaktsiooni mehhanismi. Emulgaatori kontsentratsiooni suurenemisega suureneb polümerisatsiooni kiirus.

Latekspolümerisatsiooni kõige tõsisemaks puuduseks on polümeeri saastumine emulgaatoriga, see halvendab polümeeri dielektrilisi omadusi. Emulgaatoriga saastumine piirab sel teel saadud polümeeride kasutusala.

Latekspolümeere kasutatakse mitmesuguste kummisegude, lateksvärvide, liimide, immutusvahendite jm. valmistamisel.

Tilk- ehk suspensioonpolümerisatsioon (sageli nimetatakse seda ka graanul- ehk bisseterpolümerisatsiooniks) erineb emulsioonpolümerisatsioonist ainult selle poolest, et emulgeerunud monomeeri tilgad on suuremad ja initsiaatoreiks kasutatakse monomeeris lahustuvaid initsiaatoreid (orgaanilised

peroksiidid, aso- ja diasüühendid).

Emulsiooni püsivuse suurendamiseks kasutatakse stabilisaatoreid - vees lahustuvaid polümeere, nagu polüvinüülalkoholi ja želatiini. Tilkade suurus oleneb segamise kiirusest ja kasutatavast stabilisaatorist. Polümerisatsioon toimub monomeeri tilgas ning saadud graanulid on tunduvalt suuremad kui emulsioonpolümerisatsioonil. Suspensioonpolümerisatsiooni võib vaadelda kui blokis polümerisatsiooni erijuhtu, graanulid on nagu mikroblokid. Sel meetodil saadakse küllalt suure molekulkaaluga ja väikese polüdispersusega polümeere.

Polümerisatsioon tahkes faasis.

Paljud monomeerid polümeriseeruvad sulamistemperatuurist madalamal temperatuuril, sealhulgas ka mõned niisugused, mis vedelas faasis ei polümeriseeru.

Tahkes faasis polümeriseerimise võimalused on piiratumad kui vedelas faasis. Nii näit. ei saa kasutada termilist aktiveerimist, on raskendatud initsiaatori või katalüsaatori ühtlane jaotumine reaktsioonimassis. Seetõttu kasutatakse kõige rohkem radiatsioonkeemilist või fotokeemilist initsieerimist. Tahkes faasis polümeriseerimise protsesse, olenemata initsieerimismeetodist, jagatakse kahte gruppi: aeglasteks, millede reaktsioonikiirus on väiksem kui sama monomeeri polümeriseerimisel vedelas faasis, ja kiireteks, millede reaktsioonikiirus on mõnedel juhtudel võrdne plahvatuse kiirusega.

Aeglane polümerisatsioon tahkes faasis on harilikult läbiviidav temperatuuril, mis on madalam monomeeri sulamis-

temperatuurist, kuid kõrgem faasilise ülemineku temperatuurist (klaasitaoline olek - kristalne olek). Aeglase polümerisatsiooni aktiveerimisenergia on võrdlemisi suur - ligik. 25 kcal/mol!

Reaktsiooni väikese kiiruse põhjuseks on polümerisatsiooni vältel monomeeri kristallides tekkivad pinged ja defektid, mis omakorda on tingitud aatomitevaheliste kauguste muutustest. Sageli need defektid põhjustavad reaktsiooniahela katkemise. Reaktsiooni kulgemiseks vajalike tingimuste loomiseks tuleb seetõttu kulutada lisaenergiat ning see ongi põhjuseks, miks aktiveerimisenergia sel reaktsioonil on võrdlemisi suur.

Niisugune kristallvõre defektide "parandamine" on kõige kergem kristalli pinnal või kristallis olevate pragude kohal. Seetõttu algab aeglase polümerisatsiooni protsess just neis kohtades ning läheb edasi kristalli ja monomeeri eralduspinnal. Neil juhtudel, kui polümerisatsiooniga kaasnevad aatomitevaheliste kauguste muutused pole eriti suured, võib polümerisatsioon kulgeda ka monomeeri kristalli sisemuses ning makromolekul orienteerub kristalli mingi telje suunas.

Temperatuuril, mis on lähedane faasilise ülemineku temperatuurile, säilitavad monomeeri molekulid korrapärase paigutuse, kuid evivad juba teatud liikuvuse ning polümerisatsioonil tekkivad defektid likvideeruvad kiiresti. See tagab makromolekuli takistamatu ning kiire kasvu selles veel tahkes süsteemis.

Maksimaalne on polümerisatsioonireaktsiooni kiirus temperatuuril, mis on väga lähedal monomeeri sulamistemperatuurile.

rile. N.N. Semjonovi arvates on niisuguse nähtuse põhjuseks molekulide asetuse suur korrapärasus ning elektroninivoode kollektiviseerumine ideaalses kristallis. Aktiivne osakene, radikaal või ioon liidab endale mitte ühe monomeeri molekuli, vaid korraga terve monomeeride ahela, vajamata seejuures aktiveerimisenergiat. Tahkes faasis polümerisatsiooni kiirendamine on võimalik ka vähese hulga lahusti lisamisega või kristallide mehaanilise peenendamisega.

Tahkes faasis polümerisatsioonireaktsiooni mehhanismid saavad olla mitut tüüpi. Ühtedel juhtudel kulgeb reaktsioonioonse mehhanismi alusel, teisel juhul oletatakse radikaalset või radikaalioonset mehhanismi. Mõningatel juhtudel on andmed reaktsiooni mehhanismi kohta vasturääkivad. Kõige enam on uuritud radiatsioonpolümerisatsiooni ning on huvitav märkida, et sel meetodil on saadud tahkes faasis polümeriseerimisel suurema molekulaaluga makromolekule kui sama monomeeri polümeriseerimisel vedelas faasis. Ka reaktsiooni kiirus on siin suurem. Sel teel on polümeriseeritud akrüül- ja metakrüülhapet, nende metüülestreid, amiide ja nitrille, formaldehüüdi, atsetaldehüüdi, kloor- ja broomsetooni.

Suure kiirusega toimub polümerisatsioon, kui kondenseerida koos monomeeri aurused metallide (Mg, Zn, Cd, Ca, Hg), metallide soolade (BeCl_2 , ZnCl_2 , TiCl_2) või nende oksiidide (MoO_3) aurudega tugevalt allajahutatud (-190°C) pindadele. Sellel jahutatud pinnal moodustub külmunud polümeeri kiht. Sooladega ja metallide oksiididega kulgeb polümerisatsioon katioonse mehhanismi alusel, metallide toimel aga anioonset.

Ka külmutatud monomeeri mehaaniline dispergeerimine väheses hulgas lahustis võimaldab reaktsiooni kiirust suurendada. Vaatamata sellele, et molekulide asetus monomeeri kristallides on korrapärane, ei saada tahkes faasis polümeriseerimisel reeglina stereoregulaarset polümeeri. See on tingitud nähtavasti sellest, et reaktsiooni vältel kristallvõre laguneb.

Stereoregulaarseid polümeere õnnestub saada tahke faasi meetodi erijuhul, nn. kanalpolümerisatsioonil. Karbamiid ja tiokarbamiid annavad mitmete monomeeridega komplekse, millede kristallumisel moodustuvad omapärase ehitusega kanali- taolised moodustised, nn. sulgühendid (sõnast "sulgema"). Kanali seinad on ehitatud karbamiidi või tiokarbamiidi molekulidest ja kanali sees asuvad üksteise suhtes orienteerituna kompleksi moodustanud monomeeri molekulid. Niisuguseid komplekse moodustavad kergesti vinüül- ja divinüülrea ühendid. Kuna neis kanalites on monomeerid üksteise suhtes orienteeritud ning nende liikumisvabadus on minimaalne, polümeriseeruvad nad suure energiaga kiirgusega kiiritamisel stereoregulaarseiks makromolekulideks. Sel meetodil on saadud stereoregulaarne trans-1,4-polübutadieen, trans-1,4-polü-2,3-dimetüülbutadieen. Isopreen ei anna kompleksi karbamiidiga ega tiokarbamiidiga. On saadud ka stereoregulaarne polüvinüülkloriid, polüakrülnitriil jt.

§2. ASTMELINE POLÜMERISATSIOON.

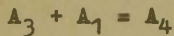
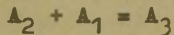
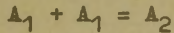
Astmelist polümerisatsioonireaktsiooni saab väljendada samasuguse üldvõrrandiga nagu ahelpolümerisatsiooni:

$$n A = (A)_n$$

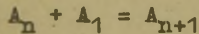
Astmelise polümeerisatsiooni mehhanism erineb aga ahelpolümeerisatsiooni omast oluliselt.

Monomeeri molekulid ühinevad teineteisega astmeliselt, igal reaktsioonietapil saadud uus molekul on täiesti püsiv ning teda on võimalik reaktsioonikeskkonnast niisugusel kujul eraldada.

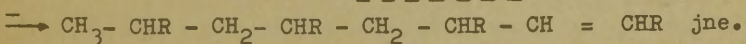
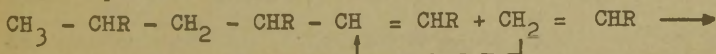
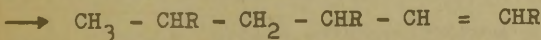
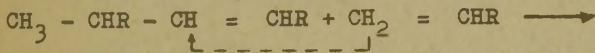
Lähtemonomeeri ja vaheproduktide reaktsioonivõime on ühesugune ning iga uus monomeeri ühinemisakt vajab suurel hulgal energiat. Astmelist polümeerisatsioonireaktsiooni saab kujutada skemaatiliselt järgmiselt:



.....

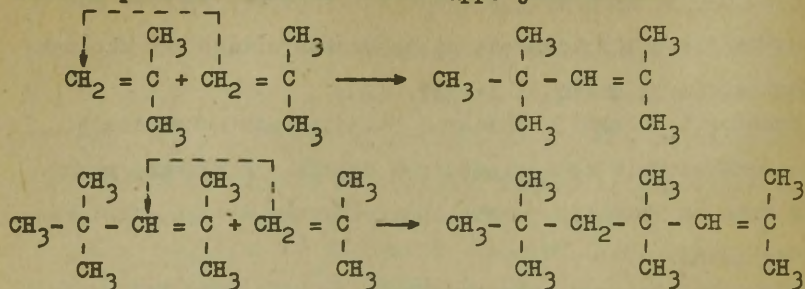


$A_1, A_2 \dots$ jne. on monomeeri, dimeeri, trimeeri jne. molekulid. Monomeeri molekuli ühinemine teisele monomeeri molekulile või reaktsiooni vaheproduktile seisneb aatomite või aatomirühmade migreerimises. Näit. olefiinide astmelisel polümeerisatsioonil toimub reaktsioon järgmiselt:

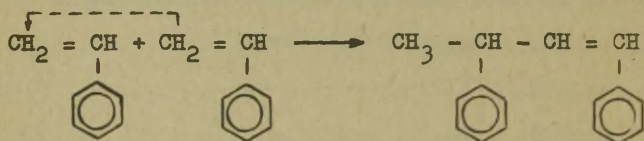


Olefiinide astmelise polümeerisatsiooni näiteks on isobu-

tülenei polümerisatsioon väävelhappe juuresolekul:

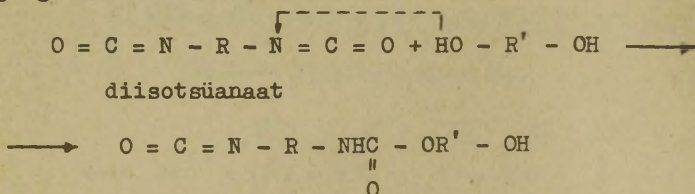


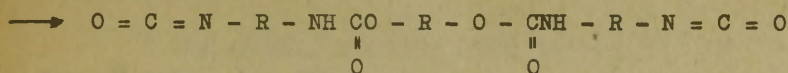
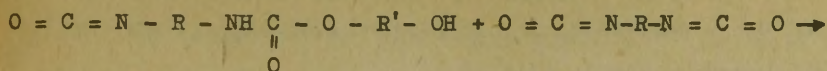
Ka stürooli polümeriseerumine väävelhappe juuresolekul kujutab endast astmelist polümerisatsiooni:



..... jne.

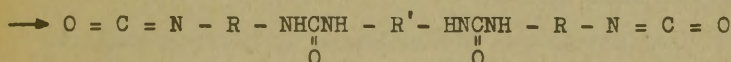
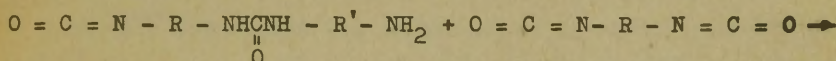
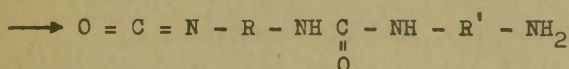
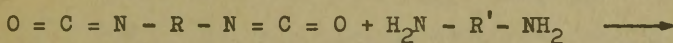
Olefiinide astmelisel polümerisatsioonis ei moodustu kõrgmolekulaarseid polümeere. Astmeline polümerisatsioon toimub suure kiirusega ning annab kõrgmolekulaarseid ühendeid ainult monomeeridest, millel on liikuvad aatomid või aatomrühmitused. Suure liikuvuse omavad hüdroksüülrühma ja aminiühmeha vesinikud. Näit. polüuretaanide süntees toimub järgmise skeemi kohaselt:





jne.

Diisotsüanaatide reageerimisel diamiinidega tekib polükarbamiid. Reaktsiooni skeem on järgmine:



..... jne.

Polükarbamiid tekib suurema kiirusega kui poliüretaan, mis on seletatav amiinrühma vesiniku suurema liikuvusega hüdroksüülrühma vesinikuga võrreldes. Viimati toodud reaktsioonides reageerivad kaks eri ainet ning polümeeri molekulaal oleneb suurel määral lähtemonomeeride hulgalisest suhtest reaktsioonisegus. Maksimaalse molekulaaluga polümeer tekib siis, kui mõlemal monomeeri on ekvimolekulaarselt. Astmelise polümerisatsiooni mehhanismi on uuritud seni väga vähe ja seetõttu jääb küsimus, millised faktorid limiteerivad molekulaalu suurust, praegu veel vastuseta.

Kui polümeriseerida diisotsüanaate mitmealuseliste alko - holidega (glütseriin, pentaerütriit), moodustuvad ruumilise

ehitusega polüüretaanid. Analoogiliselt reageerivad ka triisotsüanaadid ja dioolid.

§3. POLÜMERISATSIOON TSÜKLITE AVANEMISEGA

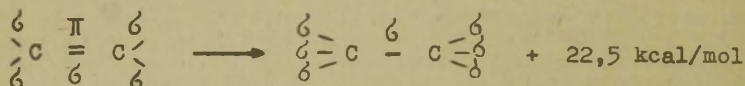
Polümerisatsiooni tsüklite avanemisega saab väljendada polümerisatsiooni reaktsiooni üldvõrrandiga:



Reaktsioonil ei eraldu madalmolekulaarset ainet ja polümeeri elementaarkoostis on sama mis monomeeril.

Polümeeride moodustumisel tsüklitest ei muutu sidemete elektronstruktuur ja nende üldine arv süsteemis. Siin ei teki uusi sidemete tüüpe.

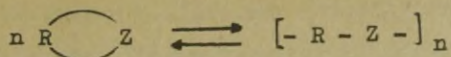
Ahelpolümerisatsioonil küllastumata ühendite keemiliste sidemete elektronstruktuur muutub - lõhustuvad Π -sidemed ja tekivad σ -sidemed, vabaneb energia:



Polükondensatsiooni reageerivad kaks funktsionaalset rühma ja eraldub madalmolekulaarne aine, tekib uus side, mis oma loomuselt erineb lähteainetes olnud sidemetest.

Polümerisatsioon tsüklite avanemisega seisneb ainult sidemete asendi järjekorra muutuses, kuid sidemete iseloom jääb moodustuvas lineaarses molekulis samasuguseks nagu lähtemonomeeris. Seda reaktsiooni võime väljendada skeemiga:





Mitmesugust tüüpi tsükliliste ühendite polümerisatsiooni uurimine on näidanud, et real ühendeil on see tasakaal nihutatud täiesti polümeeri tekkimise suunas, teistel tsükli suunas (polümeeri ei moodustu). Rida ühendeid on aga nende kahe äärmise tüübi vahepeal. Tasakaaluseisundis esineb nendel nii tsüklilist kui ka polümeerset vormi. Heterotsükliid, milles tsükli moodustavate aatomite arv on väiksem kui viis ja suurem kui seitse, polümeriseeruvad praktiliselt täielikult. Viie-, kuue- ja seitsmelülilised tsükliid on vahepealse te omadustega. Seitsmelüliliste tsükliite polümerisatsioonis on tasakaal nihutatud tugevalt polümeeri tekkimise suunas. Viie- ja kuuelüliliste tsükliite polümerisatsioon on võimalik ainult teatud ühendite klassi puhul ja on võimalik ainult eritingimustel. Kuuelülilised atsetaalid ei polümeriseeru (trimetüleenformaal, trimetüleenmetüülformaal), kuuelüliline laktoon (δ -valerolaktoon) polümeriseerub äärmiselt kergesti. Viielüliline atsetaal (etüleenformaal) ja laktaam (butürolaktaam) polümeriseeruvad, aga viielüliline laktoon (γ -butürolaktoon) ei polümeriseeru.

Tsüklilise ühendi polümeriseerumisvõime oleneb tsükli pingest (Baeyeri pingeteooria) ja entroopia muutusest üleminekul tsüklist polümeeriks. Pingeta tsükliite polümerisatsiooni soojusefekt peab olema null ($\Delta H = 0$). Järelikult, selleks et polümerisatsioon oleks termodünaamiliselt võimalik ja süsteemi vaba energia juurdekasv ΔF oleks nullist väiksem, on vajalik, et entroopia ΔS suureneks:

$$\Delta F = \Delta H - T\Delta S = -T\Delta S < 0$$

Pinge all olevate tsükliite polümerisatsioonil esineb märgatav soojusefekt. Seega tsükli pinge soodustab polümerisatsioonireaktsiooni.

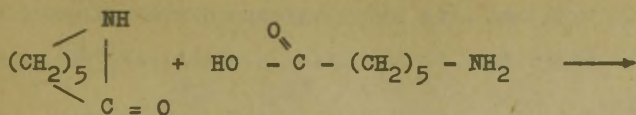
Tsükliite püsivuse iseloomustamisel tuleb eristada termodünaamilist püsivust ja kineetilist püsivust.

Tsükli termodünaamiline püsivus on iseloomustatud ta termodünaamiliste funktsioonidega, kineetiline püsivus aga sidemete liikuvusega antud reaktsioonitingimustes. Seetõttu võivad termodünaamiliselt ebapüsivad tsükliid olla kineetiliselt püsivad. Nii näit. on tsüklaanid termodünaamiliselt ebapüsivad ning printsipiaalselt on neid võimalik polümeriseerida. Kineetiliselt on nad aga püsivad, kuna nad ei sisalda liikuvaid sidemeid, ja seni pole leitud tingimusi nende polümeriseerimiseks. Tsükli termodünaamiline püsivus on ta muutumatu tunnus (antud reaktsiooni jaoks), kineetiline püsivus võib muutuda olenevalt reaktsiooni tingimustest.

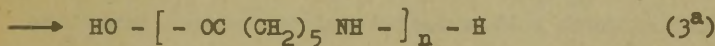
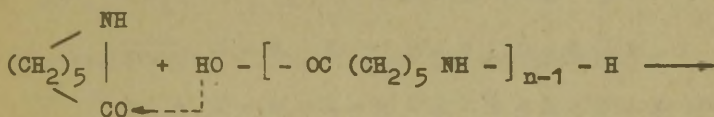
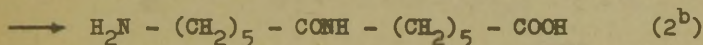
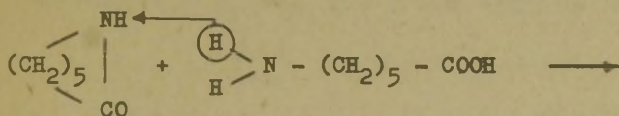
Absoluutselt puhtad heterotsükliilised ühendid on kineetiliselt püsivad, kuna kõikide sidemete energeetilised näitajad on harilikult väga lähedased ja soojusenergia mõjul mingi sideme eelistatud lõhustumine on vähe tõenäoline. Nii näit. ei polümeriseeru täiesti puhas ja kuiv ϵ -kaprolaktaam isegi 200°C juures 200 tunni kuumutamise järel.

Heterotsükliite polümeriseerimiseks kasutatakse aktivaatoreid, need toimivad tsükliis olevale süsiniku aatomi ja heteroaatomi vahelisele sidemele.

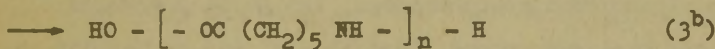
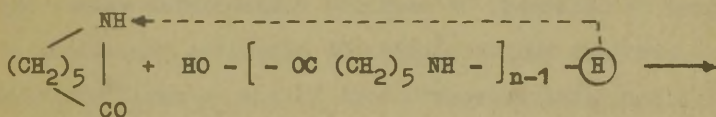
Tsükliite polümerisatsioonireaktsiooni aktivaatoreiks võivad olla vesi, happed, alused. Samuti toimub see reaktsioon



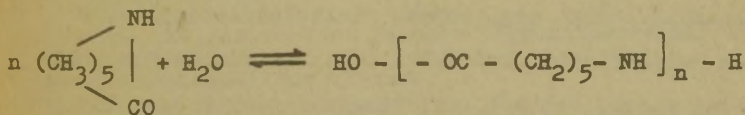
või



või

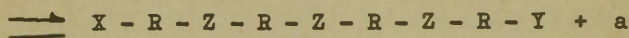
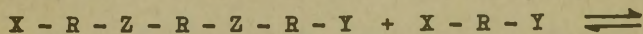
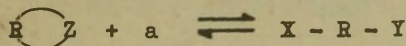
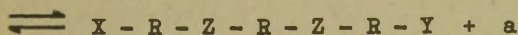
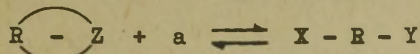
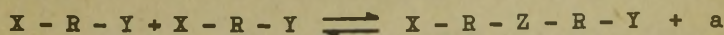


ε -kaprolaktaami polümerisatsiooni summaarsed protsessid saab väljendada järgmise reaktsiooniga:



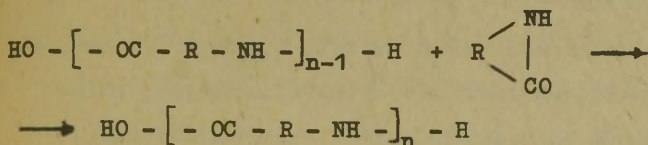
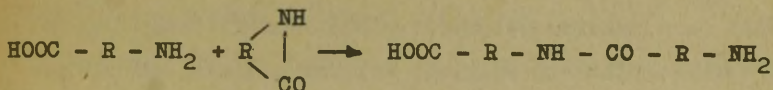
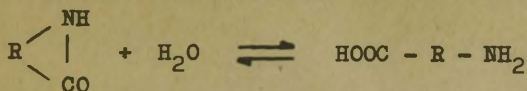
Lineaarse polümeeri moodustumine võib toimuda ka teise mehhanismi alusel (reaktsiooni teine etapp). Tsükli lõhustumisel tekkinud kaks molekuli X - R - Y kondenseeruvad, eraldub aktivaatori molekul a (aktivaatori regenereerumine).

See reageerib tsükliga ning tekib uus bifunktsionaalne ühend, mis reageerib edasi jne. Skemaatilisel saame seda väljendada järgmiselt:

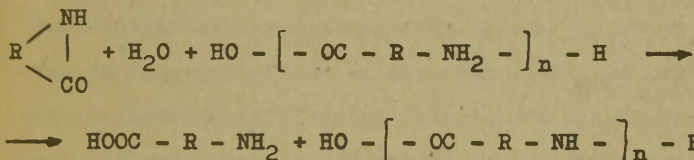
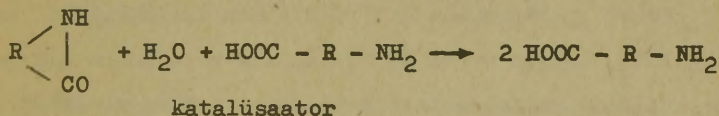


ϵ -kaprolaktaami polümeerisatsioonireaktsiooni kineetika uurimised on näidanud, et tsükliite reageerimine veega, hape- tega ja alustega toimub põhiliselt astmelise mehhanismi alu- sel. Polümeerisatsioonireaktsiooni kiirus suureneb aktivaato- ri kontsentratsiooni suurenemisega. Vee hulga suurenemisel väheneb induktsiooniperiood, lüheneb aeg, mis on vajalik ta- sakaalu saavutamiseks, ning suureneb polümeerisatsiooni mak- simaalne kiirus. See näitab, et vesi kiirendab reaktsiooni katalüütiliselt. Kõige aeglasemaks reaktsioonistaadiumiks laktaamide polümeerisatsioonireaktsioonil on monomeerse tsük- li hüdrolüüs veega, sellest ongi tingitud reaktsiooni indukt- siooniperiood. Hüdrolüüsil tekkinud aminohappe funktsionaal- rühmad (NH_2 , COOH) avaldavad samuti reaktsioonile katalüüti- list mõju. Seega on aminohappe ja polümeeri funktsionaalrüh- madel kahesugune funktsioon: nad lõhustavad tsükliit ning

pikendavad kasvavad makromolekuli



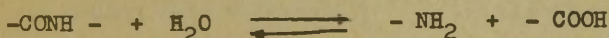
ja kiirendavad kaprolaktaami hüdrolyüsireaktsiooni:



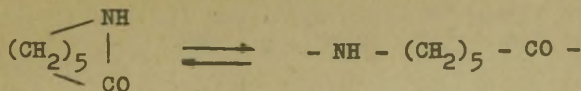
Iga tsükililise monomeeri molekuli hüdrolyüsil tekivad kaks lõppfunktsionaalrühma, funktsionaalrühmade arv kasvab pidevalt ning reaktsioonil on autokatalüütiline iseloom. Sedamööda, kuidas süsteem läheneb tasakaaluseisundile, polümeerisatsiooni kiirus väheneb.

Kaprolaktaami polümeerisatsioonil vee toimel eksisteerib kaks teineteisest olenematut tasakaaluseisundit:

1. Amiidrühma hüdrolyüs (amiidne tasakaal):



2. Tsükli ja lineaarse polümeeri lüli vaheline tasakaal:



Tsükli ja lineaarse polümeeri elementaarlüli vaheline tasakaal määrab polümeeri saagise; amiidne tasakaal määrab polümeeri molekulkaalu.

Hoopis teisiti kui aktivaatorite toimel kulgeb heterotsükliiliste ühendite polümerisatsioon metalse naatriumi, sooda, naatriumhüdrosüüdi ja Friedel-Graftsi katalüsaatoritega. Neis tingimuses toimuvate reaktsioonide mehhanismi on uuritud veel väga vähe. ϵ -kapolaktaami reaktsioon ülalmainitud katalüsaatoritega kulgeb veevabas keskkonnas väga suure kiirusega. Reaktsiooni vältel esineb moodustuva polümeeri molekulkaalu väga omapärane muutus (vt. joonis nr.). Molekulkaal saavutab teatud aja järel maksimaalse väärtuse ja hakkab seejärel vähenema, kusjuures molekulkaalu muutus ei olene ei kasutatud katalüsaatori loomusest ega ta hulgast.



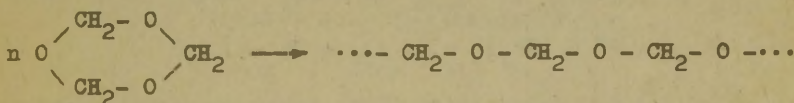
Joonis 4. ϵ -kapolaktaami polümerisatsioon Na_2CO_3 toimel 270°C juures.

Polümeeri molekulkaalu vähenemise protsessis jääb mono-meerse laktaami kontsentratsioon konstantseks. See tõendab, et tasakaal tsükel \rightleftharpoons polümeer on saavutatud juba maksimaalse molekulkaalu saavutamise momendiks ning edasi toimub ainult moodustunud polümeeri lõhustumine.

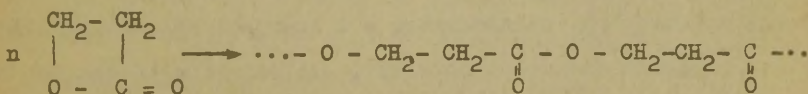
Laktaami polümerisatsioon metalse naatriumi jt. toimel algab nähtavasti naatriumsoola moodustumisega, mis edasisele polümerisatsioonireaktsioonile mõjub katalüsaatorina. Naatriumkaprolaktaami katalüütilise toime mehhanism pole veel lõplikult selge.



Üheks väga huvitavaks tsüklite polümerisatsiooni liigiks on nende polümerisatsioon tahkes faasis ioniseeriva kiirguse toimel. Sel meetodil on õnnestunud γ -kiirguse mõjul polümeriseerida trioksaani, ningil muul meetodil seda seni pole suudetud teha. Saadud polümeer on suure kristalsuse astmega.



γ -kiirguse toimel on polümeriseeritud ka β -propiolaktooni ning saadud kristalne polüester:

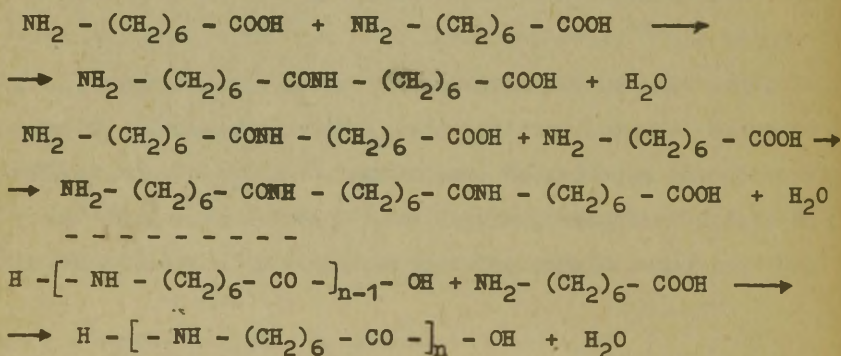


§4. POLÜKONDENSATSIOON.

Polükondensatsiooniks nimetatakse niisugust monomeeride liitumisreaktsiooni polümeeriks, mille juures enamasti tekib kõrvalproduktina madalmolekulaarne aine, nagu vesi, alkohol, ammoniaak, kloorvesinik jm.

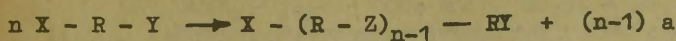
Polükondensatsioonireaktsioon on iseloomulik ühendeile, mis sisaldavad kaks või enam funktsionaalrühma. Funktsionaalrühmade omavahelise reageerimise tulemusena eraldub madalmolekulaarne ühend ja moodustub uus rühmitus, mis seob reageerinud molekulide jääke.

Näit. polüõnantamiidi tekkimine aminoõnantihappest:



Nagu sellest skeemist on näha, tekib kondensatsioonireaktsiooni iga etapi järel uus täiesti püsiv ühend, millel on lähteühendi funktsionaalrühmad. Saadud ühend reageerib edasi kas monomeeriga, oligomeeriga või hoopiski makromolekuliga.

Polükondensatsiooniprotsessi, millest võtavad osa üht tüüpi molekulid, nimetatakse homopolükondensatsiooniks ning seda saab kirjeldada skemaatiliselt järgmiselt:



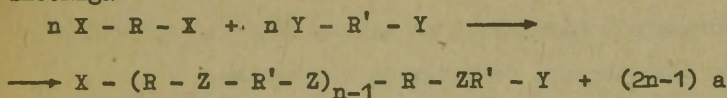
X ja Y on lähteainete funktsionaalrühmad;

Z - rühmitus, mis seob reageerinud molekulide jääke;

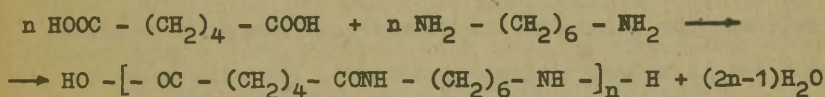
a - reaktsioonil eraldunud madalmolekulaarne aine.

Niisuguse reaktsiooni näiteks on ülaltoodud aminoõnant-happe polükondensatsioon.

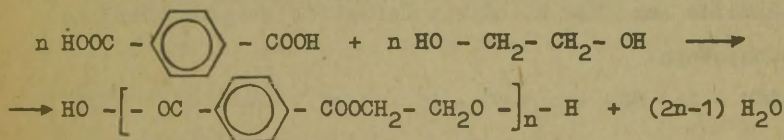
Polükondensatsioonireaktsiooni, millest võtavad osa erinevat tüüpi monomeeri molekulid, nimetatakse heteropolükondensatsiooniks. Seda reaktsiooni saab väljendada järgmise skeemiga:



Niisuguse reaktsiooni näiteks on adipiinhappe ja heksame-tüleendiamiini polükondensatsioon:



või tereftaalhappe polükondensatsioon etüleenglükooliga, mille tulemusena saadakse polüetüleentereftalaat:

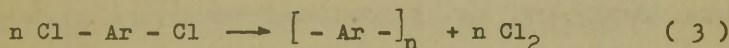
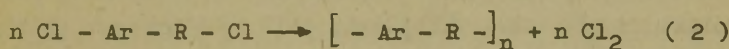
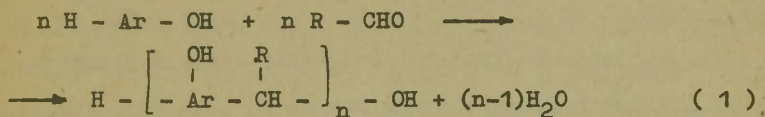


Bifunktsionaalsete monomeeride polükondensatsioonil teki-vad lineaarsed polümeerid, suurema funktsionaalsusega ühen-dite reageerimisel aga saadakse ruumilise ehitusega makro-süsteem, näit. glütseriini ja ftaalhappe polükondensatsioonil:

Polüestritest on tähtsamad kahealuseliste aromaatsete karboksüülhapete ja küllastumata karboksüülhapete estrid. Dikarboksüülhapete asemel saab kasutada ka mitmeid nende derivaate.

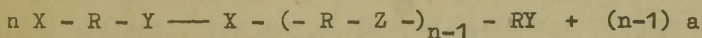
Polüalküülfenüleenide e. polüfenüleenide süntees.

Skemaatiliselt saab neid sünteesi kujutada järgmiselt:

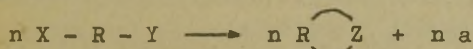


Reaktsiooni (1) alusel saadakse fenool-formaldehüüdpolümeer, reaktsiooni (2) abil - polüalküleenfenüleene. Reaktsiooni (3) on vähe uuritud, kuid viimasel ajal kasutatakse seda uut tüüpi karboahelaga aromaatsete polümeeride - polüfenüleenide sünteesiks.

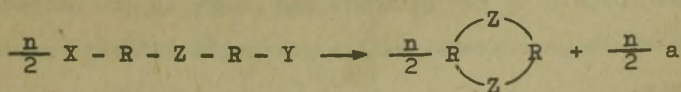
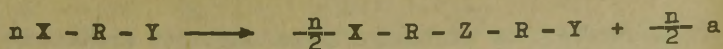
Di- ja polüfunktsionaalseil ühendeil saab reaktsioon kulgeda intermolekulaarselt, kusjuures tekib lineaarne polükondensatsiooniprodukt:



Reaktsioon võib kulgeda ka intramolekulaarselt ning tekib tsükkel:



Mõnedel juhtudel eelneb tsükliisatsioonile di- ja trimeeri take:



Tsükliisatsioonireaktsioon ja lineaarne polükondensatsioonireaktsioon on konkureerivad reaktsioonid ja ühe või teise reaktsiooniproducti saagis oleneb vastavate reaktsioonide kiirustest.

Suurimat mõju reaktsiooni kulgemise suunale ühendeil X-R-Y avaldab radikaali R iseloom ja ehitus. Kui radikaal koosneb ainult -CH₂- rühmadest, siis on määravaks faktoriks nende rühmade arv, s.t. funktsionaalrühmadevaheline kaugus. Funktsionaalrühmadevahelise kauguse suurenemisega väheneb tsükliiseerumisreaktsiooni tõenäosus ning konkureeriv polükondensatsioonireaktsioon on soodustatud. Tsükliisatsioon on reaktsiooni põhisuunaks neil juhtudel, kui peavad tekkima viie- ja kuuelülilised tsüklid. α-aminohapetel ja α-hüdrosühapetel ei teki mitte kolmelülilised tsüklid, vaid reaktsiooni põhisuunaks on dimerisatsioonireaktsioon ja alles selle järel moodustuvad kuuelülilised tsüklid. β-aminohapetele ja β-hüdrosühapetele on iseloomulik, et reaktsioonil eraldub vastavalt ammoniaak või vesi, tekivad küllastumata happed.

ε-amino ja ε-hüdrosükaproonhapped reageerivad kahes suunas - tekivad seitsmelülilised tsüklid ja lineaarne makromolekul.

C -aminohapete ja C -hüdroksühapete puhul esineb ainult polükondensatsioonireaktsioon.

Bifunktsionaalsete ühendite tsükliisatsioonivõime oleneb moodustuva tsükli pingest (vt. pingeteooria) ning funktsionaalrühmadevahelisest kaugusest (vt. konformatsiooniteooria). Tsükliisatsiooni takistab pinge suurenemine ja funktsionaalrühmadevahelise kauguse suurenemine.

Tsüklaanide kohta maksivad pingeteooriast tulenevad järeldused on esimeses lähenduses kehtivad ka heterotsükliite kohta, mis sisaldavad heteroaatomina lämmastikku ja hapnikku, kuna nende aatomite efektiivsed raadiused ja valentsnurgad on lähedased süsiniku aatomi efektiivsele raadiusele ja valentsnurkadele.

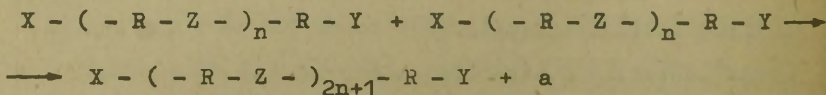
Monomeeri kontsentratsiooni vähenemisega reaktsioonikeskkonnas väheneb intermolekulaarsete reaktsioonide tõenäosus, intramolekulaarse reaktsiooni tõenäosus jääb aga samaks. Seega lähteaine kontsentratsiooni vähenemine soodustab tsükliisatsioonireaktsiooni ning see reaktsioon muutub märgatavaks, kui monomeeri kontsentratsioon reaktsioonisegus on langenud 50 - 30 %-ni.

Teine mõjustav faktor on temperatuur. Kui mõlema reaktsiooni aktiveerimisenergia on ühesugune, siis temperatuur ei mõjuta reaktsiooni suunda, kui aga erinev, siis on reaktsiooni suund määratud nende aktiveerimisenergiate vahega ning temperatuur avaldab mõju seda enam, mida suurem see erinevus on. Tsükliisatsioonireaktsiooni aktiveerimisenergia on suurem kui intermolekulaarse reaktsiooni aktiveerimisenergia ja see-

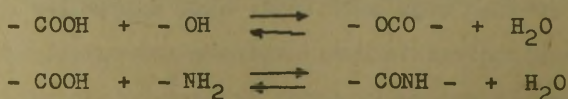
tõttu temperatuuri suurenemine soodustab ka tsükliatsiooni-reaktsiooni. Tuleb aga siiski märkida, et otsustav osa reaktsiooni suuna määramisel on ikkagi bifunktsionaalse monomeeri struktuuril.

4.1. Polükondensatsioonireaktsiooni tasakaal ja polümeeri molekulkaal.

Kui tsükliite tekkimise tõenäosus on null, toimub ainult polükondensatsioonireaktsioon. Iga elementaarreaktsiooni tulemusena tekib täiesti püsiv ühend, mida on võimalik reaktsioonisegust isoleerida. Need tekkinud ühendid omavad aga samu funktsionaalseid rühmi ja võivad uuesti reageerida. Niisuguse kahe küllaltki suure molekuli omavahelise reaktsiooni tulemusena moodustub veelgi pikem ahel, mille funktsionaalrühmad ei erine lähteainete omadest.



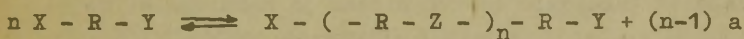
Võiks arvata, et reaktsiooni tulemusena peaks moodustuma üks hiiglasuur makromolekul. Tegelikult saadakse aga teatud molekulkaaluga makromolekulide kogum. See on seletatav sellega, et polükondensatsioonireaktsioon, nagu kõik kondensatsioonireaktsioonid, on tasakaalureaktsioon. Nii saame väljendada polüesterifitseerimisreaktsiooni tasakaalu ja amiidi tekkimist järgmiselt:



Vastavalt sellele on näit. esterifitseerimisreaktsiooni tasakaalukonstant K väljendatav järgmiselt:

$$K = \frac{C_{-OCO} \cdot C_{H_2O}}{C_{-COOH} \cdot C_{-OH}} \quad \text{ehk} \quad K = \frac{C_Z \cdot C_a}{C_X \cdot C_Y}$$

Suurus K on iseloomulik antud reaktsioonile ning määrab süsteemi lõppoleku. Tasakaalukonstant muutub vastavalt reageerivate funktsionaalsete rühmade loomuse muutusele, kuid ei olene radikaali iseloomust. Tasakaalukonstant K on polükondensatsiooni kõikidel staadiumidel ühesugune, s.t. ta ei olene reageerivaid rühmi sisaldavate polümeerhomoloogide molekulkaalust. Flory näitas oma uurimustega, et polüesterefitseerimise kineetika on analoogiline monofunktsionaalsete ühendite esterifitseerimise kineetikaga. Kõrgmolekulaarsete ühendite keemia üheks tänapäeval kehtivaks printsiibiks on makromolekulis olevate sidemete ja rühmade omaduste sõltumatus polümeeri molekulkaalust selle polümeerhomoloogilise rea piirides, millesse kuulub antud makromolekul. Erandi sellest moodustavad konjugeeritud sidemete süsteemiga polümeerid.



Tasakaalu saame nihutada paremale, kui eemaldada reaktsioonikeskkonnast madalmolekulaarne komponent a . Arvestades asjaolu, et K on reaktsiooni kõikidel staadiumidel konstantne, saame kindlaks määrata maksimaalse polümerisatsiooniastme P , tasakaalukonstandi K ja reaktsioonil eraldunud väikese molekulkaaluga komponendi a hulga vahelise sõltuvuse. Polükondensatsiooni tasakaalu võrrand on väljendatav järgmiselt:

$$\bar{P} = \sqrt{\frac{K}{n_a}}$$

\bar{P} - moodustunud polümeeri keskmine polümerisatsiooniate;

n_a - reaktsioonil eraldunud väikese molekulkaaluga aine moolide hulk polümeeri ühe elementaarlii kohta.

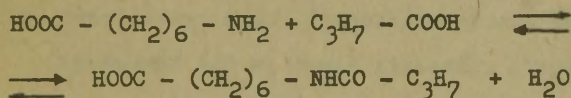
Selleks et saada bifunktsionaalseist ühendeist suure molekulkaaluga polümeer juhul, kui reaktsiooni K on väike, peab reaktsioonikeskkonnast väga hoolikalt eemaldama väikese molekulkaaluga aine. Näit. et saada esterifitseerimisreaktsioonil ($K = 4,9$) polümeer, mille $\bar{P} = 100$, tohib tasakaalumomendil süsteemis olla vett ainult mõni tuhandik protsenti. Amideerimisreaktsiooni tasakaalukonstant on tunduvalt suurem ($K = 305$, temp. 260°C). Et saada polümeer, mille $\bar{P} = 100$, võib vee sisaldus süsteemis olla ligik. 0,5%. Seega polümeeri molekulkaal ning ta fraktsiooniline koostis oleneb reaktsioonisüsteemi tasakaaluseisundist.

Monomeeri kontsentratsiooni suurendamine vähendab aega, mis on vajalik tasakaalu saavutamiseks ja maksimaalse molekulkaaluga polümeeri saamiseks. Temperatuuri tõusuga reaktsiooni kiirus suureneb ja kuni tasakaalu saabumiseni on molekulkaal suurem kõrgema temperatuuri juures, tasakaaluseisundi saabumisel aga madalamal temperatuuril. Seda saab kasutada polükondensatsioonireaktsiooni kestuse vähendamiseks: algul viiakse reaktsioon läbi kõrgemal temperatuuril, seejärel alandatakse temperatuuri ja süsteem viiakse tasakaaluseisundini, mille juures molekulkaal on suurim. Kasutades katalüsaatoreid ei saa me mõjutada lõpp-produkti molekulkaa-

lu, vaid lühendame tasakaaluseisundi saabumise aega. Väga suurte K väärtuste puhul võib molekulkaal tasakaaluseisundis niivõrd suur olla, et pole otstarbekohane reaktsiooni viia tasakaaluseisundini. K väga suurte väärtuste puhul oleneb molekulkaal reaktsiooni kiirusest, katalüsaatori abil saame kiirendada süsteemi vajaliku seisundi saabumist. Polüesterefitseerimisreaktsiooni katalüsaatoreiks on mineraalhapped, hapud soolad, metallide oksiidid jm.

Kui lisada eespool vaadeldud reaktsioonisüsteemi monofunktsionaalset ühendit, mis on võimeline reageerima bifunktsionaalse ühendi ühe funktsionaalrühmaga, siis ta blokeerib selle rühma ja polükondensatsiooniprotsess lakkab. Reaktsioon lakkab siis, kui üht tüüpi rühm on ära reageerinud.

Kui ühe mooli bifunktsionaalse ühendi kohta võtta üks mool monofunktsionaalset ainet, on reaktsiooniproducti polümerisatsiooniate üks: $\bar{P} = 1$



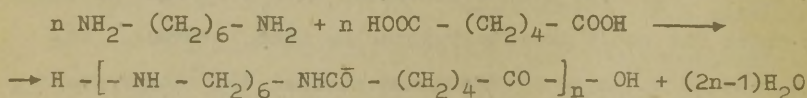
Monofunktsionaalse ühendi kontsentratsiooni vähenemisega polümerisatsiooniate suureneb. Suurus \bar{P} on alati määratud bifunktsionaalse ja monofunktsionaalse ühendi molaarse suhtega: $\bar{P} = n/m$, s.t. bifunktsionaalse ühendi moolide arvuga, mis tuleb ühe mooli monofunktsionaalse ühendi kohta. Nii näit. aminoönanthappe polükondenseerimisel 1% võihappe manusel moodustub polümeer, mille maksimaalne polümerisatsiooniate on 100, 2% võihappe korral saadakse maksimaalseks

polümeerisatsiooniastmeks 50. See on reegel, mida nimetatakse funktsionaalrühmade mittekvivalenttsuse reegliks (V.V. Koršak). Monofunktsionaalsete ühendite lisandite mõju molekulaarile on seotud vahetult tasakaalukonstandiga: kui väheneb nimetaja, peab K konstanttsuse tagamiseks vähenema lugeja n_z , s.t. peab vähenema polükondensatsiooniproducti \bar{P} :

$$K = \frac{n_z n_a}{n_x n_y}$$

Lisades polükondensatsioonil monofunktsionaalset ühendit, saame teadlikult reguleerida reaktsiooniproducti molekulaarile. Seda kasutatakse eriti oligomeeride sünteesil, milliseid kasutatakse edasi blokk-kopolümeeride saamisel.

Ühendeid, mis on võimelised blokeerima ühte polümeeri funktsionaalrühma ning mida lisatakse reaktsioonisegusse molekulaarile reguleerimiseks, nimetatakse stabilisaatoreiks. Funktsionaalrühmade mittekvivalenttsuse reeglit tuleb eriti arvestada heteropolükondensatsioonil, kuna reaktsiooni astuvad kaks erinevate rühmadega ainet ja ühe komponendi liig on analoogiline monofunktsionaalse lisandi toimega. Näit. kui alljärgnevalt reaktsioonist võtavad osa ekvivalenttsed hulgid mõlemat komponenti, kulgeb reaktsioon analoogiliselt homopolükondensatsiooniga:



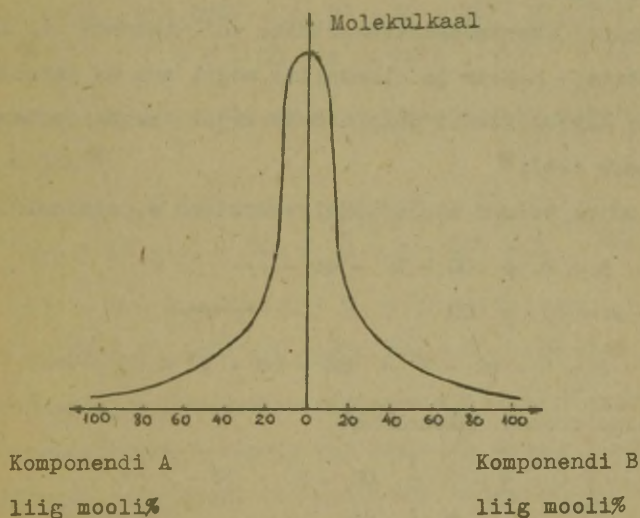
Kui aga heksametüleendiamiini moolide hulk on n ja adipiinhappel m , kusjuures $m \gg n$, siis on süsteemis karboksüülrühmade liig ning nad toimivad analoogiliselt mono-

funktsionaalsete ühenditega, soodustades polümeeri molekulaalu vähenemist (vt. joonis: 4):

$$\bar{P} = \frac{n}{m-n}$$

Oligomeeride sünteesiks võetakse ühte komponenti suures liias.

Funktsionaalrühmade ekvivalentsust võivad rikkuda ka mitmesugused kõrvalreaktsioonid, näit. dekarboksüleerimine, tsükliiliste ketoonide teke dikarboonhapetest jt. reaktsioonid.

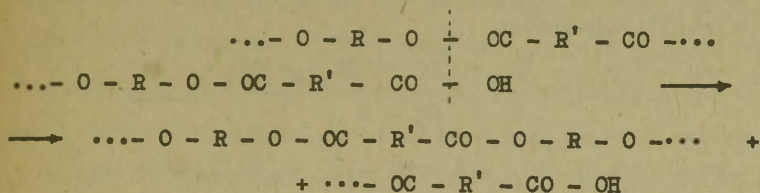


Joonis 5.

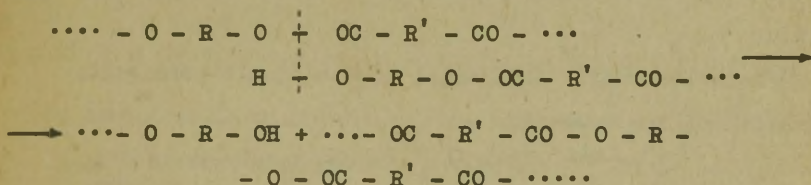
Ühe reaktsioonikomponendi mõju
polümeeri molekulaalule.

keskmine molekulkaal.

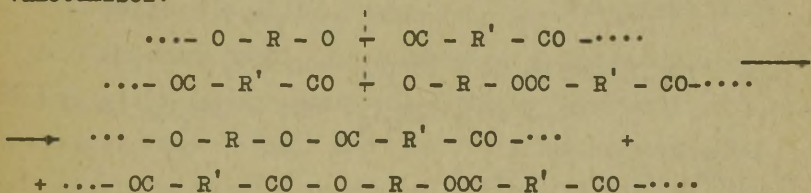
Molekulisisesse ümberesterifitseerimise tulemusena (lõpp-
rühmade arvel) polüestri keskmine molekulkaal ei muutu, kuid
esineb makromolekulide ümberjaotus molekulkaalude järgi.



või

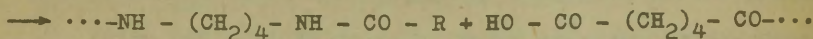
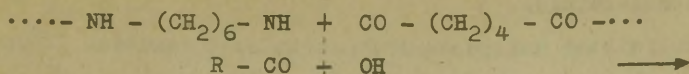


Analoogiline reaktsioon võib esineda kahe estersideme
vahetumisel:

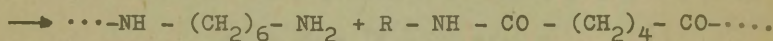
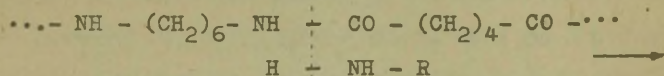


Polüamiidide ümberamideerimisreaktsioonid võivad toimuda
lähtekomponentide - hapete või amiinide mõjul, kuid samuti
lõpprühmade vahendusel või amiidsete sidemete vahetusreakt-
sioonide tõttu.

Hapete mõjul toimub amiidse sideme atsidolüüs:

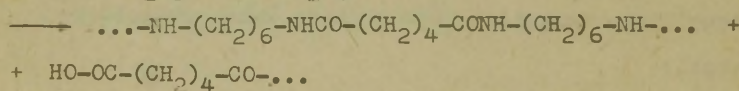
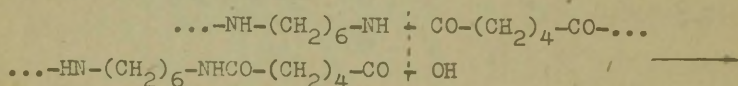


Aminide mõjul aminolüüs:

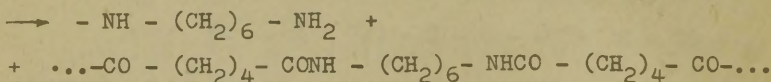
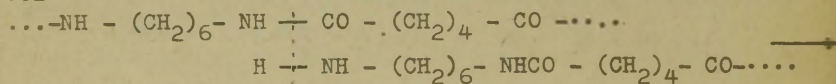


Mõlemad reaktsioonid vähendavad polüamiidi keskmist molekulaalkaalu.

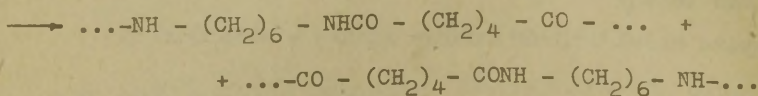
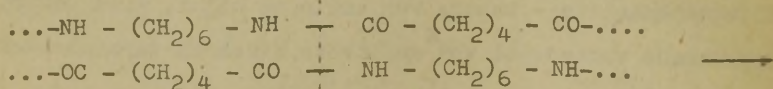
Ümberamideerimise tagajärjel muutub ainult polüamiidi fraktsiooniline koostis:



või



Amiidsete sidemete vahetusreaktsioon on järgmine:



Analoogilised reaktsioonid võivad toimuda ka fenoolformaldehüüdpolümeeride sünteesil, näit. fenooli mõjul.

On avaldatud arvamust (V.V.Korsak), et polükondensatsioonil toimivate ümberesterifitseerimis- ja ümberamideerimisreaktsioonide tõttu polümeerhomoloogide molekulkaalud teataval määral võrdsustuvad, mistõttu ka kõikide polükondensatsiooni teel saadud polümeeride polüdisperssus molekulkaalu suhtes on väiksem kui muudel meetodeil saadud polümeeridel.

Polükondensatsioonireaktsioonide mehhanismides on veel palju tundmatut, samuti on uurimata mitmed selle reaktsiooniga seoses olevad küsimused, kuid uurimused selles valdkonnas üha intensiivistuvad.

4.3. Polükondensatsioonimeetod.

On tuntud neli polükondensatsiooni meetodit:

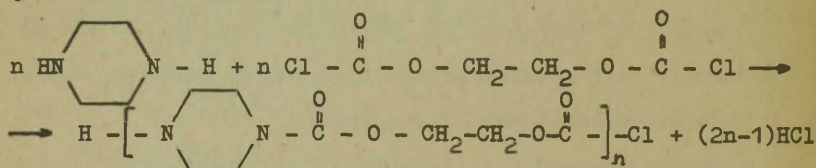
1. Polükondensatsioon sulas massis.
2. Polükondensatsioon kahe faasi eralduspinnal.
3. Polükondensatsioon lahuses.
4. Polükondensatsioon tahkes faasis.

Kui lähtekomponendid ja polümeer on sulamistemperatuuril püsivad, siis viiakse polükondensatsioon harilikult läbi sulas massis temperatuuril 200 - 280°C. Kõrvalreaktsioonide vältimiseks on vajalik inertse gaasi atmosfäär või - kõrvalproduktide täielikumaks eraldamiseks - vaakuum. Polümeer võtab jahtumisel selle nõu kuju, milles ta tekkis. Harilikult surutakse sula mass reaktorist välja ja pärast jahtumist peenendatakse. Selle meetodi eeliseks on see, et ei pruugi tegelda solvendi tülika eemaldamisega ja selle regenererimisega. Sel meetodil saab polümeerisatsiooni läbi viia nii perioodilise kui ka pideva protsessina.

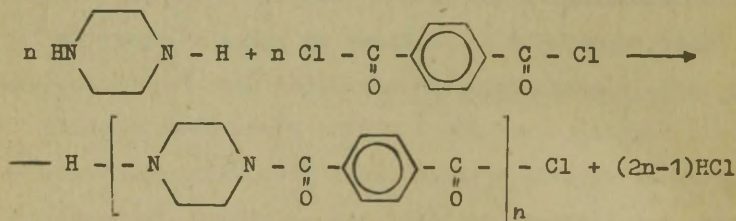
Lahuses läbiviidava polükondensatsiooni eeliseks on võimalus alandada reaktsiooni temperatuuri. Seda meetodit kasutatakse teaduslike uurimiste puhul ja eriti siis, kui lähteained pole termiliselt kuigi püsivad.

Väga huvitavaks meetodiks on polükondensatsioon kahe mitteseguneva vedeliku faaside eralduspinnal. Sel meetodil on saadud polüestereid, polüamiide, polükarbamiide jt. Lähteainetena kasutatakse diamine või glükoole ja vastavate hapete klooranhüdriide. Reaktsioonil eraldub kloorvesinik.

Näit. kasutatakse polüuretaanide saamiseks piperasiini ja etüleenkloorformiaati:



Piperasiini ja tereftaalhappe klooranhüdriidi reageerimisel tekib polüamiid:



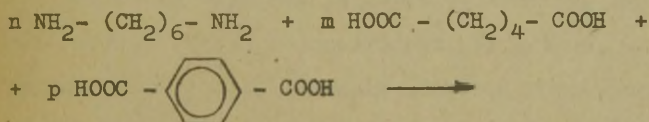
Diamiin lahustatakse vees, klooranhüdriid benseenis või kloroformis. Polükondensatsioon toimub orgaanilises faasis, millesse difundeeruvad diamiini molekulid. Eralduv HCl läheb veefaasi, millesse tema neutraliseerimiseks lisatakse soodat. Polümeer tekib kilena kahe faasi eralduspinnale; sageli viiakse reaktsioon läbi emulsioonilises süsteemis,

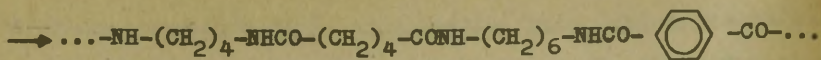
polümeer eraldub siin räitsakatena. Polükondensatsioonireaktsioon kahe faasi eralduspinnal kulgeb väga suure kiirusega ja tekkiva polümeeri molekulkaal on väga suur - suurem kui mingil teisel kondensatsioonimeetodil saadud polümeeril.

Polükondensatsiooni tahkes faasis on veel vähe uuritud, kuid mõned seaduspärasused on siiski kindlaks tehtud. Polükondensatsioon tahkes faasis, nii nagu sulas massiski, kulgeb monomeeri sulamistäpi lähedasel temperatuuril suure kiirusega. ω -aminohapete polükondensatsiooni kineetika uurimine tahkes faasis näitas, et see reaktsioon on oma iseloomult autokatalüütiline.

Monomeeri kristallide pinna suurenemisega kaasneb polükondensatsiooni maksimaalse kui ka keskmise kiiruse suurenemine.

Tahke faasi polükondensatsioon on suure tähtsusega niisuguste monomeeride puhul, mis lagunevad sulamistemperatuuril. Tahkes faasis on võimalik ka erinevate monomeeride kopolükondensatsioon. Kui lähteainetena võtta mitut liiki monomeeri, siis saadakse polükondensatsiooni tulemusena kopolümeer. Niisugust tüüpi kopolümeerid on omandanud viimasel ajal suure tehnilise tähtsuse. Saadakse sega-esteramiid jt. Kopolükondenseerides heksametüleendiamiini, adipiinhapet ja tereftaalhapet, saadakse suure termilise püsivusega segaamiid:





Sel meetodil osutub võimalikuks sünteesida mitmesuguse termilise püsivusega polümeere.

VI PEATÜKK

KÕRGMOLEKULAARSETE ÜHENDITE KEEMILISED MUUNDUSED

§1. POLÜMEERIDE REAKTSIOONIDE ISEÄRASUSED.

Polümeeride keemiliste muunduste (reaktsioonide) alusel saab luua väga suure hulga uusi kõrgmolekulaarsete ühendite klasse ning oluliselt muuta polümeeride omadusi ja kasutusalasid.

Esimesed kõrgmolekulaarsed ühendid, millede baasil loodi mitmesuguste keemiliste muunduste abil uusi, väga oluliste omadustega polümeerseid materjale, olid looduslikud kõrgmolekulaarsed ühendid. Seda tehti hulk aega varem, kui ilmusid esimesed täissünteesilised polümeerid. Nii näit. saadi tselluloosi alusel atsetaatselluloosi, millest valmistati kiudaineid (kunstsiid), lakke, kilesid, plastmasse. Nitraatselluloosi alusel töötati välja suitsuta püssirohi, kilesid jm. Ka paljud tselluloosi eetrid leidsid laialdast kasutamist. Samuti kasutati valkaineid mitmesuguste plastmasside valmistamiseks (galaliit kaseiinist jt.).

Kui ilmusid esimesed sünteesilised kõrgmolekulaarsed ühendid, oli nende omaduste ja koostise muutmise ainsaks meetodiks süntees uutest monomeeridest. Ka selgus, et mitmeist monomeeridest polegi võimalik soovitud struktuuriga makromolekuli sünteesida, sest monomeer pole püsiv. Nii pole võimalik otseselt saada polüvinüülalkoholi, sest vinüülalkohol pole püsiv ühend. Ka pole sageli võimalik otsese sünteesi

teel saada vajalike omadustega kautšukiliike.

Kõrgmolekulaarsete ühendite keemia tormiline areng viimaste aastakümnete jooksul on tõstatanud mitmeid olulisi probleeme, millede hulgas viimasel ajal on üheks kesksemaks kõrgmolekulaarsete ühendite keemiliste reaktsioonide ning nende toimumise mehhanismi uurimine.

Kõrgmolekulaarsete ühendite reaktsioonid ei erine põhimõtteliselt madalmolekulaarsete orgaaniliste ühendite reaktsioonidest, kuid makromolekulide suured mõõtmed ning sageli ka struktuuri keerulisus annavad neile reaktsioonidele teatud omapära.

Kõrgmolekulaarsete ühendite keemias eristatakse kahte suurt reaktsioonide gruppi, nimelt reaktsioone, mis toimuvad makromolekulide elementaarlülidega, ning reaktsioone, mis toimuvad makromolekulidega tervikuna.

Makromolekuli elementaarlülidega toimuvad reaktsioonid muudavad makromolekuli keemilist koostist, ei muuda aga oluliselt makromolekuli polümeerisatsiooniastet. Niisuguseid reaktsioone nimetatakse polümeeranaloogilisteks muundusteks. Näit.:



Need on makromolekuli sisemolekulaarsed muundused ja ta funktsionaalrühmade reaktsioonid madalmolekulaarsete ainete-ga.

Teist tüüpi reaktsioone nimetatakse makromolekulaarseiks reaktsioonideks. Need

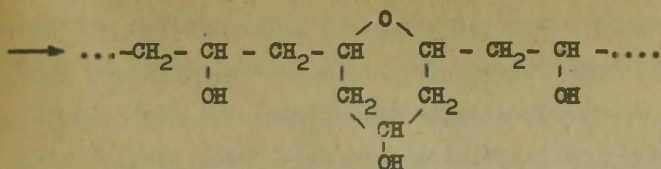
reaktsioonid muudavad makromolekuli polümerisatsiooniastet ja mõnikord isegi makromolekuli põhiahela struktuuri. Nende reaktsioonide hulka kuuluvad ka polümeeride destruktiooni-reaktsioonid, milledega kaasneb molekulkaalu vähenemine, samuti intermolekulaarsed reaktsioonid, millede tagajärjel te-
kivad ruumilised struktuurid ning molekulkaal suureneb jär-
sult.

Eriline koht makromolekulaarsete reaktsioonide hulgas on makromolekulide lõpprühmade reaktsioonide l. Need reaktsioonid ei avalda praktiliselt mõju makromolekuli koostisele ja ehitusele ega ka ta polümerisatsiooniastmele.

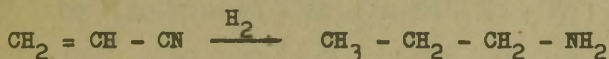
1.1. Polümeeranaloogilised muundused

Seda tüüpi reaktsioone kasutas juba Staudinger mitmete looduslike ja sünteetiliste polümeeride makromolekulaarse ehituse tõestamiseks. Ta muutis polüvinüülatsetaadi polüvinüülalkoholiks ja selle uuesti polüvinüülatsetaadiks. Osutus, et reaktsiooniproducti polümerisatsiooniaste ei erine lähte-
polümeeri polümerisatsiooniastmest (vea piirides).

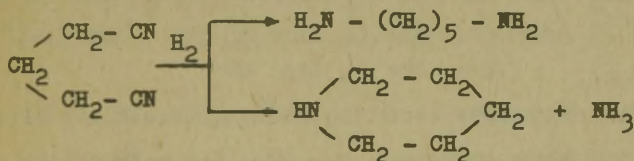
Funktsionaalrühmade ja aatomgruppide reaktsioonivõime ei olene polümeeri molekulkaalust (erandiks on ainult konjugeeritud sidemetega polümeerid). Nii näit. kulgeb polüvinüülperolidooni leeliseline hüdrolyüs (tsükli avanemine) praktiliselt samasuguse kiiruse ja aktiveerimisenergiaga (28 ja 27,5 kcal/mol) nagu N-isopropüül- γ -valerolaktaamil.



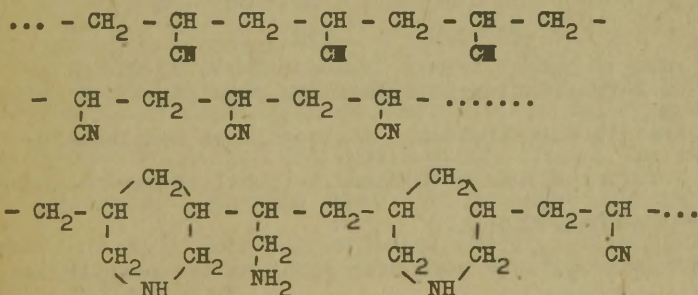
Akrüülitrilli taandamisel saadakse propüülamiin:



1,2- ja 1,3- dinitriilidele on iseloomulik nn. tsükli-
seeriv taandamine; saadakse piperidiin ja pentametüleen-
diamiin:

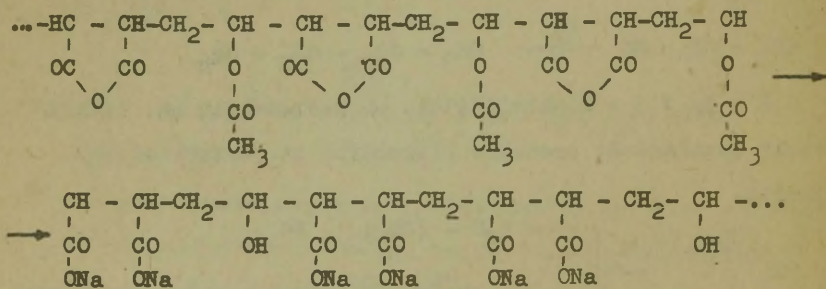


Polüakrüülhappe nitrilli hüdrogeenimisel saadakse keeru-
lise koostisega polümeer, kuid reaktsiooni põhisuund on sama
mis 1,3- dinitriilide korral - moodustuvad tsüklilised pi-
peridiinlülid:

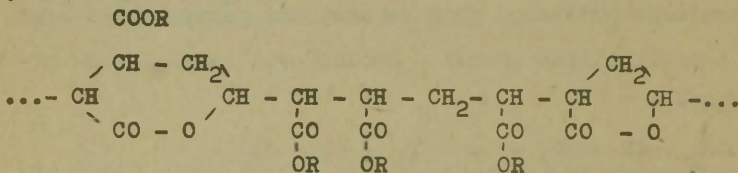


Segafunktsioonidega monomeeride polümeriseerimisel või
erinevate funktsionaalsete rühmadega erinevate monomeeride

kopolümeerimisel moodustuvad polüfunktsionaalsed polümeerid, mis funktsionaalrühmade omadusilt on analoogilised madalmolekulaarsete analoogiliste ühenditega. Nii näit. anhab maleiinanühüdiidi ja vinüülatsetaadi kopolümeer seebistamisel poliöksüdikarboksüülhappe:



Poliöksüdikarboonhappe soola happelisel hüdrolyüsil alkoholi keskkonnas saame polümeeri, mis sisaldab makromolekulis γ - ja δ -laktoonseid tsükleid:

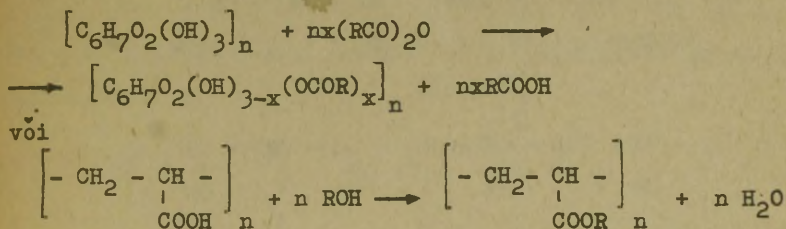


Seega on kõrgmolekulaarsete ühendite reaktsioonidel esinevad tsükliatsioonireaktsioonid analoogilised madalmolekulaarsete polüfunktsionaalsete ühendite puhul esinevate tsükliatsioonireaktsioonidega.

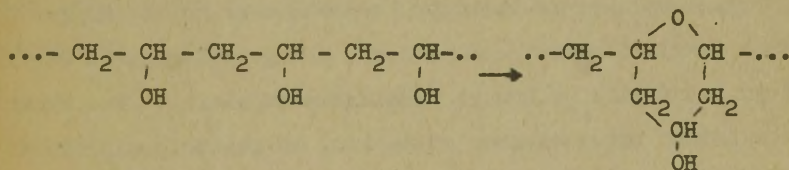
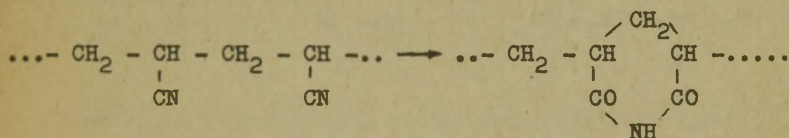
Polümeeranaloogiliste muunduste puhul on iseloomulik see, et reaktsioonist ei võta osa makromolekul tervikuna, vaid ta üksikud osad, lülid.

Tselluloosi ja poliakrüülhappe estrite sünteesil käituvad

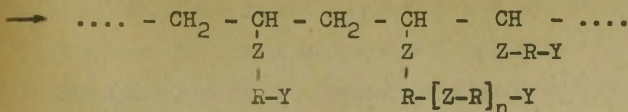
makromolekuli elementaarlülid iseseisvate üksustena ja seetõttu kirjutatakse reaktsioonivõrrandit harilikult kui elementaarlüli reaktsiooni, mis kordub n korda.



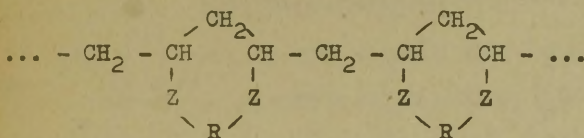
Polümeeri makromolekuli osa, mis võtab reaktsioonist osa, ei lange alati ühte elementaarlüli ulatusega. Näit.:



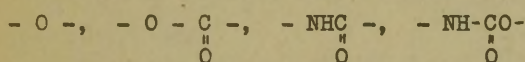
Kui polümeeri reageerimisel mingis suunas ei lähe reaktsioon antud makromolekuli seisukohalt täielikult lõpuni või kui reaktsioon kulgeb üheaegselt mitmes suunas, on reaktsiooni lõpp-produktiks kopolümeer. Nii saadakse polüvinüülatsetaadi mittetäielikul seebistamisel vinüülatsetaadi ja vinüülalkoholi kopolümeer.



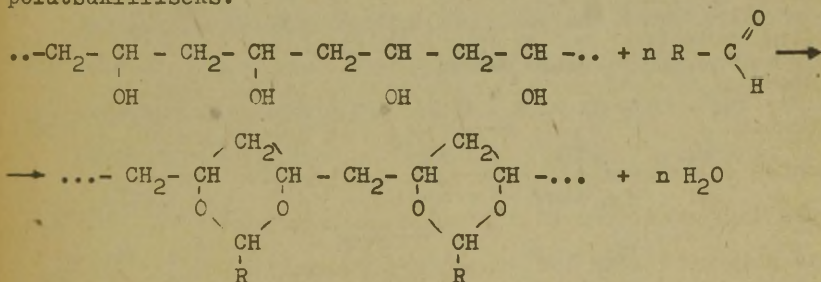
Sel reaktsioonil võivad moodustuda ka tsükliliste lülidega makromolekulid:



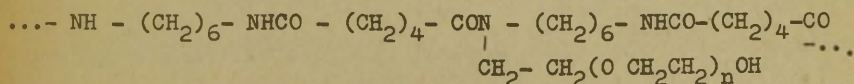
X ja Y - reageerivad funktsionaalsed rühmad; Z - moodustunud siderühmitused, näit.:



Aldehüdide reageerimisel polüvinüülalkoholiga lahuses moodustub polüvinüülatsetaal ning lineaarne polümeer muundub polütsükliliseks:



Polüheksametüleenamiid ja etüleenoksiid annavad hargneva ahelaga polümeeri:



Asendusaste ning külghelate pikkus oleneb lähteainete omadustest ja reaktsiooni tingimustest.

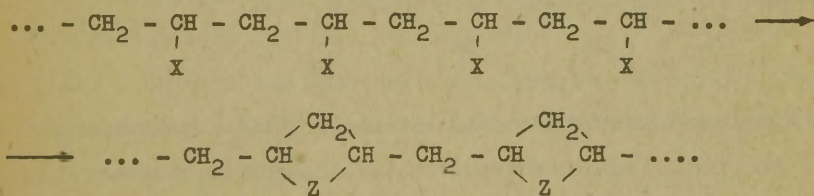
gelmolekuliks. Ruumiliste struktuuride tekkimisega kaasneb polümeeri füüsikalise-keemiliste omaduste suur muutus. Enamikul juhtudel pole ruumilist polümeeri otseselt võimalik sünteesida, sellepärast sünteesitakse algul lineaarsete molekulide süsteem ja seejärel saadakse sellest sobivate reaktsioonide abil ruumiline struktuur.

Makromolekulaarseis reaktsioonides reageerib molekul kui tervik ning pole oluline, milline koht makromolekulist just reageerib. Kahe makromolekuli omavaheliseks sidumiseks on küllaldane, kui reaktsioonist võtab osa makromolekuli üks elementaarlüli. Juba sel juhul kaotab makromolekul oma kineetilise iseseisvuse.

Selleks et "õmmelda" poliäakrüülhape, mille keskmine molekulkaal on 50.000, üheks süsteemiks, on vaja lasta tal reageerida ligik. 0,1 kaaluprotsendi etüleenglükooliga.

Ruumilised polümeerid saavad moodustuda ka makromolekulide funktsionaalrühmade omavahelisel reageerimisel: reaktsioon võib toimuda jällegi kahes suunas.

Sisemolekulaarselt:



Intermolekulaarselt:

võtab reaktsioonist osa tervikuna.

Peale elementaarlülide koostisse kuuluvate funktsionaalrühmade esinevad makromolekulidel, eriti aga heteroahelaga makromolekulidel, lõppfunktsionaalsed rühmad, mis on samuti võimelised astuma mitmesugustesse reaktsioonidesse. Nii esinevad polüamiididel lõpprühmadena karboksüülrühm ja amiinrühm, polüestritel aga karboksüülrühm ja hüdroksüülrühm.

Lõpprühmad mängivad tähtsat osa makromolekuli kasvureaktsioonis polümeeride sünteesil. Lõpprühmade reaktsioonidel põhinevad ka blokk-kopolümeeride sünteesimeetodid. Küllalt suure molekulkaalu korral ei avalda lõpprühmade muundused eriti suurt mõju makromolekuli omadustele, kuna lõpprühma osatähtsus kogu makromolekuliga võrreldes on siiski väikene. Nii näit. tuleb tselluloosil, mille molekulkaal on 50.000, üks aldehüüdrühm ligik. 300 glükosiidse jäägi kohta, niisama suure molekulkaaluga polükaproamiidil üks karboksüülrühm 440 elementaarlüli kohta. Lõpprühmade reaktsioonid on makromolekulaarsed reaktsioonid, sest reaktsioonist võtab osa molekul kui tervik, reageerides nagu keerulise radikaaliga monofunktsionaalne ühend. Funktsionaalrühma reaktsioonivõime ei olené radikaali suurusest.

Kui polümeeri iga makromolekuli lõpus on üks teatud lõpprühm, siis on funktsionaalrühmade arv pöördvõrdeline polümeeri molekulkaaluga.

Molekulkaalu määramise keemilised meetodid on kasutatavad lõppfunktsionaalrühmadega lineaarsete polümeeride puhul. Niisuguse polümeeri molekulkaalu määramiseks on küllaldane

määrata üht liiki lõpprühmade sisaldus selles polümeeris.

Näit. aminsete lõpprühmade hulk määratakse lämmastiku hulga järgi, mis eraldub lämmastikushappe toimel:



Molekulkaalu määramise täpsus väheneb molekulkaalu suurenemisega. Kui molekulkaal on 50.000 - 100.000, siis on lõpprühmade sisaldus juba niivõrd väike, et vajaliku täpsusega määramine on seotud suurte raskustega. Ka mitmesuguste lisandite esinemine polümeeris vähendab tunduvalt molekulkaalu määramise täpsust.

§2. POLÜMEERIDE FUNKTSIONAALSETE RÜHMADE REAKTSIOONID.

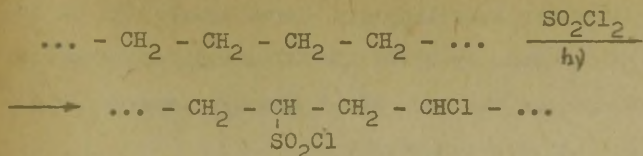
Vaatleme lähemalt polümeeride funktsionaalrühmadega toimuvaid reaktsioone ja mitmesuguste vajalike omadustega makromolekulide saamise võimalusi.

2.1. Karboahelaga polümeerid.

Pirilised süsivesinikud.

Kõrgmolekulaarsed süsivesinikud on nagu väikese molekulkaaluga parafiinidki keemiliselt inertsed. Nad reageerivad temperatuuridel, mille juures hakkavad toimuma ka destruktioonireaktsioonid. Näit. kloreerub polüetüleen kõrgemal temperatuuril, kuid selle temperatuuri juures toimub ka juba pürolüüsireaktsioon.

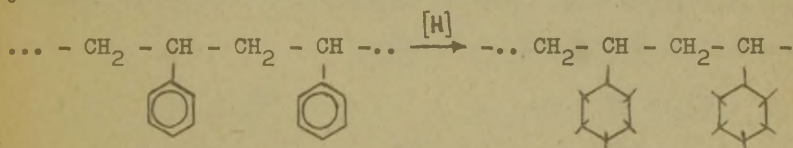
Polüetüleeni saab fotokeemiliselt kloreerida palju pehmemates tingimustes. Saadakse polümeer, milles sulfokloriidrühmade kõrval esineb ka kloori aatomeid:



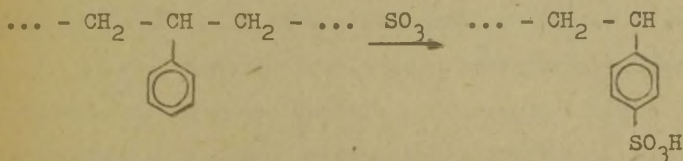
See polümeer on hästi lahustuv aromaatses süsivesinikes ja halogeenitud süsivesinikes. Teda on võimalik vulkaniseerida mitmevalentsete metallide, nagu Pb, Mg jt. sooladega. Saadud produkt evib suure termo- ja valguskindluse, on heade füüsikalise-mehaaniliste omadustega.

Polüstürooli benseenituum annab kõiki aromaatsel tuumale iseloomulikke reaktsioone, kuid enamiku reaktsioonidega kaasnevad alifaatse ahela destruktioonireaktsioonid ning ka ruumilise ehitusega süsteemide teke.

Polüstürooli saame hüdromeerida 200°C ja 100 - 140 atm. juures.

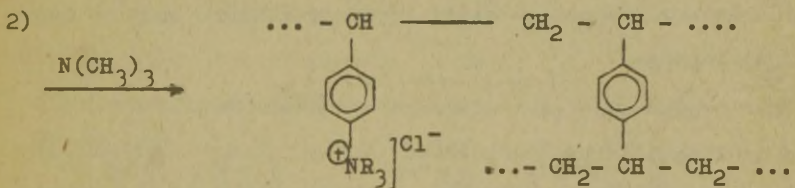
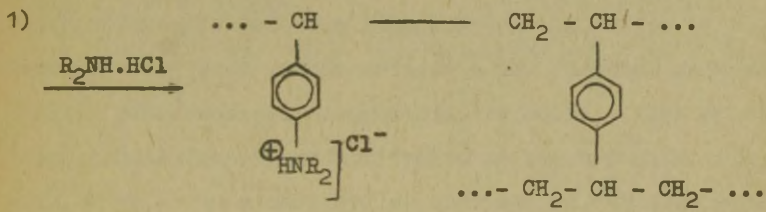
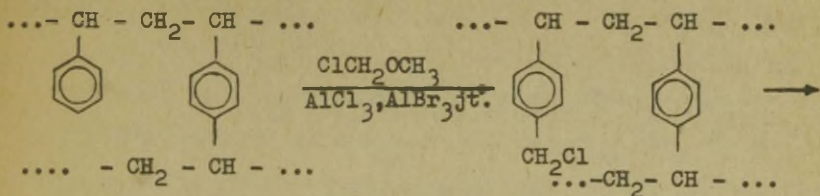


Toimides dioksaani keskkonnas polüstüroolile väävelhappe anhüdriidiga, moodustub polümeer, mis sisaldab 0,5 - 1,7 sulforühma elementaarlüli kohta:

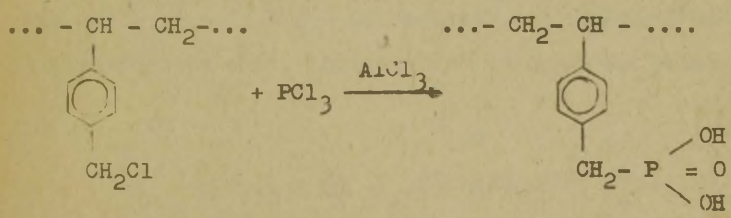


Sulfureeritud polüstürool on vees lahustuv ja teda kasutatakse emulgaatorina. Stürooli ja divinüülbenseeni kopolü-

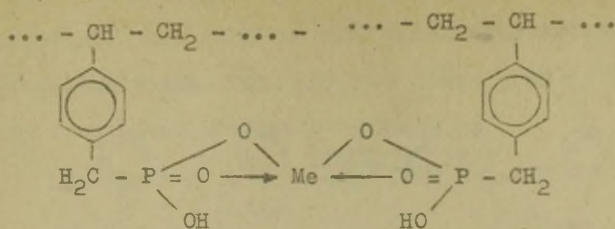
ni või kvaternaarse ammooniumsoola:



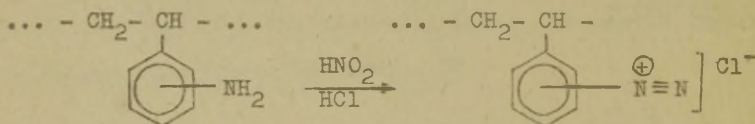
Kloormetüülituõ polüstürooli reageerimisel PCl_3 -ga AlCl_3 manulusel ning tekkinud reaktsiooniprodukti hüdrolüüsimisel saadakse polüfosfooniumhape:



Viimane on võimeline moodustama helaatkomplekse raskemetallide sooladega (Co, Cu, Fe):

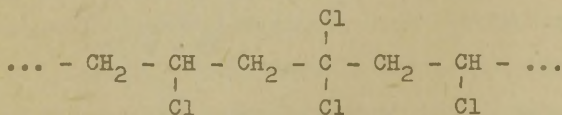


Neid polümeere kasutatakse selektiivseteioonadsorbentidena. Polüstürooli nitreerimisel saadakse nitropolüstürool, mida saab taandada aminopolüstüreeniks. Seda võib diasoteerida ja läbi viia teisi amiinrühmale iseloomulikke reaktsioone. Polüstüreeni on võimalik kloreerida, maksimaalne kloori sisaldus kloreeritud polüstüreenis on ca 38%. Kloreerimisreaktsioon on alati seotud polümeeri osalise destruktsiooniga.



Polüsüsivesinike halogeenderivaadid.

Kõige enam on uuritud polüvinüülkloriidi kloreerimist. Saadakse produkt, mis sisaldab 62 - 63% kloori, s.t. üks lisa kloori aatom polüvinüülkloriidi kolme elementaarlüli kohta.

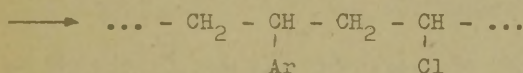
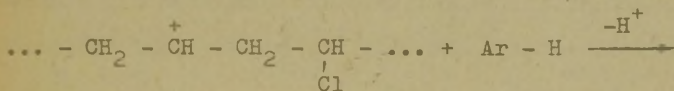
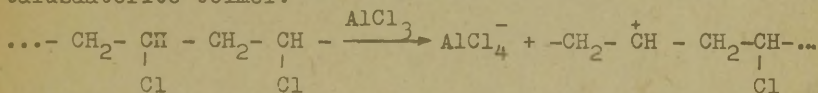


Polüvinüülkloriidi kloreerimisel polümeer osaliselt destrukteerub. Polüvinüülkloriid on kergesti dehidrokloreeritav

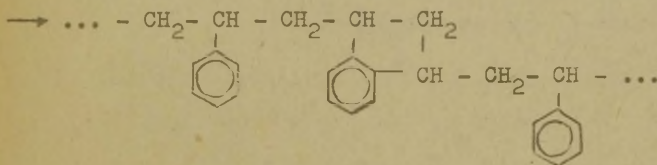
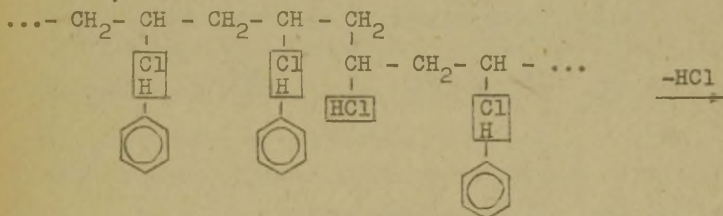
naatriumamiidi toimel vedelas ammoniaagis. Saadakse polüvi-
nüleeni:



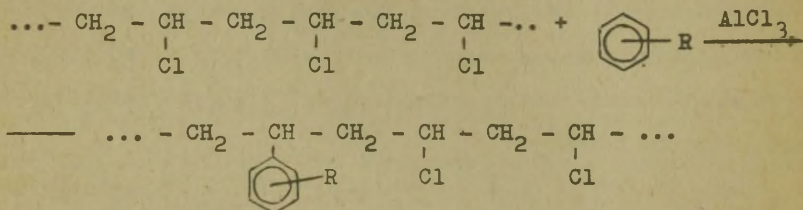
Stürooli ja ta derivaate ei saa otseselt kopolümeeriseeri-
da vinüülkloriidiga ja seetõttu kasutatakse selle kopolümeeri
saamiseks kondensatsioonireaktsiooni Friedel-Craftsi ka-
talüsaatorite toimel:



Polüvinüülkloriidi saab kondenseerida benseeniga. Sel
reaktsioonil võivad tekkida intramolekulaarsed tsüklid, po-
lümeer omandab võrkstruktuuri, muutub lahustumatuks:



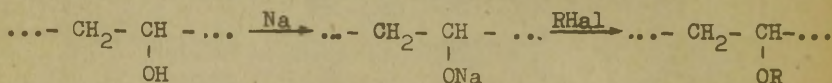
Kondenseerides polüvinüülkloriidi tolueeniga, ksüleeniga ja teiste benseeni derivaatidega, tekivad lahustuvad polümeerid:



Polüvinüülkloriidi kondensatsioonil aromaatsete ühenditega esineb kõrvalreaktsioonina alati destruktioonireaktsioon.

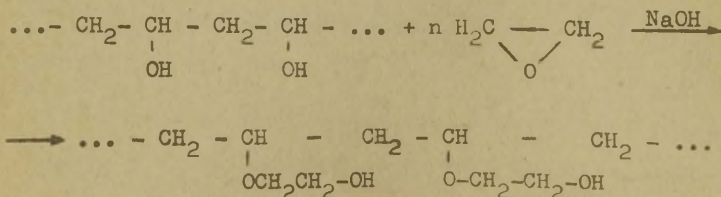
Alkoholid ja nende derivaadid.

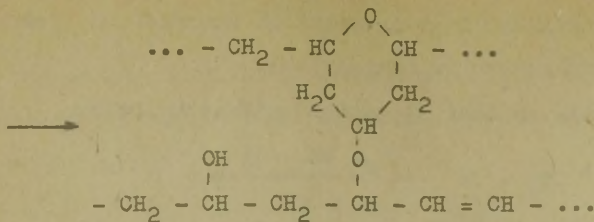
Kõige põhjalikumalt on kõikidest sünteetilisest polümeeridest uuritud polüvinüülalkoholi reaktsioone. Talle on iseloomulikud kõik alkoholide reaktsioonid. Vedelas ammoniaagis metalse naatriumi toimel saadakse naatriumpolüvinüülalkoholaat, mis alküülhalogeniididega reageerides annab eetri:



Metüületrit saab ka polüvinüülalkoholi reageerimisel dimetüülsulfaadiga leelises keskkonnas.

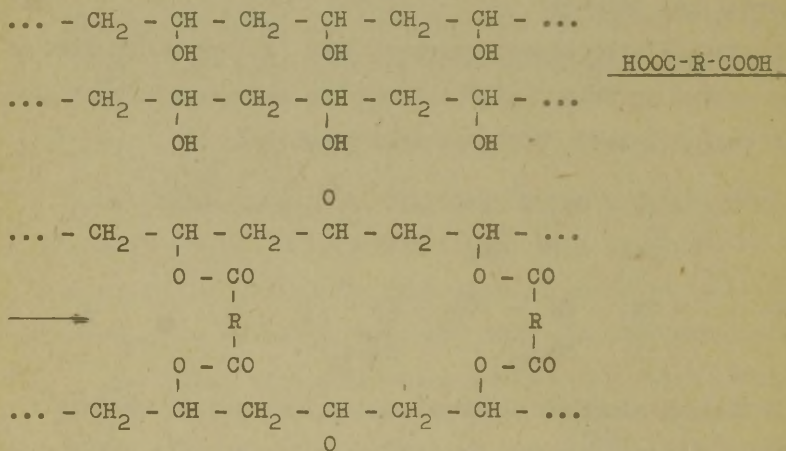
Etüleenoksiid reageerib alljärgnevalt:



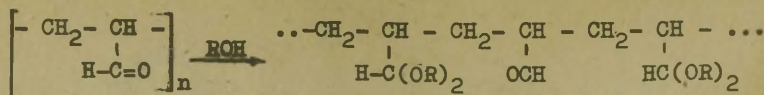


või konjugeeritud kaksiksidemetega süsteemi.

Polüvinüülalkoholi saab esterifitseerida väga mitmel viisil. Näit. kahealuseliste hapete puhul moodustuvad ruumilised struktuurid:

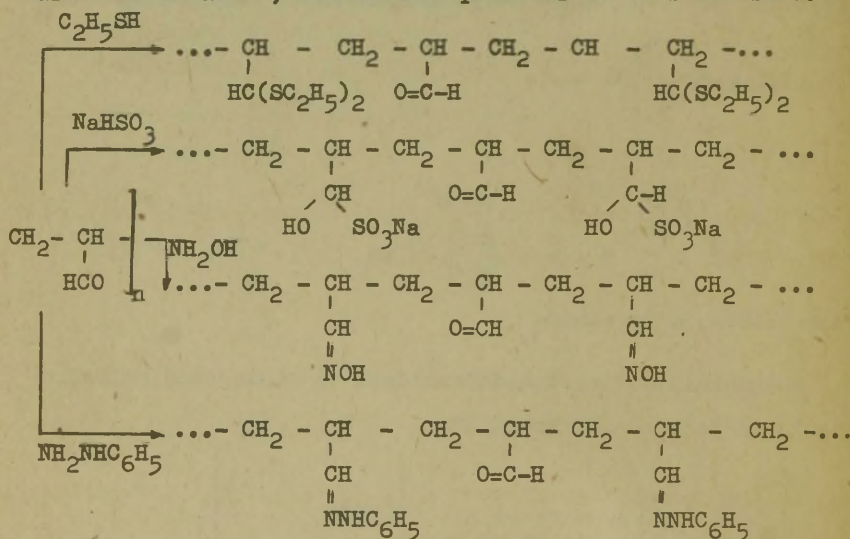


Polüvinüülalkoholi kondenseerimisel mitmesuguste alifaatsete ja aromaatsete aldehüüdidega (hapete juuresolekul) moodustuvad polüvinüülatsetaalid. Polüvinüülatsetaale saab ka polüvinüülatsetaadi seebistamisel aldehüüdide juuresolekul. Polüvinüülatsetaale kasutatakse liimidena, lakkidena, katematerjalidena jne. Kõige suurema tähtsusega on polüvinüülformaal, polüvinüületülaal ja polüvinüülbutüraal.

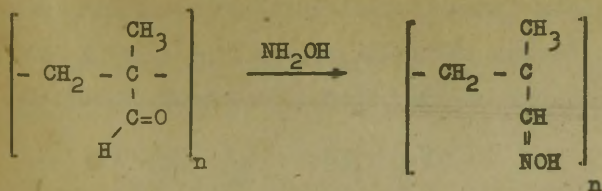


Tekkinud polüatsetaal on lahustuv mitmetes orgaanilistes lahustites.

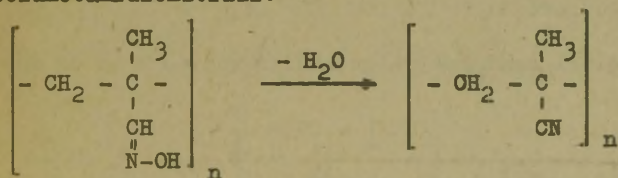
Polüakroleiin reageerib merkaptaaniga, naatriumbisulfitiga, hüdroksüülamiiniga, fenüülhüdrasiiniga. Reaktsioonid ei lähe aga lõpuni, karbonüülrühmadest reageerib olenevalt reaktsioonist 50 - 75 %. Bisulfitühendi puhul seotakse ainult 10 -30 % karbonüülrühmadest, kuid tekiv polümeer on vees lahustuv.



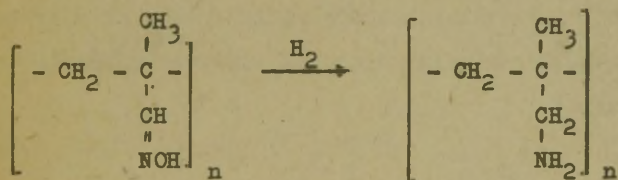
Polüakroleiini mittetäielik reageerimine on tingitud ta struktuuri iseärasustest. Polü- α -metakroleiin, erinevalt polüakroleiinist, reageerib hüdroksüülamiiniga peaaegu kvantitatiivselt (96 %), andes polümeerse oksimi:



Metüleerides seda oksiiimi dimetüülsulfaadiga, moodustub polümetakroleiini metüüloksiim (saagis 93 %) oksiiimrühmade suhtes). Polümetakroleiinoksiimi dehüdratatsioonil saadakse polümetakrülonitril:

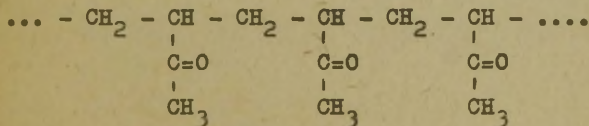


Polümetakroleiinoksiimi taandamisel tekib polüisobutüleenamiin:

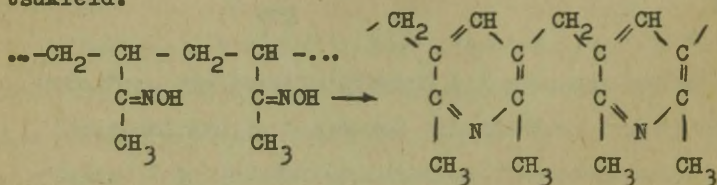


Kõikide nende keemiliste reaktsioonide puhul lähtepolümeeri polümerisatsiooniasete ei muutu.

Kõrgmolekulaarseist ketoonidest on kõige huvitavamaks polüvinüülmetüülketoon. Ta on nähtavasti 1,5-diketoonse struktuuriga:

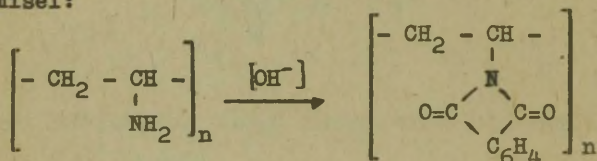


Hüdroksüülamiiniga reageerimisel saadakse ketoksiim, mis kuumutamisel soolhappega alkoholi lahuses tsükliceerub. Tekitab polümeer, mis sisaldab kuni 78 % 2,6-dimetüülpüridiini tsükleid.

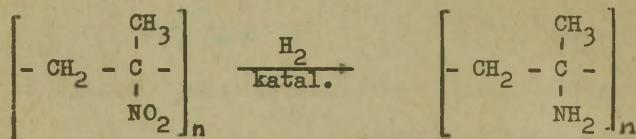


Amiinid ja nitrouhendid.

Polüvinüülamiini saadakse polüvinüülftaalimidi seebistamisel:



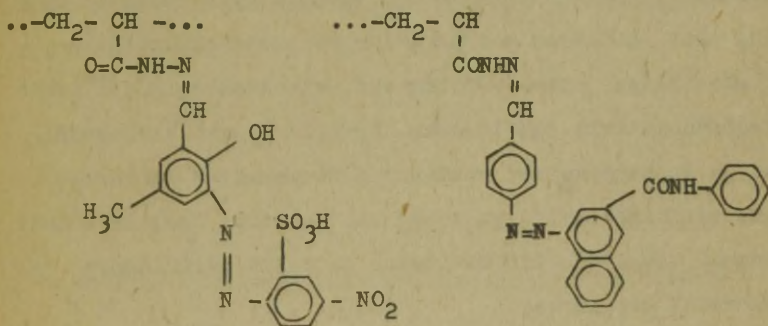
Polü- α -metüülnitroetüleeni hüdreerimisel (mis ei sisalda liikuvat vesinikku α -asendis) saadakse lahustuv polümeer - polüpropüleenamiin:



Polüvinüülamiiniga võivad toimuda kõik primaarsetele amiinidele iseloomulikud reaktsioonid: reageerib äädikhappe anhüdriidiga, hapete klooranhüdriididega, kloor süsihappe etüül-estriga jne.

Karboonhapped.

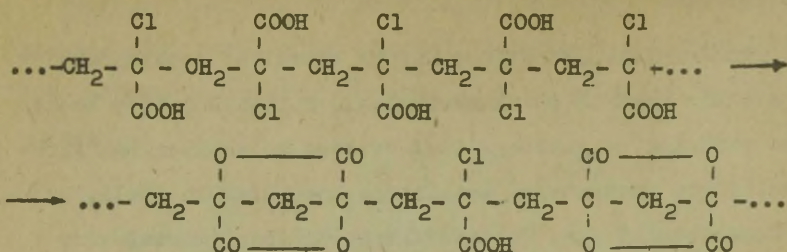
Kõrgmolekulaarsete karboonhapete keemilisi reaktsioone on põhjalikult uuritud polüakrüülhappel. Polüakrüülhappe keemilised omadused on analoogilised väikese molekulaaluga karboksüülhapete omadustega. Leelistega moodustab ta sooli, alkoholidega estreid jne. Polüakrüülhappe hüdrasiid reageerib bensaldehüüdiga või selle analoogidega, andes polümeerse hüdrasooni. Polümeersed hüdrasoonid on lahustuvad äädikhappes, bensaldehüüdis, püridiinis ja dimetüülformamiidis. Selle reaktsiooni alusel saab sünteesida kõrgmolekulaarseid asovärvaineid:



2-oksü-3-amino-5-metüülbensaldehüüdi alusel saadud ühend.

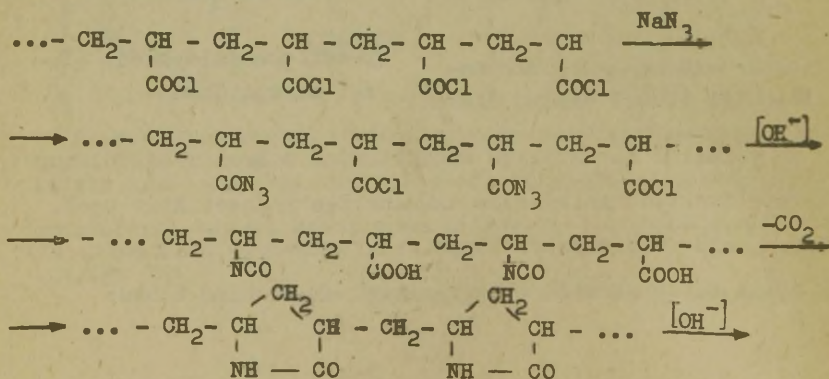
p-aminobensaldehüüdi alusel saadud ühend.

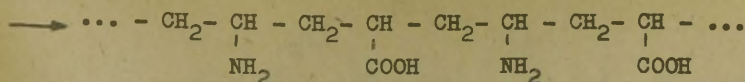
On võimalik ka tsüklite moodustumine makrokarboksüülhappes olevate funktsionaalrühmade omavahelise reageerimise teel. Näit. polü- α -kloorakrüülhappe laktoniseerub osaliselt, nii et moodustuvad tsüklid kloorvesiniku eraldumise tõttu:



α -kloorakrüülhappe estrite polümeerisatsioonil pole laktonisatsioon võimalik ja saadud polümeeri halogeenisaldus vastab teoreetilisele.

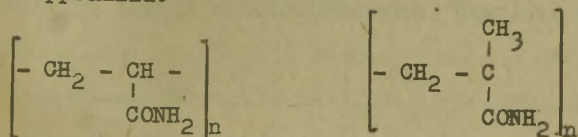
Karboksüülhapete reaktsioonide abil on võimalik sünteesida niisuguseid kopolümeere, mida otseselt pole võimalik saada. Nii näit. toimides poliakrüülhappe klooranhüdriidile naatriumasiidiga, saame kopolümeeri, mis leelise mõjul läheb üle isotsüanaatses rühmituseks. Kõrvuti olevad karboksüülrühmad ja isotsüanaatsed rühmitused reageerivad omavahel, eraldub süsinikdioksiid ja moodustub laktaam. Leelise toimel laktaamsed tsüklid hüdrolüüsitakse ja tekib akrüülhappe ja vinüülamiini kopolümeer.



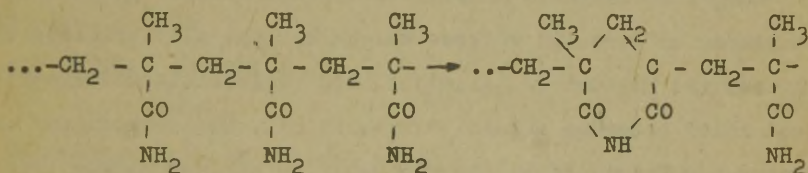


Karboonhapete amiidid.

Amiididest on olulisemad poliäkrüülhappeamiid ja meta-krüülhappeamiid.



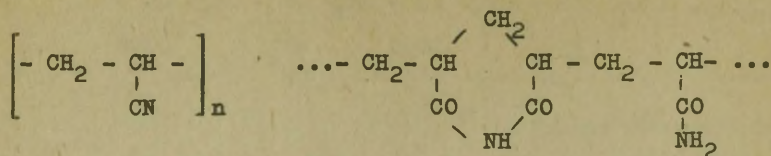
Lämmastikusisaldus on poliäkrüülamiinides alati väiksem kui teoreetiliselt peaks olema. See on seletatav sellega, et tänu amiidsete rühmade omavahelisele reageerimisele tekib imiidseid tsükleid:



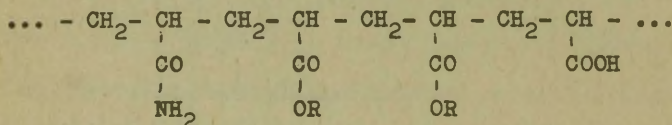
Tekivad lahustumatud võrkstruktuuriga polümeerid.

Karboksüülhapete nitriliid.

Polüäkrüülnitriilis olev nitrilrühm on väga reaktsiooni-voimeline. Polüäkrüülnitriili seebistamine kontsentreeritud väävelhappega kulgeb analoogiliselt 1,2- ja 1,3-dinitriilide seebistamisega, s.t. tekivad tsüklilised imiidid. Moodustub järgmise struktuuriga kopolümeer:

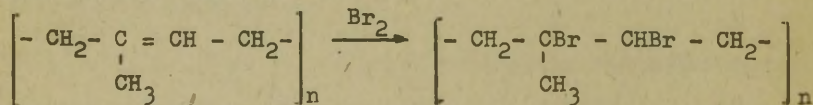


Seebistades polüakrüülnitriili alkohoolses lahuses tekib polümeer, mis sisaldab karboksüülrühmade kõrval amiidrühmi ja esterrühmi:

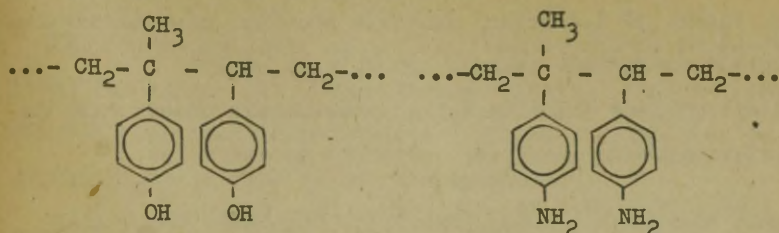


Alapiirilised süsivesinikud.

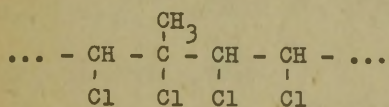
Kõrgmolekulaarsete alapiiriliste süsivesinike keemilised omadused on sarnased väikese molekulkaaluga alapiiriliste süsivesinike omadustega. Alapiirilised süsivesinikud reageerivad hästi broomiga madalal temperatuuril. See reaktsioon on kasutatav ka alapiiriliste süsivesinike küllastumatuse kvantitatiivseks määramiseks.



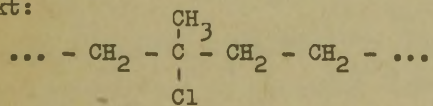
Sellest polü-2,3-dibroomisopreenist on võimalik saada edasi mitmeid teisi derivaate. Nii näit. polü-2,3-dibroomisopreeni reageerimisel fenooliga või aniliiniga moodustavad vastavalt polü-2,3-di-(p-oksüfenüül)isopreen ja polü-2,3-di-(p-aminofenüül)-isopreen:



Alapiiriliste polümeeride kloreerimine toimub keeruliselt, ühinemisreaktsioonide kõrval võivad esineda ka asendusreaktsioonid ning kloorvesiniku eraldumisreaktsioonid:



Kautsuki hüdrokloreerimisel tekib peamiselt liitumisprodukt:

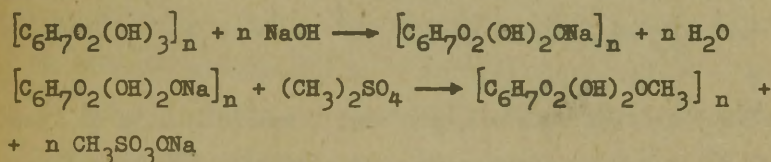


Praktiliselt on üheks väga tähtsaks reaktsiooniks nn. vulkaniseerimisreaktsioon, mis seisneb alapiiriliste makromolekulide kokkuõblemises ruumilisteks struktuurideks. Kahete makromolekuli ühendavaks sidemeks võivad olla ka sulfiid- ja sulfiid- sidemed või mingit muud tüüpi sidemed. Eriti laialdaselt kasutatakse kautsukite vulkaniseerimiseks väävlit ja väävlit ühendeid. Olenevalt sisseviidava väävli hulgast, s.t. väävelsildade arvust, muutub kautsuki elastsus. Tehnikas kasutatavate vulkaniseeritud kautsukite väävlisisaldus on 0,01 kuni 1 aatom väävlit ühe elementaarühki kohta. Väävli protsendi suurenemisega väheneb kautsuki elastsus ja teised füüsikalised mehaanilised omadused. Maksimaalse hulga väävli sidumisel

Hapnikku sisaldavad polümeerid.

Tähtsamaks polümeeriks selles ühendite rühmas on tselluloos. Tselluloos kui mitmealuseline alkohol annab mitmeid alkoholidele omaseid reaktsioone, milledest olulisemaid on mitmesuguste eetrite ja estrite saamine.

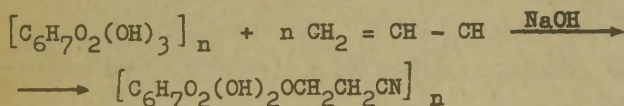
Tselluloos reageerib leeliseiga, andes alkoholaadi tüüpi ühendi. See on võimeline reageerima näit. väävelhappe estritega või alküülhalogeniididega, alküleerides hüdroksüülrühmi.



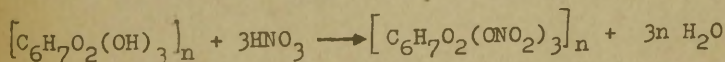
või

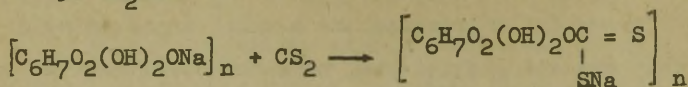
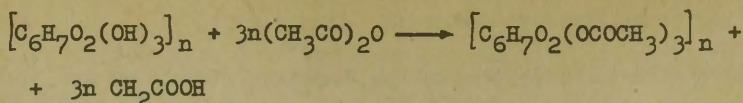


Viimasel ajal on omandanud suure tähtsuse tselluloosi tsüaanetüüleetid:

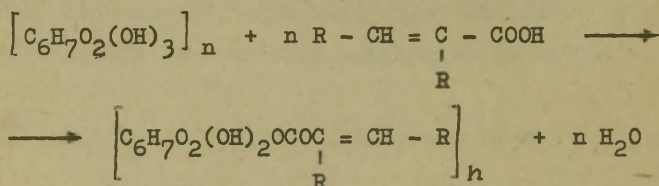


Tselluloosi estreid saadakse hapete, hapete anhüdriidide või hapete klooranhüdriidide toimel. Suurimat tähtsust evivad tselluloosi nitraadid, atsetaadid ja ksantogenaadid. Tselluloosi ksantogenaadid on vaheproduktiks viskooskiudaine tootmises. Ksantogenaat pressitakse läbi fillerite, moodustunud niidid juhitakse väävelhappe ja ta soolade vesilahusesse, kus taastub tselluloos.

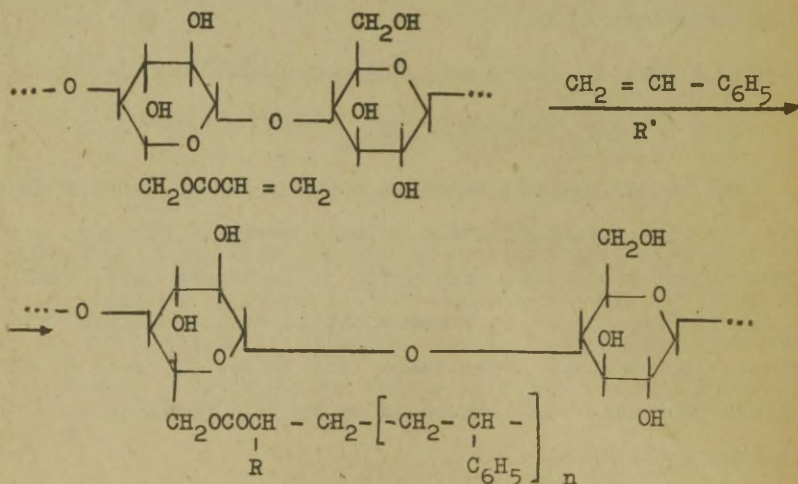


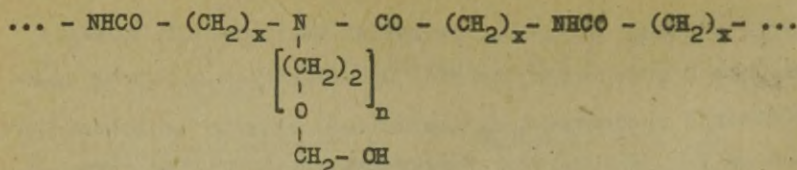


Suure tähtsusega on tehnikas küllastumata hapete estrid tselluloosiga (akrüülhape, metakrüülhape, krootonhape).

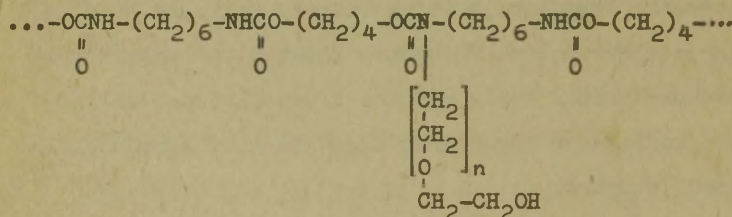


Niisugune tselluloosi ester omab kaksiksideme ja on seetõttu võimeline polümeriseeruma koos vinüül- või dienenühenditega (initsiaatorite juuresolekul). Saadakse hargnenud pookpolümeer. Näiteks toimub tselluloosi akrüülhappestri ja stürooli vaheline reaktsioon järgmiselt

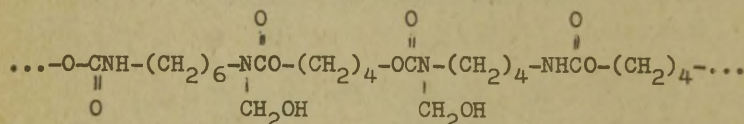




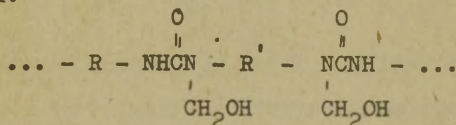
Polüuretaanid reageerivad etüleenoksiidiga ja formaldehüdiga, andes pikkade külghelatega makromolekule. Niisuguste asendatud polüuretaanide omadused on lähedased kautsuki omadustele.



Töödeldes polüuretaani formaldehüdiga tekivad N-metülool derivaadid.



Polükarbamiidid annavad formaldehüdiga N-metüloolderivaadid:



§3. POLÜMEERIDE DESTRUKTSIOON.

Destruktsoonireaktsioonideks nimetatakse niisuguseid reaktsioone, millede tagajärjel molekuli põhiahel katkeb, polümeeri molekulkaal väheneb, kuid keemiline koostis jääb muutumatuks (kui makromolekuli lõpprühmi mitte arvestada).

Polümeeride destruktiooni võivad põhjustada nii keemilised ained (vesi, happed, alkoholid, hapnik jne.) kui ka füüsikalised faktorid (temperatuur, valgus, ioniseeriv kiirgus, mehaaniline energia jt.).

Keemiline destruktioon on kõige iseloomulikum heteroahelega polümeeridele ja toimub selektiivselt - katkeb peamiselt süsivesiniku aatomi ja heteroaatomi vaheline side. Kahe süsiniku aatomi vaheline side polüalkaanides on keemilistele faktoritele vastupidav ja seetõttu on nad destruktiooni suhtes püsivamad. Keemiline destruktioon algab neil polümeeridel alles väga tugevates tingimustes.

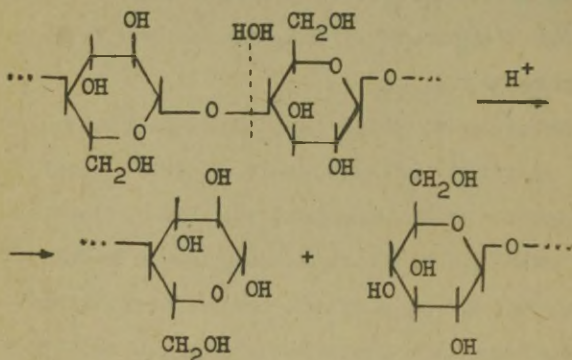
Füüsikalised faktorid ei mõju selektiivselt, kuna kõikide keemiliste sidemete energeetilised karakteristikad on üksteisele küllalt lähedased.

3.1. Keemiline destruktioon.

Keemilise destruktiooni põhjustajatest on kõige olulisemad vesi, happed, amiinid, alkoholid ja hapnik.

Üheks levinumaks destruktioonireaktsiooniks on hüdroolüüs. Katalüsaatoreiks on sellel reaktsioonil kas vesinikioonid või hüdroksüülionid, looduslikest katalüsaatoreist - fermentid.

Heteroahelaga polümeeridest destruktureeruvad kõige kergemini polüatsetaalid, polüestrid ja polüamiidid. Suure praktilise tähtsusega on looduslike polüatsetaalide - polüsahhariidide hüdroolüüs. Täieliku hüdroolüüsi tagajärjel saadakse vastavad monosahhariidid. Tärklise ja tselluloosi hüdroolüüsil on lõpp-produktiks glükoos. Glükooside (poolatsetaalse) sideme lõhustumisel moodustub hüdroksüülrühm ja aldehüüdrühm (poolatsetaalsel kujul).

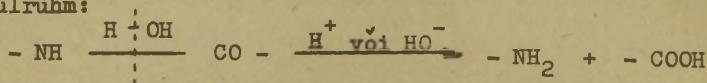


Seda reaktsiooni katalüüsivad vesinikioonid.

Tärklise happelisel hüdroolüüsil põhineb tööstuslik glükoo-
si saamise meetod.

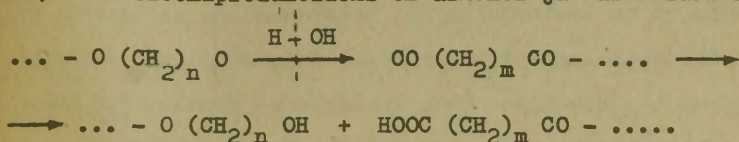
Tselluloosi happelisel hüdroolüüsil tekivad käärimisvõime-
lised monosahhariidid - heksoosid: glükoos, mannoos ja galak-
toos ning mitteäärivad pentoosid: ksüloos ja arabinoos. Sel
meetodil põhineb üks tööstuslik etüülalkoholi saamise meetod.

Amiidse sideme hüdroolüüsil moodustuvad aminorühm ja karb-
oksüülrühm:



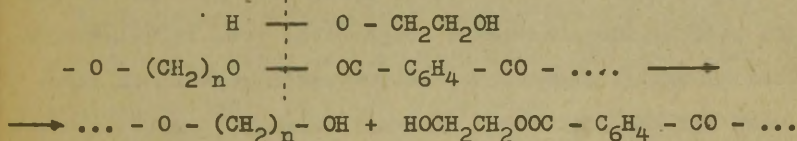
Valkude hüdrolüüsi katalüüserivad ka proteolüütilised fermentid.

Polüestrid hüdrolüüsuvad nii leeliste kui ka hapete toimel, reaktsiooniproduktideks on alkohol ja karboksüülhape:

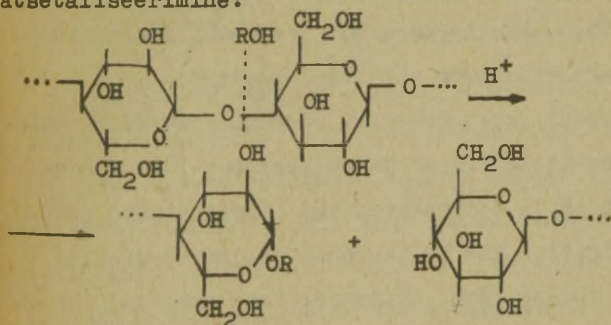


Kõige kergemini hüdrolüüsuvad glükoolide ja alifaatsete kahealuseliste hapete estrid.

Oluliseks reaktsiooniks on alkoholüüs (erijuht - glükolüüs). Toimides polüetüleentereftalaati keeva etüleenglükooliga, moodustub tereftaalhappe diglükoolester:



Ka polüsahhariididega võib toimuda alkoholüüs, nn. ümberatsetaliseerimine:



Heteroaahelaga polümeerid lõhustuvad kergesti veevabade hapete (atsidolüüsireaktsioon) ja amiinide (aminolüüsireaktsioon) toimel.

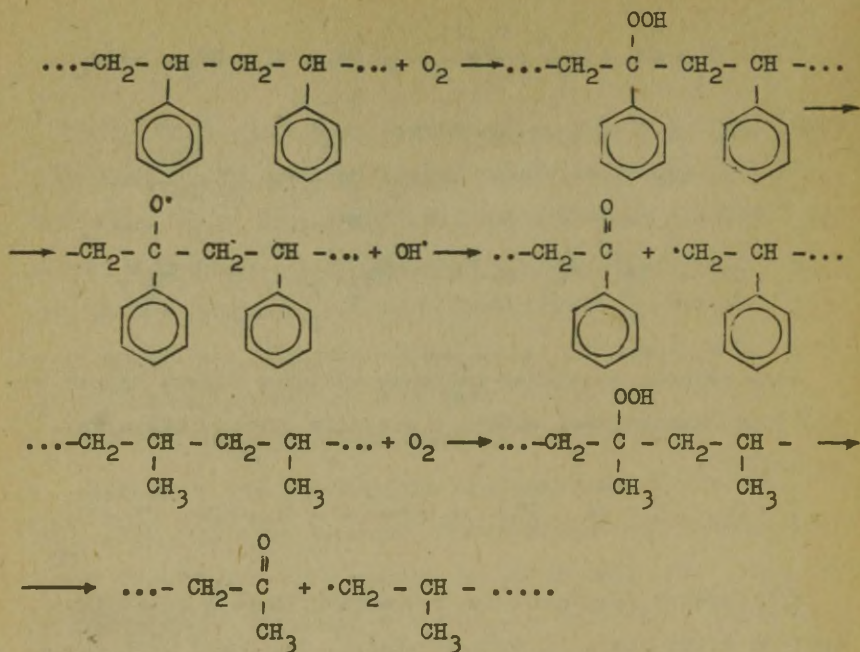
3.2. Oksüdeeriv destruktioon.

Polümeeride oksüdeeriv destruktioon pole nii selektiivne reaktsioon nagu ülalpool toodud reaktsioonid. Oksüdeeriv destruktioon on iseloomulik nii heteroaahelaga polümeeridele kui ka süsinikahelaga polümeeridele, teda põhjustab õhuhapnik ja muud oksüdeerijad. Seda reaktsiooni soodustavad valgus, soojus või mõni muu energialiik. Niisugust tüüpi oksüdatsioonireaktsioonid on nähtavasti peamisteks faktoriteks polümeeride vananemisprotsessis.

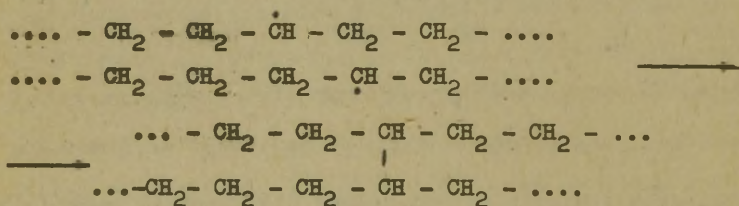
Oksüdeeriv destruktioon on radikaalmehhanismiga ahelreaktsioon. Seda reaktsiooni initsieerivad ained, mis kergesti moodustavad vabu radikaale, pidurdavad need ained, mis vabade radikaalidega kergesti reageerivad (vt. initsiaatorid ja inhibiitorid). Oksüdeeriv destruktioonireaktsioon koosneb nagu iga ahelreaktsioon vähemalt kolmest etapist: aktiivsete tsentrite teke, reaktsiooniahela kasv ja ahela katkemine. On üldtuntud fakt, et oksüdeerimisreaktsioon kulgeb üle peroksiidide tekke, nende lagunemisel tekivadki ahelreaktsiooni alustamiseks vajalikud aktiivsed tsentrid.

Olenevalt polümeeri makromolekuli struktuurist on ka oksüdatsioonireaktsioonide kiirused ja reaktsiooni lõpp-produktid erinevad. Nii näit. destrukteeruvad alapiirilised polüsüsivesinikud kergemini kui küllastunud polüsüsivesinikud.

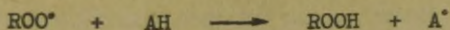
Küllastumata polümeeride oksüdeerimise skeem on järgmine:



või

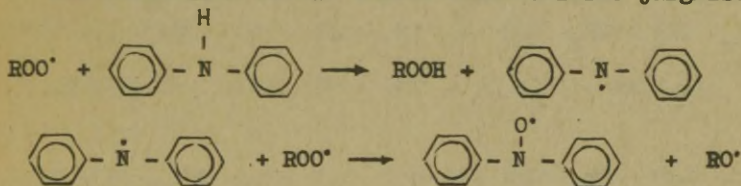


Kuna oksüdeeriv destruktsioon halvendab polümeeride füüsikalise-mehaanilise omadusi, on praktilisest seisukohast lähtudes äärmiselt vajalik neid protsesse kõrvaldada või vähendada. Radikaalse mehhanismiga destruktsiooni vastu võitlemiseks tuleb kasutada aineid, mis inhibeerivad ahelreaktsiooni. Inhibeerimise üldreaktsioon on avaldatav skemaatilisel järgmisena:



A - stabiilne, väheaktiivne radikaal. Oksüdeeriva dest-
ruktsoonireaktsiooni inhibiitoreid nimetatakse antioksidan-
tideks. Nendeks on enamasti mitmesugust tüüpi fenoolsed ühen-
did, näit. 2,6-di-terts-oktüül-4-metüülfenool jt., ning aro-
maatsed amiinid, nagu näit. dimetüülamiin, fenüülamiin, naf-
tüülamiin jt.

Difenüülamiini korral toimub inhibeerimine järgmiselt:



Inhibiitoritena on perspektiivi ka boorhappe estritel ja
mitmetel teistel ühenditel.

3.3. Füüsikaline destruktsioon.

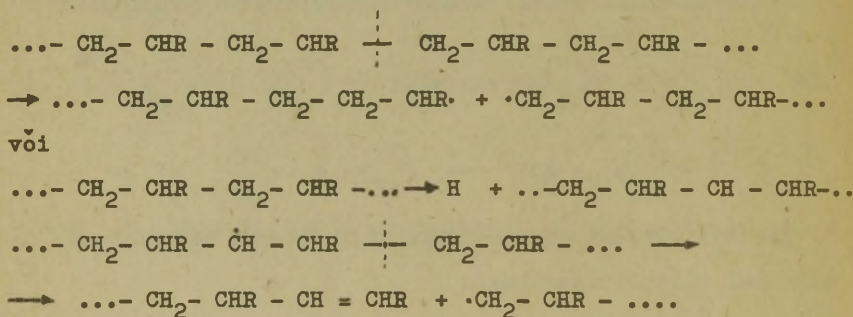
Polümeeride destruktsioon valguse, ioniseeriva kiirguse,
mehaanilise ja soojusenergia mõjul kulgeb ahelreaktsioonina
vabade radikaalide kaudu.

Olenevalt toimiva energia liigist on ahelreaktsiooni põhi-
etappide kiirused erinevad, nende etappide kiiruste suhetest
oleneb aga reaktsiooni üldkiirus ja lõpp-produktide iseloom.

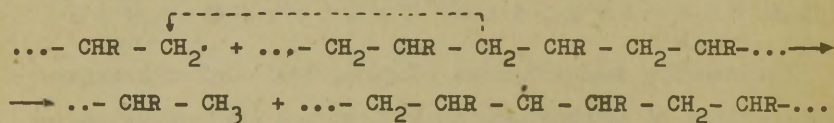
Reaktsioonid, mis kulgevad polümeeri kiiritamisel, kuumu-
tamisel või mehaanilisel toimel, on ainult tinglikult dest-
ruktsoonireaktsioonid. Tegelikult on see keeruline kompleks
reaktsioone, kus sidemete katkemise reaktsioonide kõrval

(töeline destruktatsioon) esinevad uute sidemete tekkimise reaktsioonid ja polümeeri struktuuri muutused. Esimeseks staadiumiks niisuguste reaktsioonide puhul on vaba radikaali teke mingisuguse sideme katkemise tõttu. Radikaale tekitava füüsikalise mõju intensiivistamine toob kaasa vabade radikaalide tekkimise kiiruse suurenemise ja nende rekombinatsioonivõimaluste suurenemise.

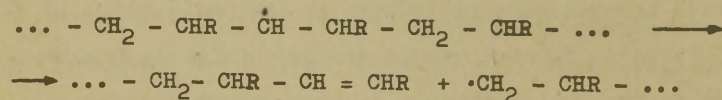
1. staadium - vaba radikaali teke:



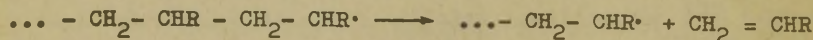
2. staadium - ahela üleandmine:



3. staadium - ahela katkemine:

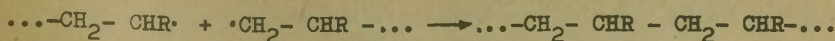


Sisemolekulaarselt elektroni üleandmine:

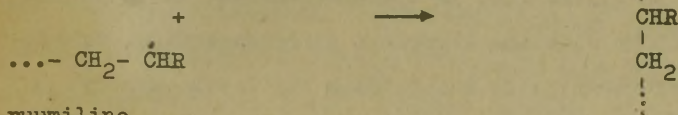


Radikaalide rekombinatsioonireaktsioon:

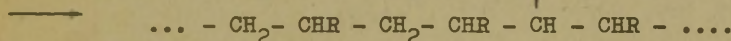
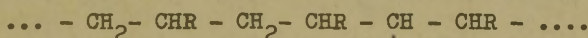
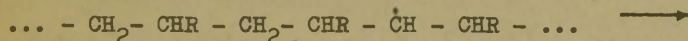
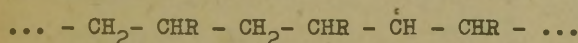
lineaarne



hargnev



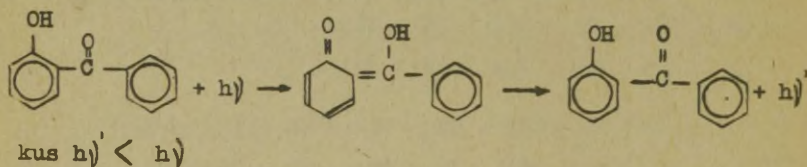
ruumiline



Fotokeemiline destruktsioon.

Reaktsioonid, mis toimuvad polümeeride kiiritamisel mitmesuguse lainepikkusega valgusega, evivad suurt tähtsust polümeeride vananemisprotsessides. Nähtavasti on kõigis neis protsessides põhiliseks molekulide lõustumise fotokeemiline ahelreaktsioon ning olulist osa mängib selle juures hapnik (enamik süsteeme asub praktiliselt ju õhu keskkonnas). Kui toimida kautšuki lahjale lahusele lämmastiku atmosfääris ultraviolettkiirgusega, siis kautšuki molekulkaal väheneb; kontsentreeritud lahuste puhul aga molekulkaal suureneb. Mõjudes kautšukile ultraviolettkiirgusega temperatuuril 150°C, hakkab toimuma depolümerisatsioonireaktsioon (fotolüüs) ning eraldub isopreen. Kiiritamisel läheb kautšuki

vananemine kiiremini kui kuumutamisel. Polümeeri vananemisprotsess on kõikide välismõjude summa tagajärg, kusjuures ühe või teise faktori osatähtsus vananemisprotsessis pole ühesugune. Polümeere stabiliseeritakse fotokeemilise destruktiooni suhtes, lisades polümeerile niisuguseid aineid, mis neelavad valgusenergiat ja transformeerivad selle polümeerile kahjutuks madalama energiaga kiirguskvandiks. Valgusenergia transformeerijaina kasutatakse näit. bensofenooni ja selle derivaate. Reaktsioon toimub järgmiselt



Ka tahm leiab rakendamist polümeeride stabiliseerijana, ta neelab nähtavat ja ultraviolettkiirgust ning transformeerib selle soojusenergiaks ning seob ise ilmselt ka vabu radikaale. Tahma kasutatakse suures ulatuses just kautsukitööstuses.

Ioniseeriva kiirguse mõju.

Ioniseeriv kiirgus põhjustab polümeerides sügavaid muutusi: muutub nende keemiline koostis, struktuur, kõik füüsikaliskemilised ja füüsikalismehaanilised omadused. Kiirguse reguleerimisega saame reguleerida ka polümeeris toimuvate muutuste kvaliteeti ja kvantiteeti. Niisugust töötlust kasutatakse ka juba tööstuses.

Ioniseeriva kiirguse mõjul toimuvate reaktsioonide iseloom on suuresti mõjutatava polümeeri iseloomust.

Ioniseeriva kiirguse toimetel lagunevad polümeeri makromolekulid vabadeks radikaalideks, katkeb süsiniku aatomite vaheline või süsiniku ja vesiniku aatomite vaheline side. Kiiritamisel tekivad alati ka kaksiksidemed. Destruktiooni-reaktsioonid ja ruumiliste struktuuride tekkimine on üheaegselt toimuvad protsessid. Nende reaktsioonide kiiruste omavaheline suhe oleneb polümeeri ehitusest ning on eri tüüpi polümeeridel väga erinevad. Ühtedel on näit. ülekaalus destruktiooniprotsessid, teistel jällegi makromolekulide "kokkuõmblemise" reaktsioonid.

Suurt mõju avaldab siin nagu fotokeemilisel destruktioonilgi õhuhapnik.

Mehaanilis-keemilised protsessid.

Protsessid, mis toimuvad polümeerides mehaanilise energia mõjul, omavad suurt praktilist tähtsust. Siia kuuluvad niisugused nähtused, nagu tahke polümeeri mehaaniline peenendamine ja kulumine, viskoosete polümeerilahuste läbisurumine kapillaarseist avadest jt. Polümeeride eksploateerimise kestel deformeeritakse neid suuremal või vähemal määral. Deformatsioonil toimuvad polümeerides mehaanilis-keemilised protsessid, mis lõpptulemusena viivad materjali väsimiseni - materjali omadused muutuvad.

Tugevasti destrukteeerivalt mõjub ka ultraheli. Makromolekulide purustamine mehaanilisel teel tekitab makroradikaale, mis on aluseks reaktsiooniahelatele või rekombinatsiooni-reaktsioonidele. Mehaanilisel töötlemisel tekkivaid makrora-

dikaale saab kasutada polümerisatsioonireaktsiooni initsiaatoritena. Töödeldes mehaaniliselt (peenendamine, valtsimine) mingit polümeeri monomeeri manulusel, saame sünteesida blokk-kopolümeere. Blokk-kopolümeere saadakse ka ultraheli toimel polümeeri ja monomeeri lahusele. Polümeeride segu mehaanilisel töötlemisel saadakse samuti blokk-kopolümeere.

Termiline destruktsioon.

Polümeeri termiline lagundamisprotsess ei erine põhimõtteliselt krekingsprotsessist, mida rakendatakse süsivesinike puhul. Polümeeri termiline püsivus, molekuli lagunemise kiirus ning tekivate produktide iseloom oleneb termiliselt töödeldava makromolekuli ehitusest. Esimeseks reaktsiooniks termilisel töötlemisel on vabade radikaalide teke. Seda ahelreaktsiooni kiirendavad ained, mis lagunevad kergesti vabadeks radikaalideks, aeglustavad aga ained, mis on radikaalide aktseptorid.

Aso- ja diasõhendid kiirendavad kautsukite termilist muundumist. Polümeeri termilisel destrueerimisel esineb peale keskmise molekulaalu vähenemise ja polümeeri struktuuri muutumise veel monomeeri eraldumisprotsess - nn. depolümerisatsioonireaktsioon. Monomeeri saagis oleneb esmajoones polümeeri ehitusest. Näit. polüstürooli depolümeriseerimisel 300°C juures on monomeeri saagis 60 - 65 %, polümetüülmetaakrülaat depolümeriseerub neis tingimustes 90 - 95 % ulatuses. Depolümerisatsioonireaktsiooni mehhanismi on veel vähe uuritud, kuid eksperimentaalselt on kindlaks tehtud, et kergesti

depolümeriseeruvad kvaternaarsed süsiniku aatomit sisaldavad polümeerid, mis ei sisalda kuumutamisel kergesti muunduvaid rühmi.

Heteroahelaga polümeeride termiline destruktatsioon on väga komplitseeritud protsess - molekulkaal väheneb, kuid tekib hulga mitmesuguseid reaktsiooniprodukte. Süsiniku aatomi ja lämmastiku aatomi vahelise sideme lõhustumine on energaetiliselt kasulikum (66 kcal/mol) kui süsiniku aatomite vahelise sideme lõhustumine (82,5 kcal/mol), kuid kõrgel temperatuuril toimuvad tõenäoliselt mõlemad reaktsioonid. Öuhapniku juuresolekul polüamiidide destruktatsioon kiireneb tunduvalt.

Mõned heteroahelaga polümeerid depolümeriseeruvad küllaltki suure saagisega. Näit. polümetüleenoksiid depolümeriseerub formaldehüüdiks.

3.4. Polümeeride "nõrgad" sidemed

Kõrgmolekulaarsete ühendite sünteesil esinevad alati suuremal või vähemal määral mitmesugused kõrvalreaktsioonid, millede tulemusena tekkinud polümeeri makromolekuli koostises leidub peahela omadest erinevaid sidemeid. Kõrvalreaktsioonide kiirused on peareaktsiooni kiirusega võrreldes väikesed, seetõttu on ka niisugust võõrast tüüpi sidemete hulk polümeeris suhteliselt väike.

Nii näit. on teada, et kahe süsiniku aatomi vaheline side on hüdrolüüsi suhtes püsiv ja seega ei peaks karboahelaga polümeer hüdrolüüsuma. Ometi paljudel juhtudel väheneb molekulkaal leeliste ja hapete vesilahuste toimel teatud pii-

rini, seda just reaktsiooni esimesel momendil - hiljem molekulaal enam ei vähene. See on seletatav heteroaatomi ja süsiniku aatomi vahelise sideme olemasoluga makromolekulis. Olgugi et niisuguste sidemete arv polümeeris on väike, avaldavad nad olulist mõju destruktsioonides. Piisab, et ainult 0,001 - 0,01 % kogu sidemete arvust oleksid heterosidemed, kui molekulaal väheneks destruktsioonil mitu korda. Niisuguste "nõrkade" sidemete olemasolu on mitmetes karboahelaga polümeerides eksperimentaalselt tõestatud.

SOOVITATUD KIRJANDUS

1. А.А. Стрепихеев, В.А. Деревицкая, Г.Л. Слонимский. Основы высокомолекулярных соединений. Изд. второе. Изд. "Химия" Москва 1967.
2. А.М. Шур. Высокомолекулярные соединения. Изд. "Высшая Школа" М. 1966.
3. Цурута Тэйдзи. Реакции получения синтетических полимеров. Изд. хим. лит. Москва 1963.
4. Л.Б. Соколов. Поликонденсационный метод синтеза полимеров. Изд. "Химия" 1966.
5. Х.С. Багдасарьян. Теория радикальной полимеризации. Изд. Акад. Наук. СССР Москва 1959.
6. Химические реакции полимеров. Том I - II. Под. ред. Е. Феттеса. Изд. "Мир" Москва 1967.

S I S U K O R D

	lk.
SISSEJUHATUS	2
I PEATÜKK	
KÕRGMOLEKULAARSESED ÜHENDID JA NENDE TÄHTSUS	5
II PEATÜKK	
KÕRGMOLEKULAARSETE ÜHENDITE KEEMIA PÕHIMÕISTEID	7
III PEATÜKK	
KÕRGMOLEKULAARSETE ÜHENDITE NOMENKLATUUR JA KLASSIFIKATSIOON	18
IV PEATÜKK	
KÕRGMOLEKULAARSETE ÜHENDITE ÜLDISED OMADUSED	30
V PEATÜKK	
KÕRGMOLEKULAARSETE ÜHENDITE SÜNTEESIMEETODID	37
§ 1. AHELPOLÜMERISATSIOON	38
1.1. Radikaalne polümerisatsioon	40
1.2. Polürekombinatsioon	54
1.3. Ioonne polümerisatsioon	56
1.4. Ioonne kopolümerisatsioon	79
1.5. Monomeeri reaktsioonivõime olenevus struktuurist	81
1.6. Polümerisatsioonimeetodid	90

§ 2.	ASTMELINE POLÜMERISATSIOON	98
§ 3.	POLÜMERISATSIOON TSÜKLITE AVANEMISEGA.	102
§ 4.	POLÜKONDENSATSIOON	112
4.1.	Polükondensatsioonireaktsiooni tasakaal ja polümeeri molekulkaal.	118
4.2.	Destruktsioonireaktsioonid polükondensatsioonil.	124
4.3.	Polükondensatsioonimeetodid.	127

VI PEATÜKK

KÕRGMOLEKULAARSETE ÜHENDITE KEEMILISED MUUNDUSED	131
§ 1. POLÜMEERIDE REAKTSIOONIDE ISEÄRASUSED	131
1.1. Polümeeranalooßed muundused.	133
1.2. Makromolekulaarsed reaktsioonid.	140
§ 2. POLÜMEERIDE FUNKTSIONAALSETE RÜHMADE REAKTSIOONID	144
2.1. Karboahelaga polümeerid.	144
2.2. Heteroahelaga polümeerid.	162

	lk.
§ 3. POLÜMEERIDE DESTRUUKTSIOON	167
3.1. Keemiline destruktsioon	167
3.2. Oksüdeeriv destruktsioon	170
3.3. Füüsikaline destruktsioon	173
3.4. Polümeeride "nõrgad" sidemed	179
SCOVITATUD KIRJANDUS	181

ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

I

МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ
ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ
И ИХ ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

Составитель Т. Иломets
На эстонском языке

Тартуский государственный университет
ЭССР, г. Тарту, ул. Милкоола, 18

Vastutav toimetaja A. Talvik
Korrektor H. Rajando

TRU rotaprint 1969. Paljundamisele antud 9. X 1969.
Trükipoognaid 11,5. Tingtrükipoognaid 10,7. Arvestus-
poognaid 8,9. Trükiarv 500. Paber 30 x 42. 1/4.
MB 00682. Tell. nr. 796.

Hind 45 kop.