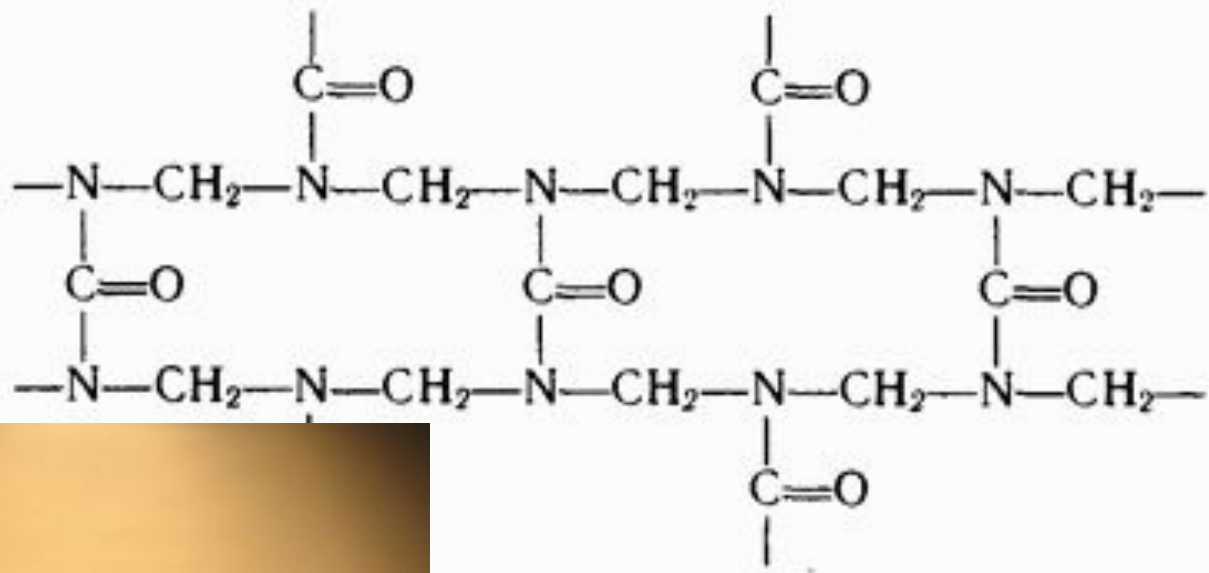


Химические реакции полимеров



Цель лекции:
ознакомиться с основными
химическими превращениями
полимеров

Химические реакции полимеров

Основными разновидностями химических превращений полимеров являются:

1. реакции, протекающие без изменения степени полимеризации (внутримолекулярные и полимераналогичные превращения)
2. реакции, приводящие к увеличению степени полимеризации (сшивание и отверждение полимеров, получение блок-и привитых сополимеров)
3. реакции, приводящие к уменьшению степени полимеризации (деструкция полимеров).

Химические реакции полимеров. Классификация.

реакции, не сопровождающиеся изменением степени полимеризации

Полимераналогичные превращения

(без изменения структуры основной цепи) – реакции боковых функциональных групп

Внутримолекулярные реакции

(меняется химическая структура основной цепи)

реакции, приводящие к увеличению степени полимеризации

Сшивание
(Вулканизация)

реакции, приводящие к уменьшению степени полимеризации

Деполимеризация и
Деструкция

Химические реакции полимеров

1. Реакции, протекающие без изменения степени полимеризации (внутримолекулярные и полимераналогичные превращения)

1.1 ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНЫЕ РЕАКЦИИ

Внутримолекулярные реакции – это реакции функциональных групп или атомов одной макромолекулы, которые приводят к изменению строения макромолекул.

Внутримолекулярные реакции осуществляются **под действием физических факторов** (тепла, света, излучений высокой энергии), а также химических реагентов, которые не входят в состав полимера.

Основным назначением внутримолекулярных превращений является **синтез и модификация полимеров**.

Химические реакции полимеров

1.1 ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНЫЕ РЕАКЦИИ

Основным назначением внутримолекулярных превращений является синтез и модификация полимеров.

Внутримолекулярные реакции – реакции, приводящие к изменению структуры (скелета) основной цепи без изменения степени полимеризации.

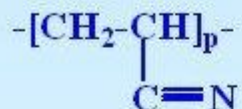
Пример 1: пиролиз поливинилового спирта



Химические реакции полимеров

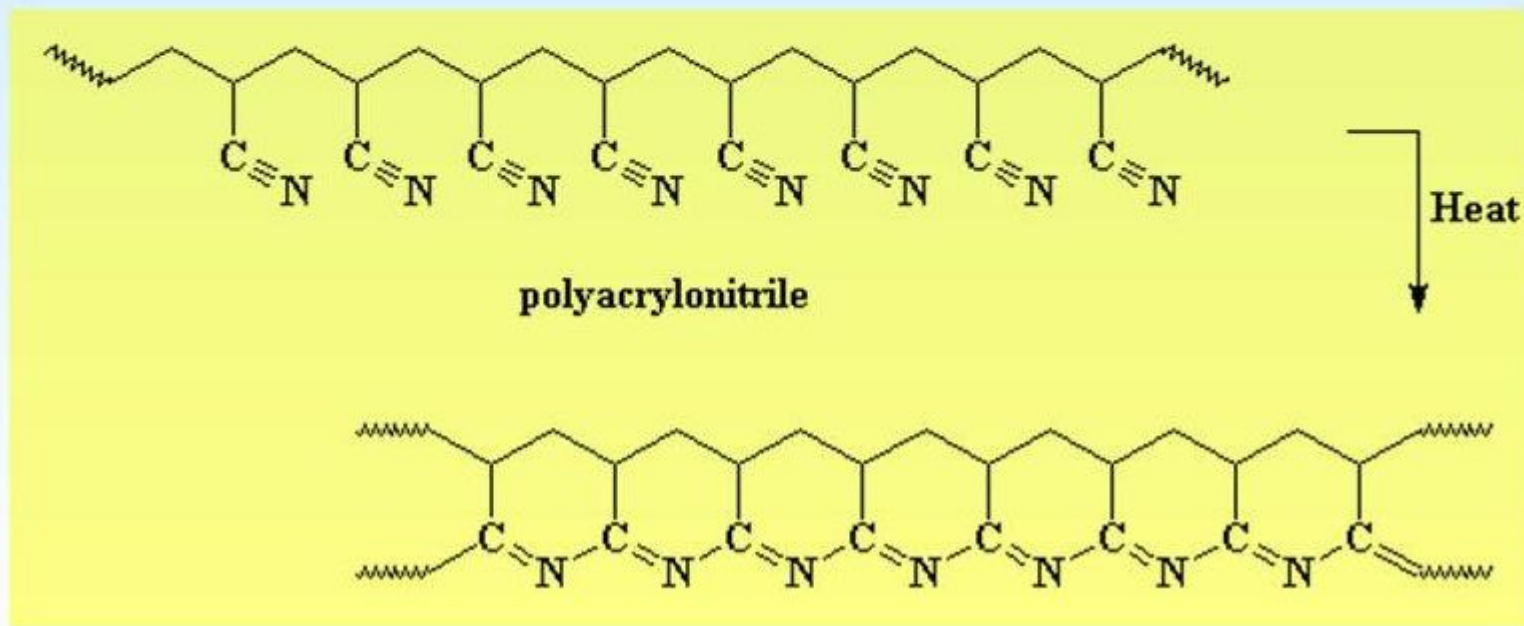
1.1 ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНЫЕ РЕАКЦИИ

Пример 2: пиролиз полиакрилонитрила



Полиакрилонитрил

$T = 300-400^\circ\text{C}$



Химические реакции полимеров

1. Реакции, протекающие без изменения степени полимеризации (внутримолекулярные и

полимераналогичные превращения)

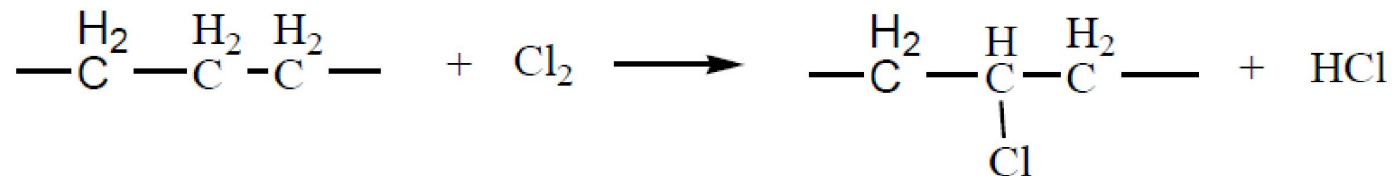
1.2 ПОЛИМЕРАНАЛОГИЧНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

Полимераналогичные превращения – это химические реакции макромолекул с низкомолекулярными соединениями, которые не изменяют длины и строения основной цепи, но изменяют природу функциональных групп.



Введение новых функциональных групп в макромолекулы.

Пример 4. Хлорирование полиэтилена (реакция 2.18):

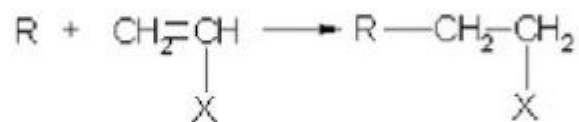


1. Химические реакции с увеличением степени полимеризации

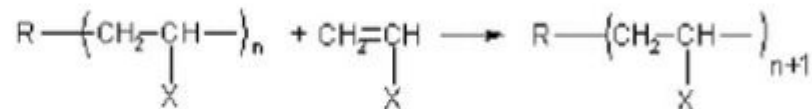
Синтез полимеров

Полимеризация — химическая реакция соединения одинаковых молекул в сложные молекулы большой молекулярной массы. Продукт полимеризации имеет такой же элементный состав, что и исходное вещество (мономер).

1. Зарождение цепи

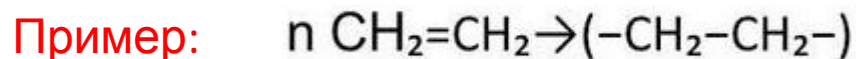


2. Рост цепи



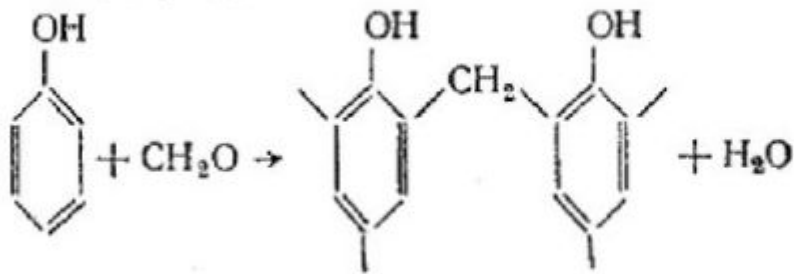
3. Обрыв цепи

Полимеризации не образуются какие-либо иные вещества, кроме молекулы полимера.



Синтез полимеров

Поликонденсация — метод синтеза полимеров, основанный на реакциях замещения или обмена между функциональными группами исходных веществ (мономеров). В результате поликонденсации образуются макромолекулы и отщепляются простые вещества, напр. вода, аммиак, спирт, хлористый водород.



Фенол + формальдегид = фенолформальдегидная смола

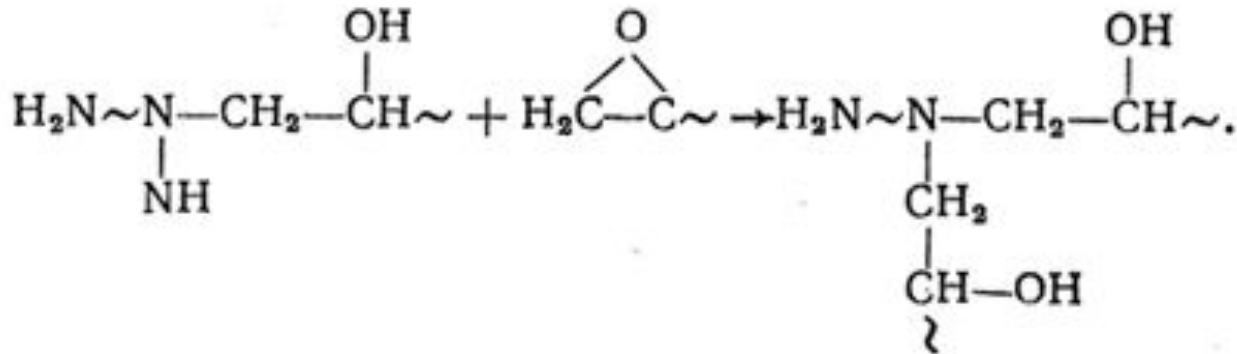
При реакции поликонденсации из n молекул мономера выделяется $(n - 1)$ молекула воды

Синтез полимеров

Полиприсоединение – это объединение различных основных молекул в высокомолекулярные продукты без отщепления третьего вещества.

Пример: По механизму полиприсоединения эпоксидные смолы отверждаются первичными и вторичными ди- и полиаминами (алифатическими и ароматическими), многоосновными кислотами и их ангидридами, фенолформальдегидными смолами резольного и новолачного типа.

Отверждение эпоксидной смолы аминами:



Деструкция полимеров

Реакциями **деструкции** называются реакции, протекающие с разрывом связей основной молекулярной цепи и приводящие к понижению молекулярной массы полимера без изменения его химического состава.

Деструкция полимеров

4.1.

ТЕРМОДЕСТРУКЦИЯ

! Играет важную роль при определении возможности переработки полимера в изделие.

4.2. ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНАЯ ДЕСТРУКЦИЯ

Окисление – это реакция полимера с кислородом, при температурах когда термодеструкция пренебрежимо мала.

Условия протекания окисления (два случая):

1 случай: изготовление изделий

2 случай: повседневная эксплуатация изделий

Меняется внешний вид изделия: обесцвечивание, трещинообразование, потеря блеска и пожелтение

Деструкция полимеров

4.3.

ФОТОДЕСТРУКЦИЯ

4.4. МЕХАНО-ХИМИЧЕСКАЯ ДЕСТРУКЦИЯ

В процессе механической переработки полимеров или их смесей с наполнителем (вальцевание, измельчение, прессование, каландрование) возникают большие внутренние напряжения, которые могут привести к разрыву макромолекул.

4.5 РАДИАЦИОННАЯ ДЕСТРУКЦИЯ

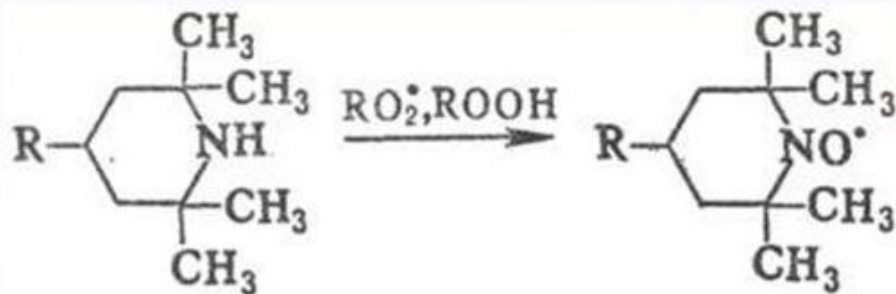
Радиационная деструкция (радиолиз) полимеров протекает под влиянием излучений высокой энергии (рентгеновские и γ -лучи, нейтроны, протоны, быстрые электроны, α -частицы и др.). Энергия

Деструкция полимеров

СТАБИЛИЗАТОРЫ ПОЛИМЕРОВ, вещества, которые вводят в состав полимеров для предотвращения их старения (деструкции). Наиболее важные стабилизаторы полимеров:

- **Антиоксиданты, или антиокислители** (ароматические амины, фенолы);
- **Антиозонанты** (производные фенилендиамина, воски);
- **Светостабилизаторы** (сажа, производные бензофенона), замедляющие старение полимеров при действии на них ультрафиолетового света;
- **Антирады** (ароматические углеводороды или амины), защищающие полимеры от разрушения под влиянием высокоэнергетических излучений.

Пример антиоксиданта – нитроксильные радикалы:



Тетраметилпиперидины

Регенерация нитроксильных радикалов

