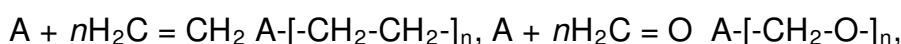


ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

Полимеризацията е един от двата основни (наред с поликондензацията) процеса за образуването на полимери. Характерните особености на тази реакция се състоят преди всичко в това, че встъпващите в нея мономерни трябва да съдържат в молекулата си двойна връзка $C = C$, $C = N$ или $C = O$, тройна връзка или циклична групировка, която може да се отваря. За да встъпи мономерът в реакция на полимеризация, трябва да му се прибави (или в неговата среда да се създаде) инициращ активен център — свободен радикал, активен йон или активен координационен комплекс. И накрая, третата специфична особеност на реакцията полимеризация се състои в това, че присъединяването на молекулите на мономера към активния център протича по-бавно, отколкото следващото нарастване на полимерната верига чрез присъединяване на молекулите на мономера една към друга. В резултат на това след въвеждането на активни центрове в масата на мономера и след прекъсване на реакцията в някой момент там може да се намери по-голямо или по-малко количество от нереагиралия мономер и някакво количество от високомолекулния полимер. Да се изолират от такава смес ди-, три-, тетрамери и други междинни продукти на полимеризацията, обикновено е невъзможно. Такива процеси се наричат верижни реакции.

При все че за пръв път полимеризацията е описана още през XIX в. като страничен процес на смолообразуване при изолиране на някои органични вещества (стирол, формалдехид и др.), теоретичното обяснение на механизма ѝ става възможно едва през 30-те години на нашето столетие въз основа на създадената от съветския академик Н. Н. Семьонов и от английския учен С. Хиншелууд теория на верижните процеси.

Има и още една разлика на полимеризацията от поликондензацията: обикновено по полимеризационен път се получават полимери от мономерни, които съдържат само една реакционно способна група: една $C = C$ -връзка, една $C = O$ -група и т.н. Типични примери са химичните синтези на полиетилен и полиформалдехида:



където A е инициращият активен център, а n — броят на мономерните звена, които образуват макромолекулата (обикновено е повече от няколко хиляди).

За всеки мономер химиците подбират специални инициращи активни агенти: перо-кисни съединения, окислително-редукционни катализатори и т.н., определят условията за провеждане на процеса: в чист мономер, в разтвор, в емулсия, в газова фаза, в монокристали и др. При това концентрациите на инициращите вещества обикновено са нищожно малки — стотни части от процента, а условията могат много рязко да се различават едно от друго — от дълбок вакуум до налягане от стотици хиляди килопаскали (хиляди атмосфери), от температурата на течния хелий —272,1 °C (твърдо фазова полимеризация на формалдехид) до +200 — 300 °C (полимеризация на етилен при високо налягане) и т.н.

Сега около 75 % от световната продукция на синтетични полимери се състои от продукти на полимеризация. Те се използват в строителството и радиотехниката, в машиностроенето и производството на битови изделия.

Химичните формули на синтетичните полимери обикновено се записват, като в квадратни скоби се привежда структурата на повтарящото се звено, например: полистирол $[-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-]_n$; поливинилхлорид $[-\text{CH}_2-\text{CHCl}-]_n$; полиизопрен $[-\text{CH}_2-\text{CH} = \text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH} = \text{C}(\text{CH}_3)-]_n$ 3)

$-\text{CH}_2-\text{CH} = \text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH} = \text{C}(\text{CH}_3)-$

n
- Не се посочва какво има в краищата на веригата. На единия край, както е ясно от по-горе, се намира остатъкът на инициращия активен център. А на другия? Оказва се, че тук попада някаква примес, който прекъсва процеса на нарастване на полимерната верига. Химиците са изяснили, че колкото по-чист е изходният мономер, толкова по-дълга е веригата, толкова по-голям е броят на мономерните звена, толкова по-високо е качеството на полимерите. Очевидно в това се състои четвъртата специфична особеност на реакция-та полимеризация: тя е много чувствителна по отношение чистотата на мономера, изисква висока култура на производството.