

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)

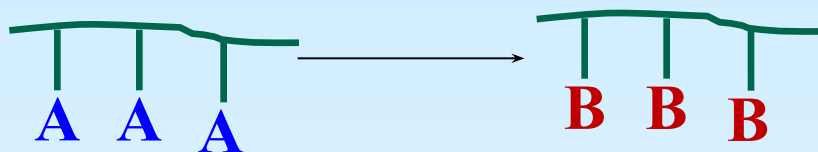
реакции, приводящие к увеличению степени полимеризации

**Сшивание
(Вулканизация)**

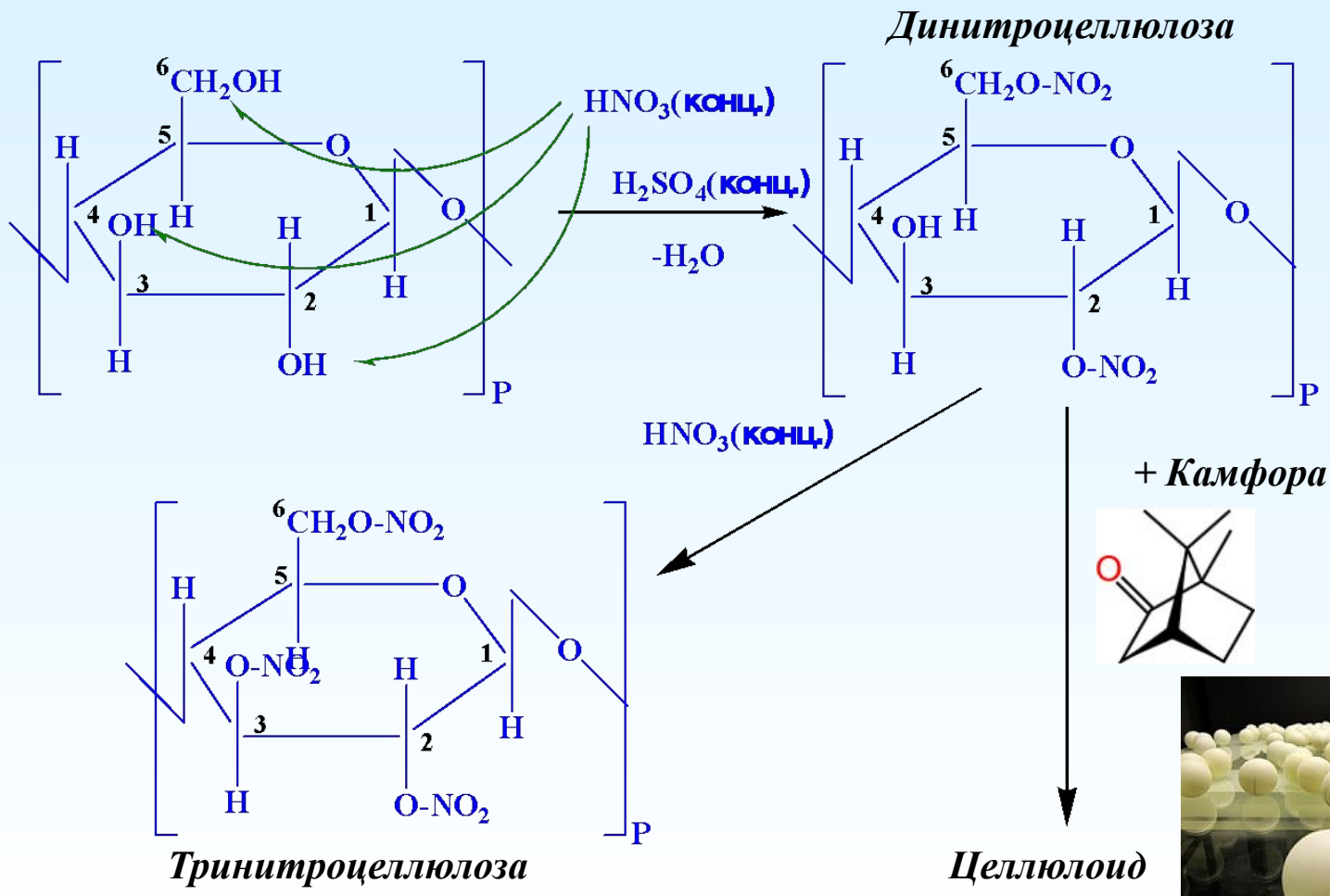
реакции, приводящие к уменьшению степени полимеризации

**Деполимеризация и
Деструкция**

Полимераналогичные превращения. Примеры.



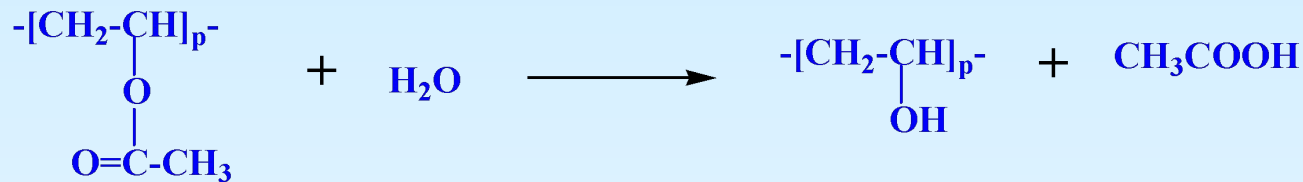
1. Изменение свойств уже существующих полимеров. Пример: модификация целлюлозы



Полимераналогичные превращения. Примеры.

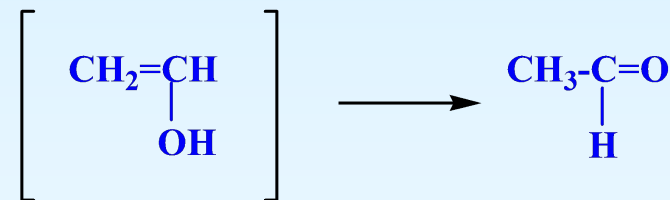
2. Получение полимеров, которые нельзя получить непосредственно из мономеров.

Пример: получение поливинилового спирта гидролизом поливинилацетата

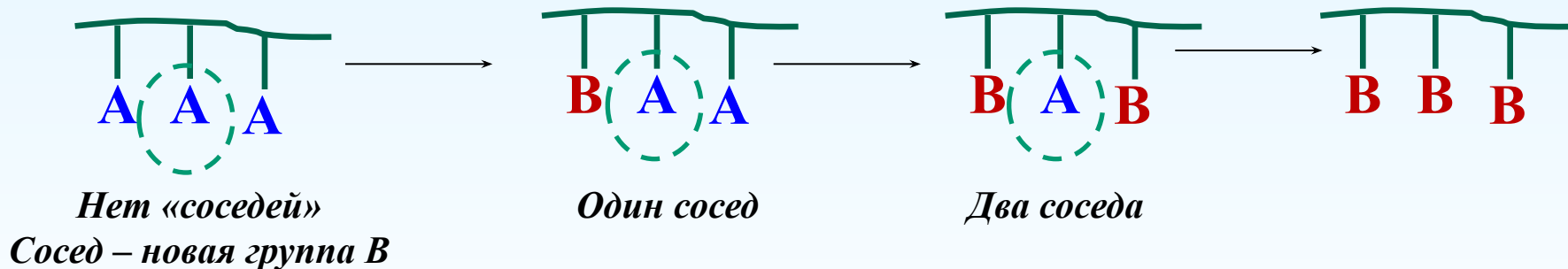


Поливинил ацетат

Поливиниловый спирт

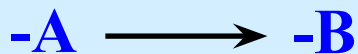


Виниловый спирт - неустойчив



Эффект соседа – изменение реакционной способности исходных групп А под влиянием появившихся «по соседству» новых групп В.

Полимераналогичные превращения. Эффект соседа.



Полимераналогичную реакцию можно считать псевдомономерной, так как концентрация второго компонента (например, воды при гидролизе) много больше концентрации полимерных групп, поэтому её можно считать постоянной и включить в кинетическую константу.

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_{AAA}[A]_{AAA} + k_{BAA}[A]_{BAA} + k_{BAB}[A]_{BAB}$$

1. Нет эффекта соседа. Реакционная способность групп $-A$ не зависит от их окружения.

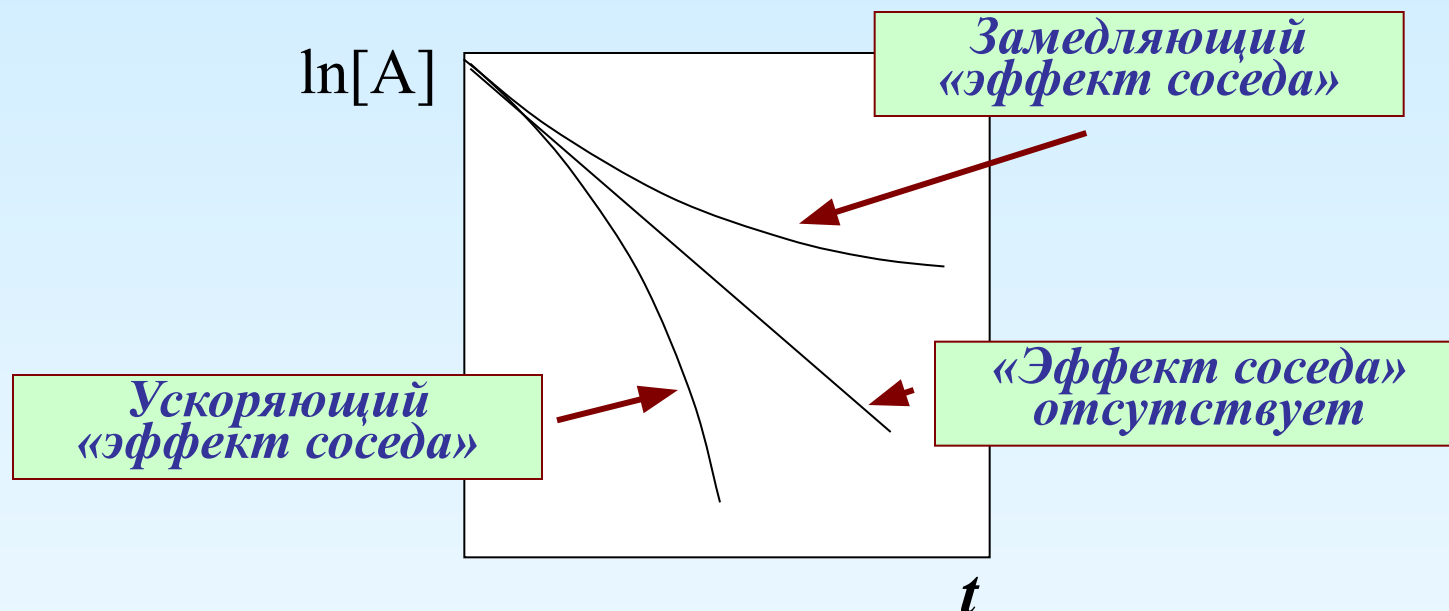
$$k_{AAA} = k_{BAA} = k_{BAB} = k \text{ и } [A]_{AAA} = [A]_{BAA} = [A]_{BAB} = [A];$$

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A] \Rightarrow -\frac{d[A]}{[A]} = k dt \Rightarrow \int_{[A]_0}^{[A]} -\frac{d[A]}{[A]} = \int_0^t k dt$$

$$[A] = [A]_0 e^{-kt} \Rightarrow \ln[A] = \ln[A]_0 - kt$$

Прямая в координатах $\ln[A] - t$.

Полимераналогичные превращения. Эффект соседа.



2. Ускоряющий эффект соседа. Появление соседних групп **-В** увеличивает скорость реакции превращения групп **-А** в **-В**.

$$k_{AAA} < k_{BAA} < k_{BAВ}$$

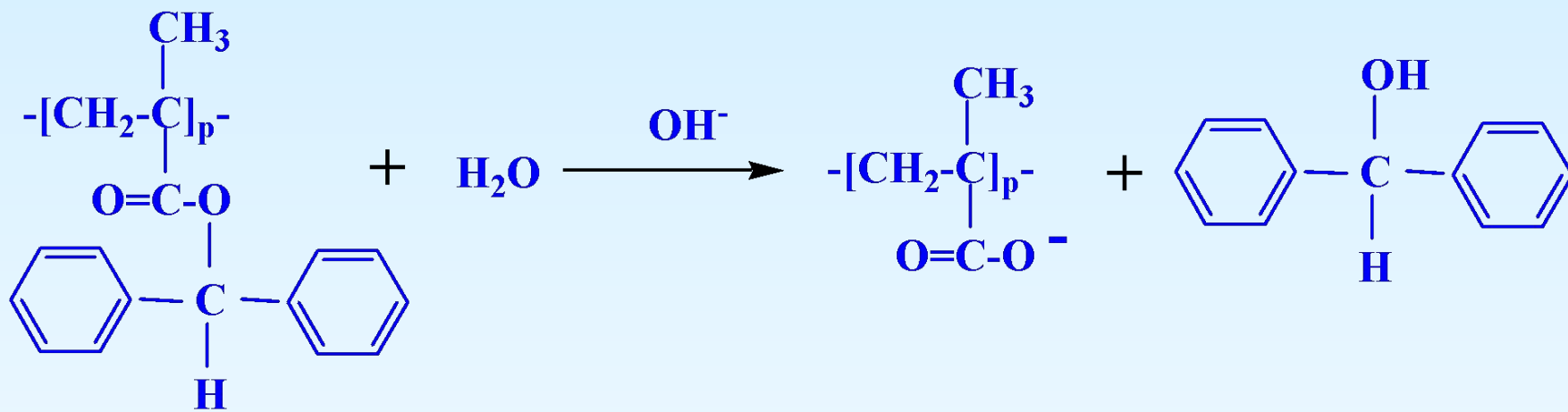
3. Замедляющий эффект соседа. Появление соседних групп **-В** замедляет скорость реакции превращения групп **-А** в **-В**.

$$k_{AAA} > k_{BAA} > k_{BAВ}$$

Полимераналогичные превращения. Нет эффект соседа. Пример.

«Эффект соседа» отсутствует, $k_{AAA} = k_{BAA} = k_{BAB}$

Пример: щелочной гидролиз полидифенилметилметакрилата



Наличие двух объёмных фенильных колец стерически исключает влияние соседней группы \Rightarrow эффект соседа отсутствует.

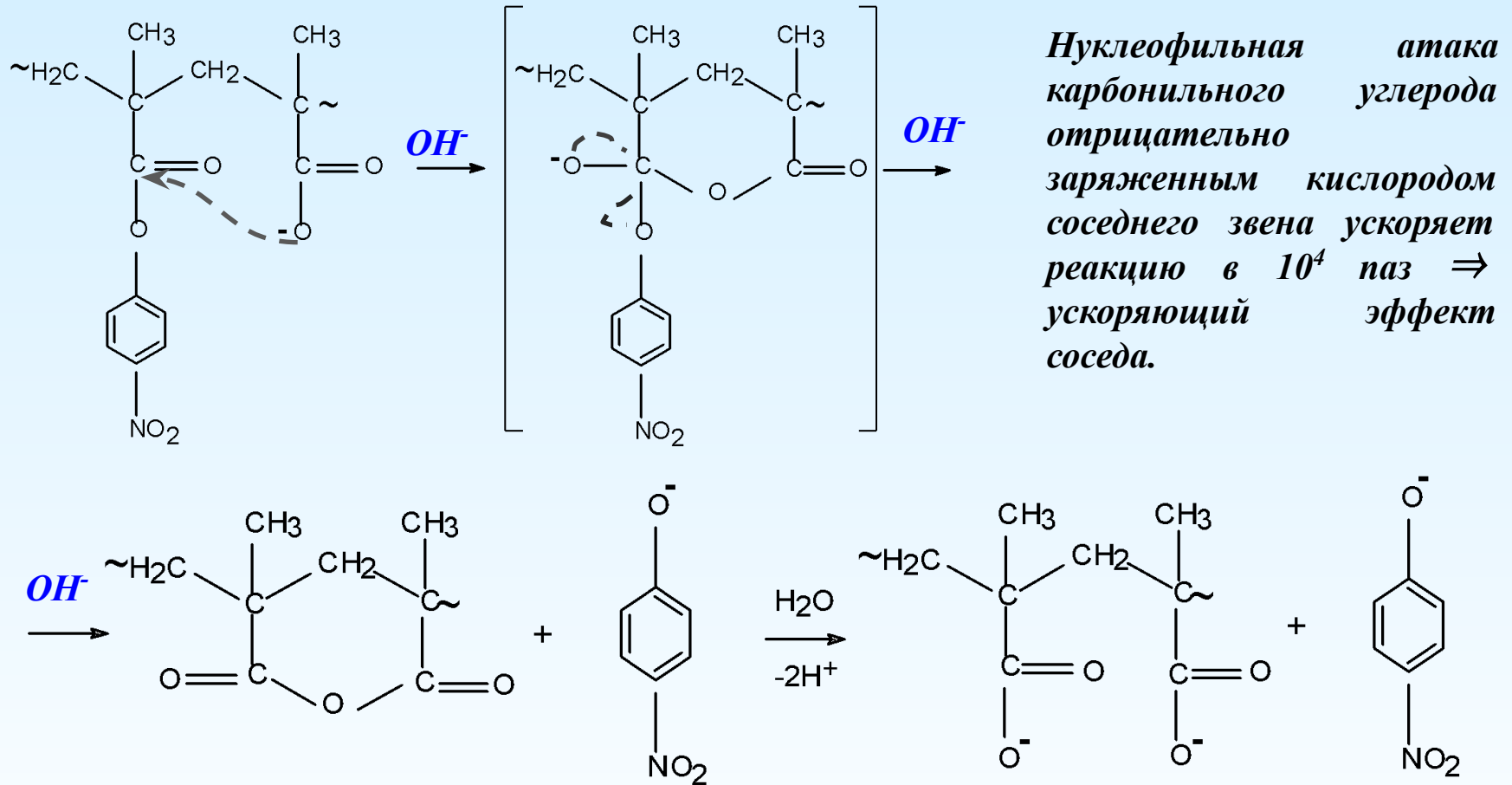
Распределение прореагировавших и непрореагировавших звеньев

Статистическое: **ABBAABAABB**

Полимераналогичные превращения. Ускоряющий эффект соседа. Пример.

«Ускоряющий эффект соседа», $k_{AAA} < k_{BAA} < k_{BAB}$

Пример: щелочной гидролиз поли-пара-нитрофенилметакрилата



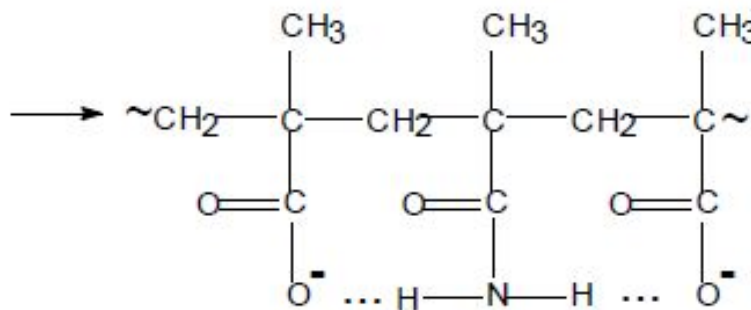
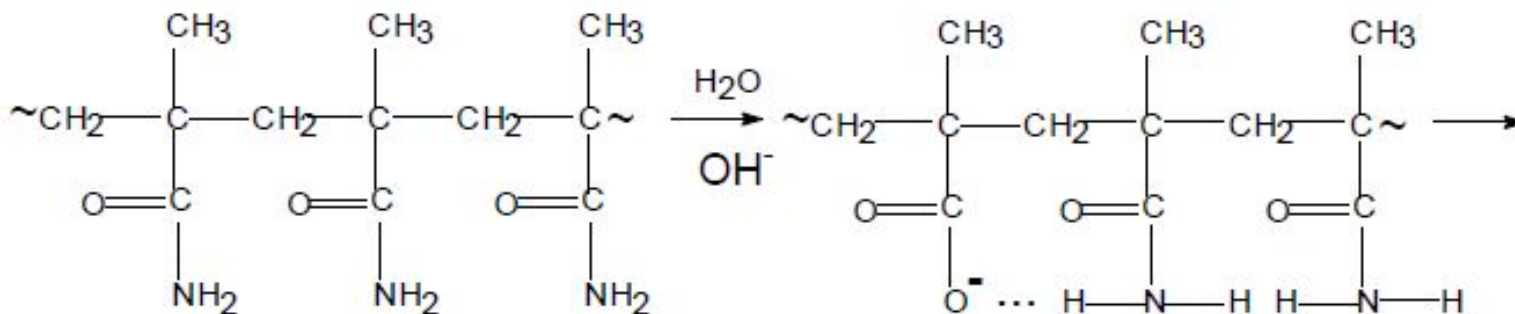
Распределение прореагировавших и непрореагировавших звеньев

Блочное: AAAAAAAAAABBBBBBBB

Полимераналогичные превращения. Замедляющий эффект соседа. Пример.

«Замедляющий эффект соседа», $k_{AAA} > k_{BAA} > k_{BAB}$

Пример: щелочной гидролиз полиакриламида



Образование водородных связей между $-\text{NH}_2$ и $-\text{O}^-$ резко замедляет реакцию гидролиза \Rightarrow замедляющий эффект соседа.

Распределение прореагировавших и непрореагировавших звеньев

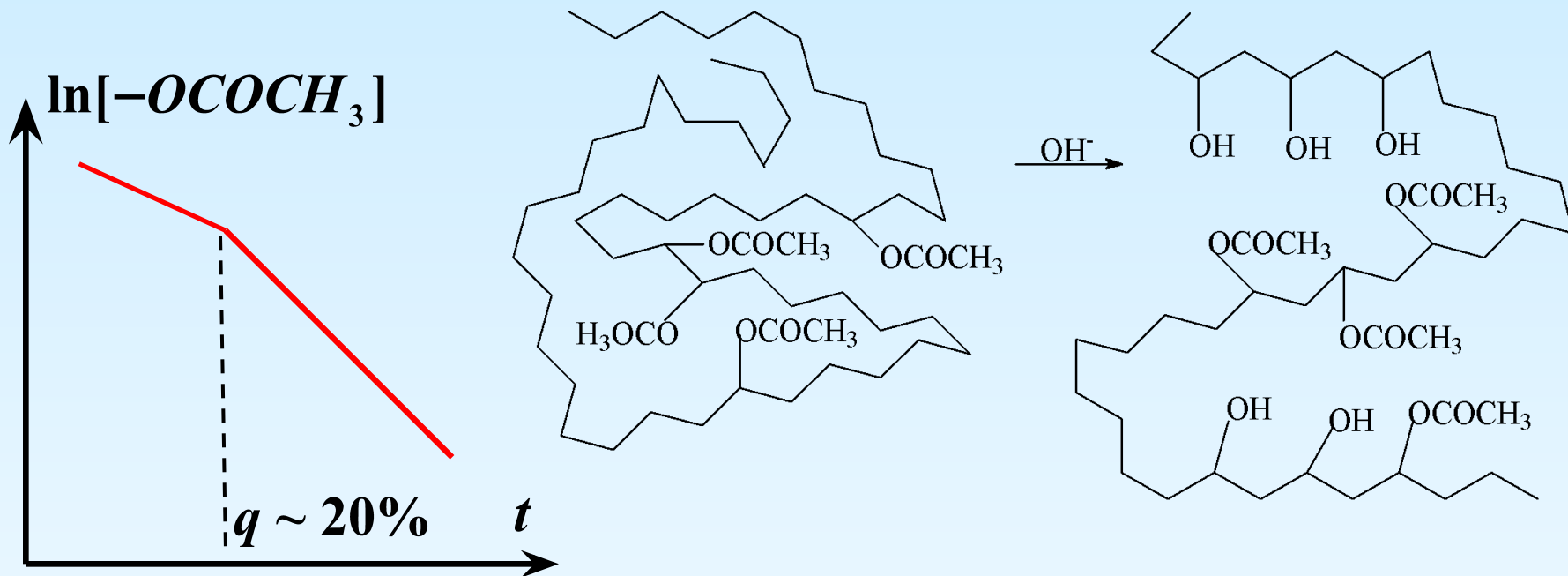
Чередующееся: **ABABABABABABABAB**

Полимераналогичные превращения. Другие полимерные эффекты

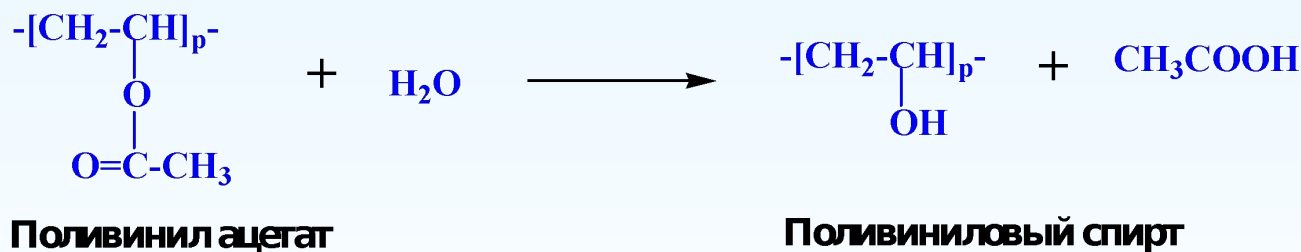
На скорость полимераналогичных превращений могут оказывать другие полимерные эффекты:

- Конформационный эффект (гидролиз поливинилацетата, ферментативный катализ);
- Конфигурационный эффект (различие в реакционной способности изо- и синдио- изомеров);
- Надмолекулярный эффект (гидратированная и негидратированная целлюлоза), аморфные и кристаллические области полимеров и др.
- Другие (концентрационный, электростатический)

Конформационный эффект. Щелочной гидролиз поливинилацетата



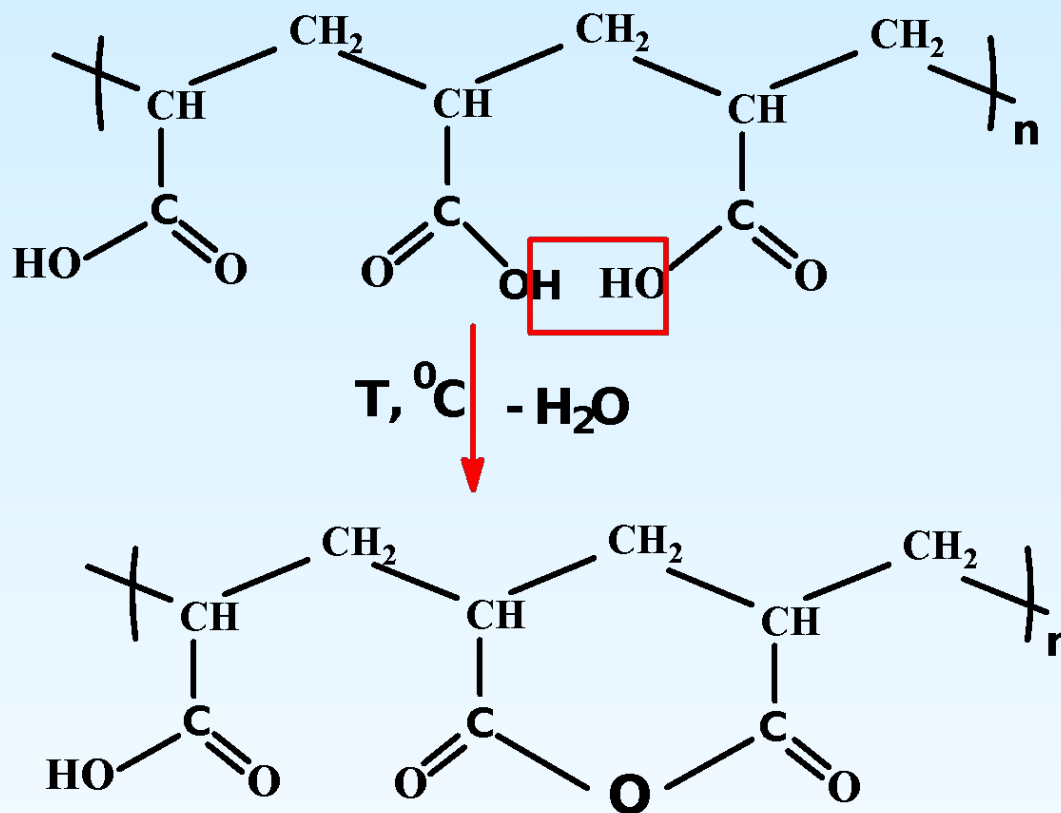
Растворитель – вода - ацетон



Изменяется качество растворителя \Rightarrow изменяется конформация макромолекул

Конфигурационный эффект

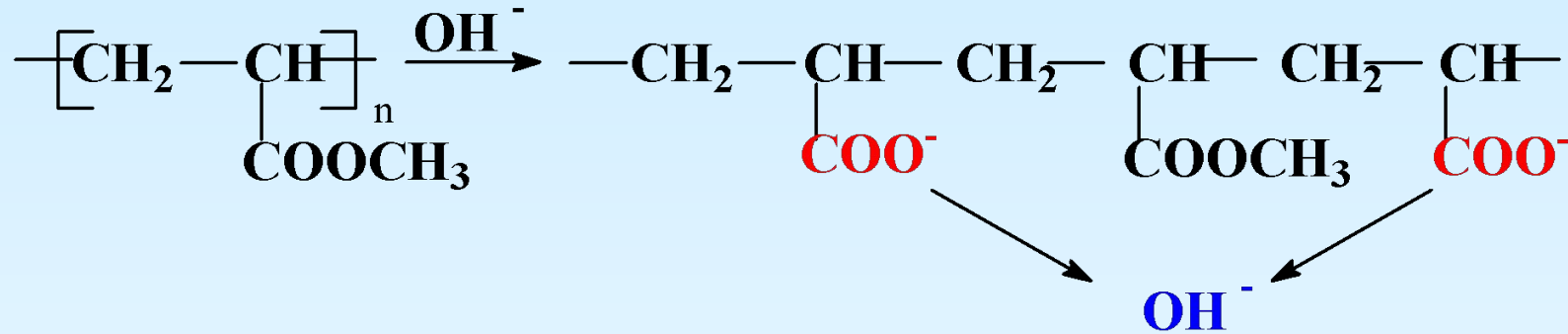
Пиролиз полиметакриловой кислоты



изо-тактическая ?
синдио-тактическая
атактическая

Электростатический эффект

Щелочной гидролиз полиакрилатов /NaOH, H₂O+ацетон



изо-тактический
синдио-тактический ?
атактический

концентрация **OH⁻** ?

конфигурационный эффект + электростатический эффект

Надмолекулярный эффект

□ **Хлорирование полиэтилена в твердой фазе**

Скорость реакции в аморфных участках выше, чем в кристаллических

□ **Окисление полипропилена**

Скорость уменьшается при предварительной ориентации полимера

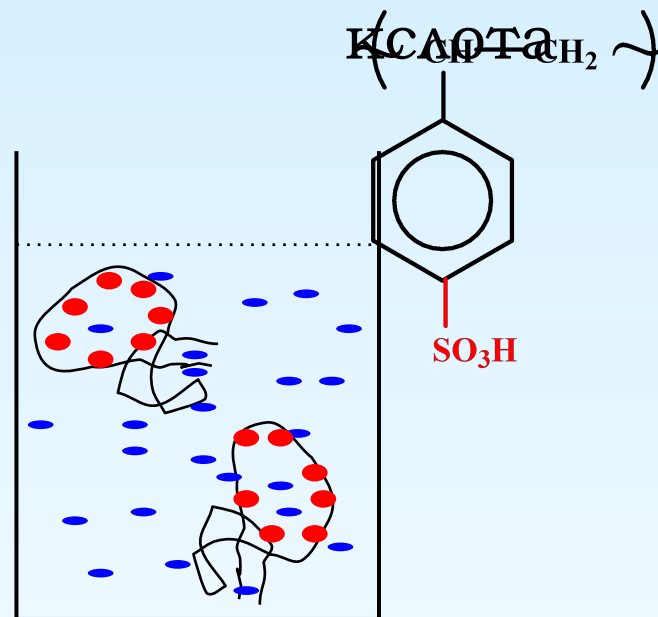
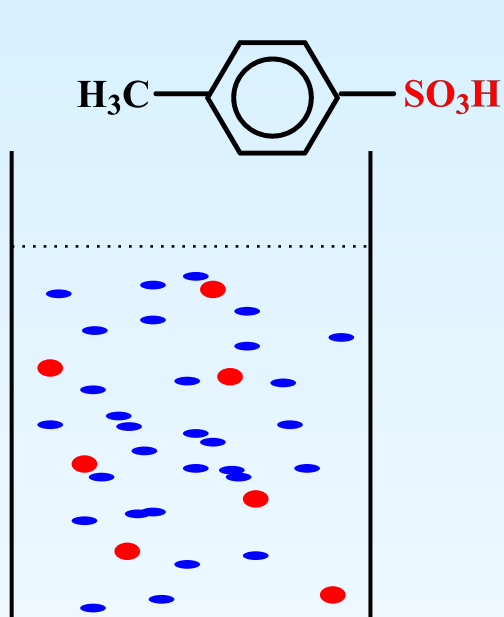
Результатом надмолекулярного эффекта является **композиционная неоднородность** продуктов полимераналогичных превращений

Концентрационный эффект

кислотный гидролиз в присутствии полистиролсульфокислоты

● сложный эфир
● п-толуолсульфокислота

● сложный эфир
● полистиролсульфо



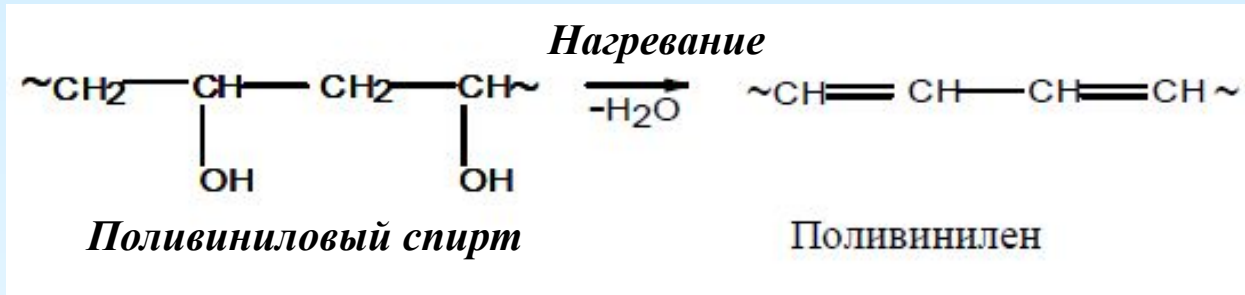
молекулы катализатора и молекулы субстрата равномерно распределены по реакционному объему

за счет концентрирования кислотных групп в клубках полистиролсульфокислоты достигается более эффективный катализ

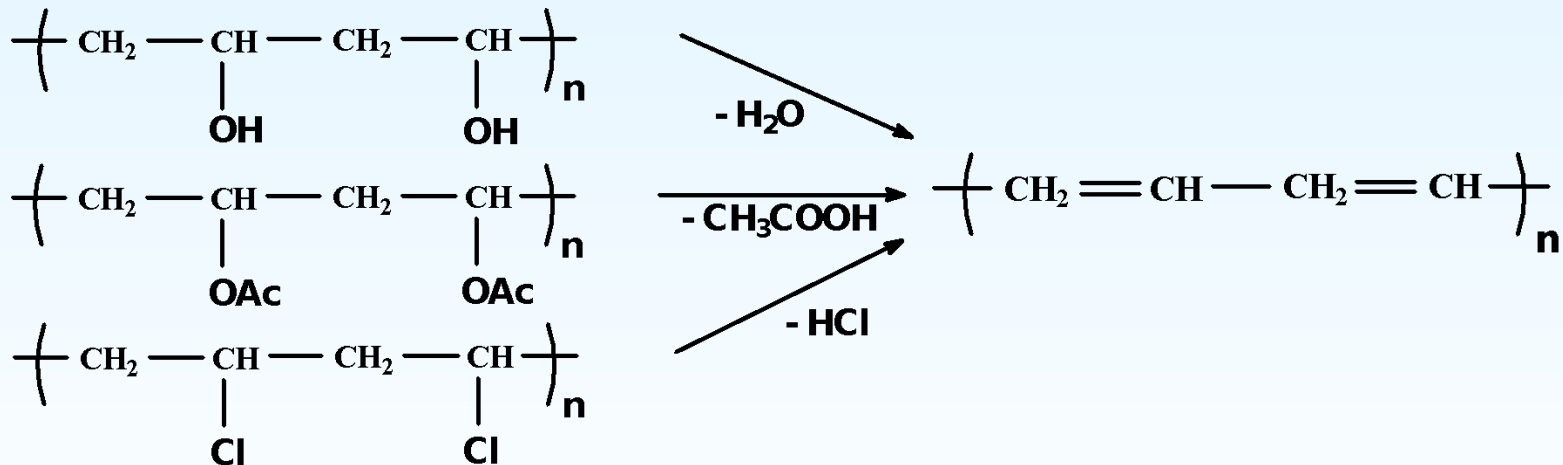
Внутримолекулярные реакции. Примеры.

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

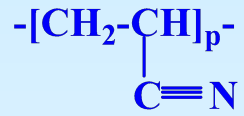
Пример 1: пиролиз поливинилового спирта



2. Синтез полиацетилена (поливинилена)

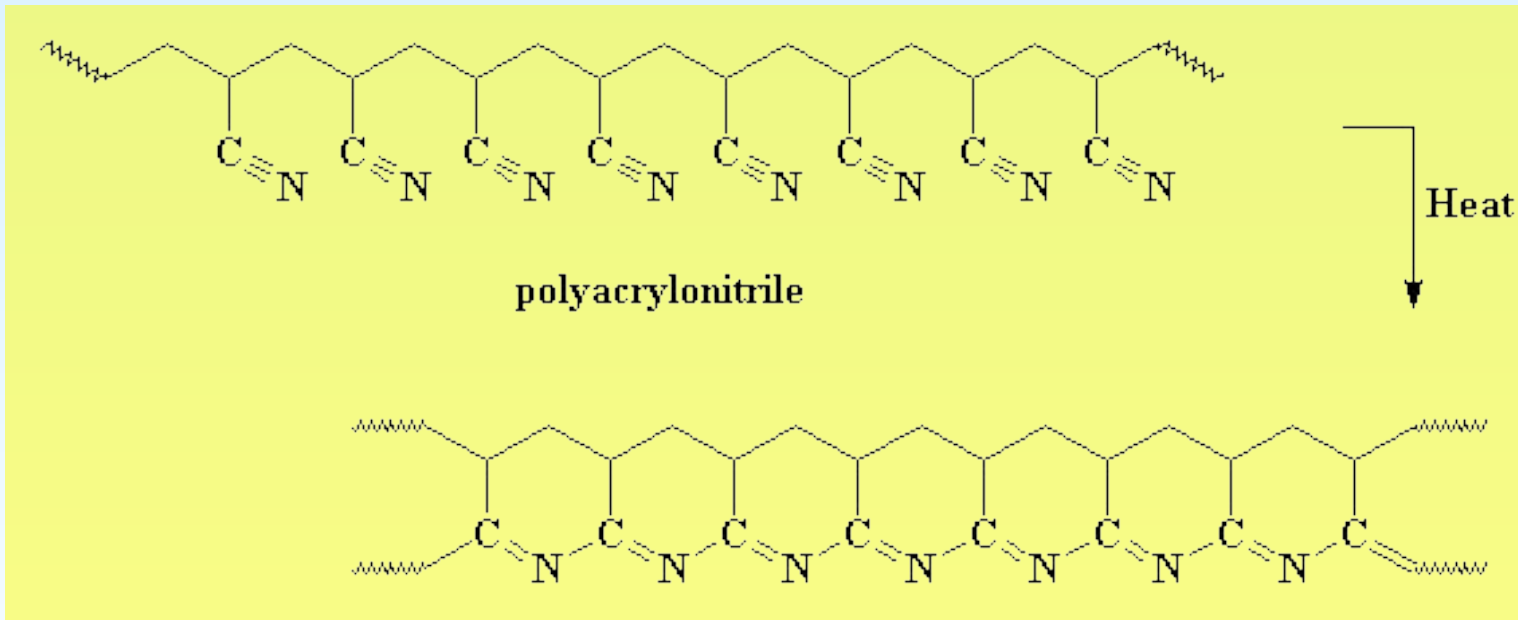


Пример 2: пиролиз полиакрилонитрила

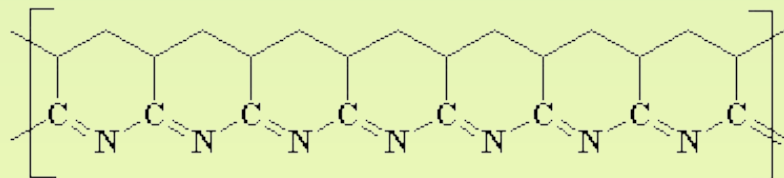


Полиакрилонитрил

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

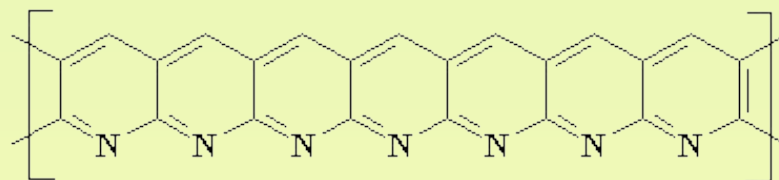


Пиролиз полиакрилонитрила..



Heat, this time
to 700 °C

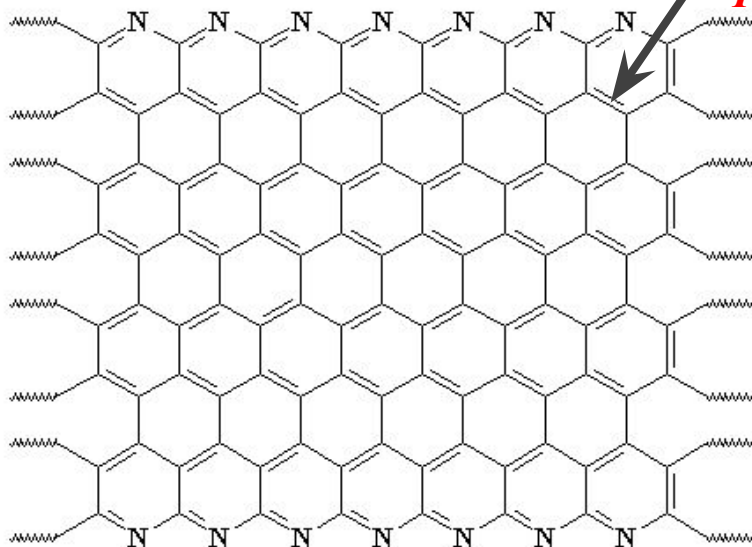
$T = 600-700^{\circ}\text{C}$



+ H_2

+ H_2 gas

$T = 600-1300^{\circ}\text{C}$

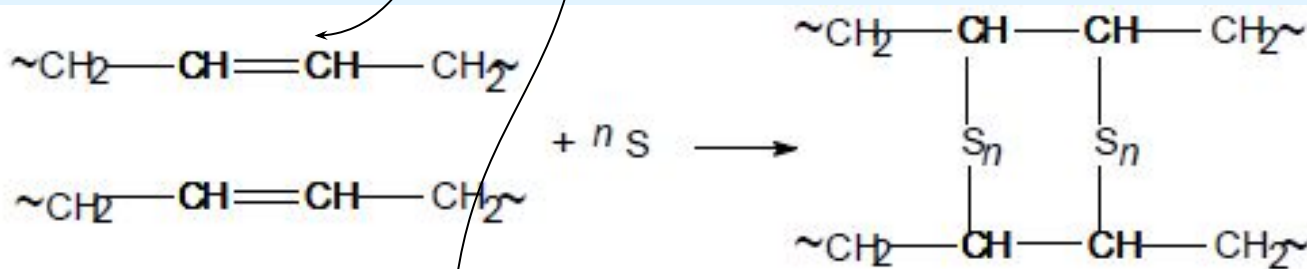
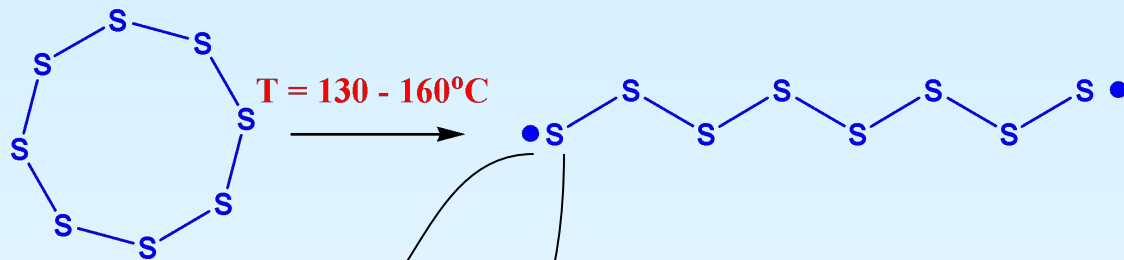


+ $\text{H}_2 + \text{N}_2$

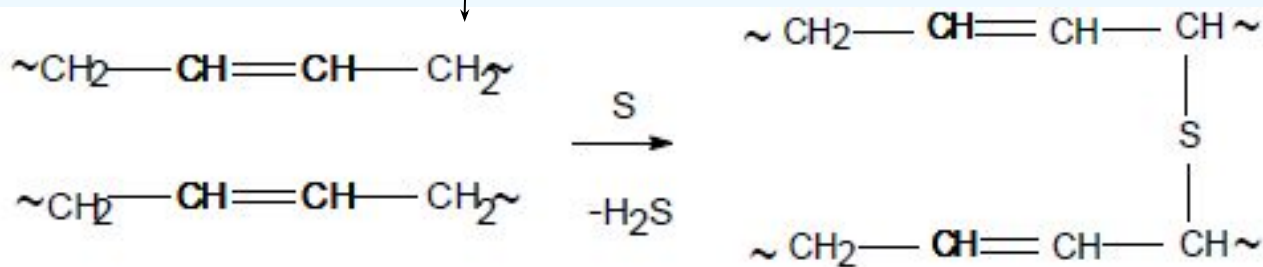
Углеродное (графитовое) волокно. По прочности превосходит сталь, и гораздо легче по весу (последняя стадия уже не является внутримолекулярной реакцией).

Реакции сшивания (вулканизации). Примеры

Пример 1: вулканизация полибутадиенового каучука серой (нагревание каучука с серой при температуре 130 – 160°C. Реакция протекает через образование свободных радикалов).



Атака по двойной связи.

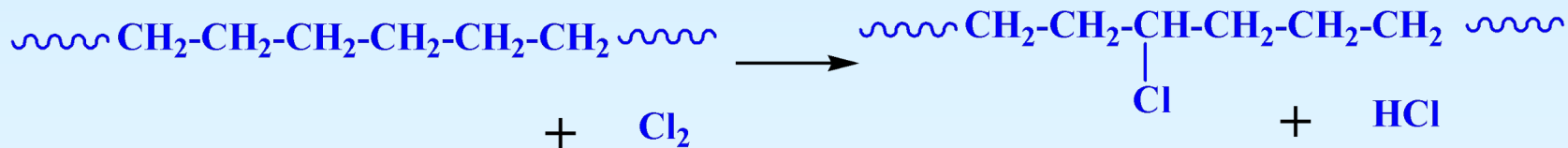


Атака аллильного углерода.

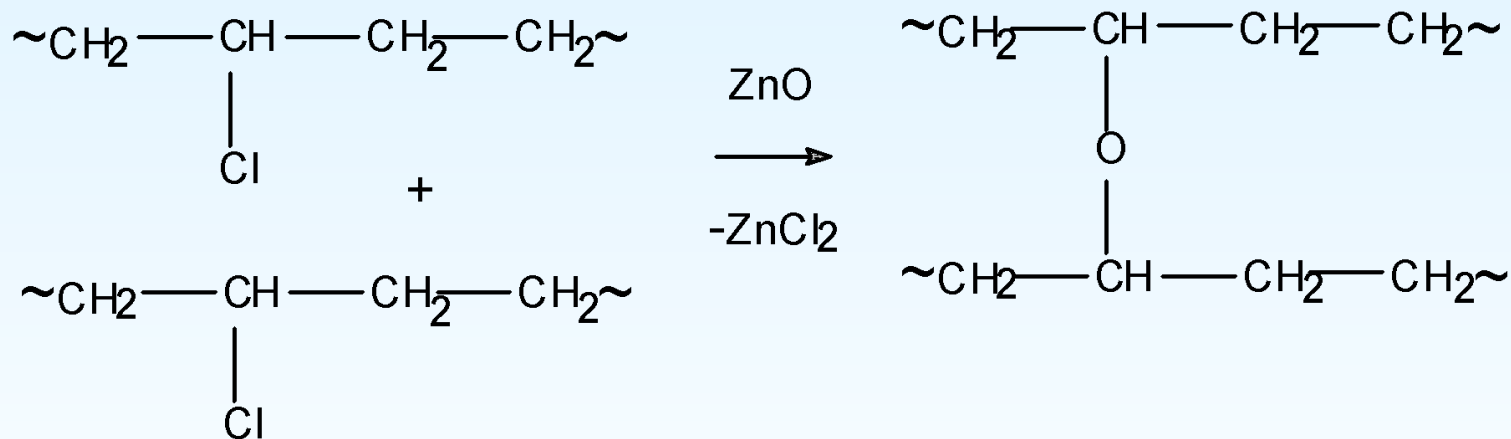
Реакции сшивания (вулканизации). Примеры

Пример 2: Вулканизация полиэтилена – получение сшитого полиэтиленового каучука.

1. Получение частично хлорированного полиэтилена (полимераналогичная реакция).

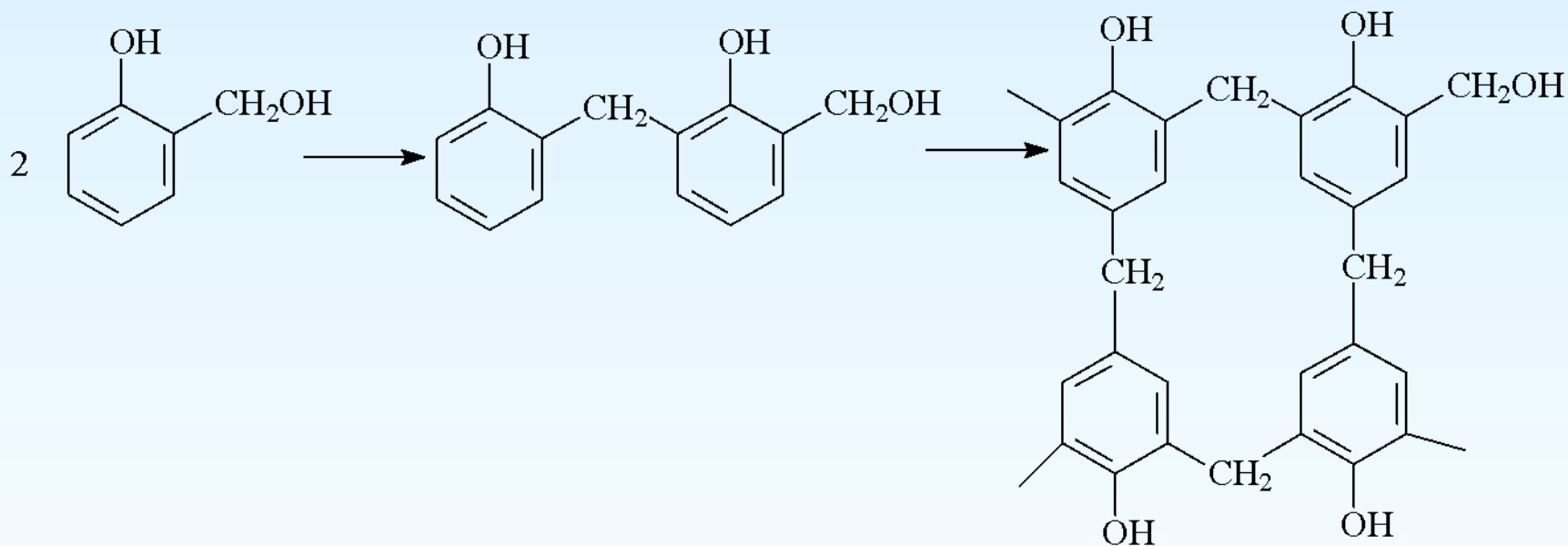
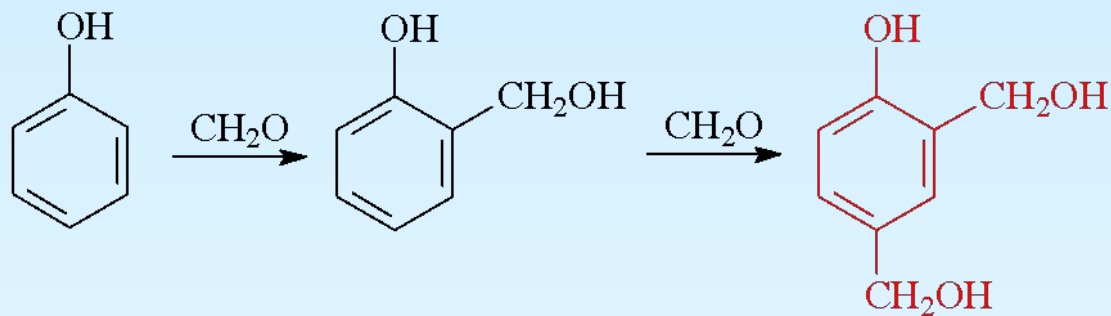


2. Вулканизация частично хлорированного полиэтилена.



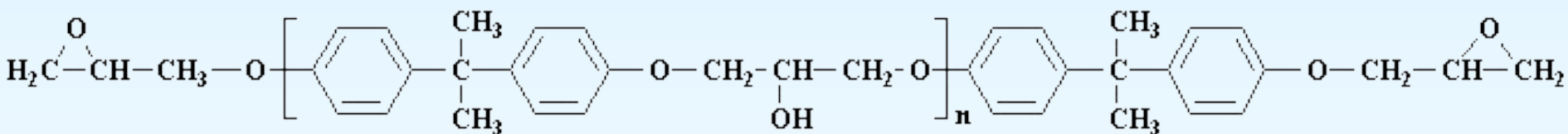
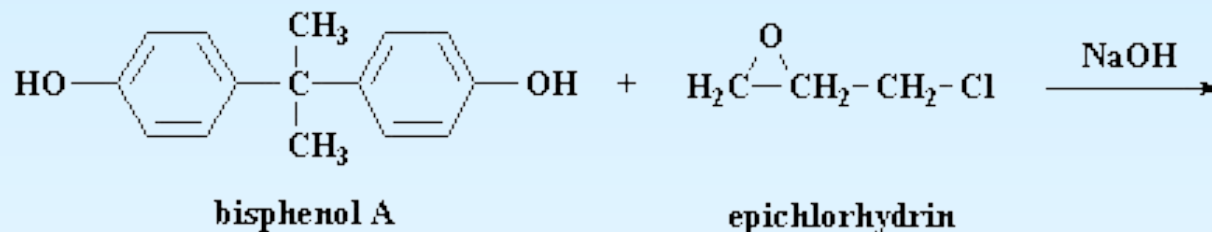
В результате вулканизации все линейные макромолекулы соединяются в одну гигантскую трёхмерную макромолекулу – полимерную сетку.

Реакции отверждения смол . Пример 1: отверждение фенолформальдегидных смол



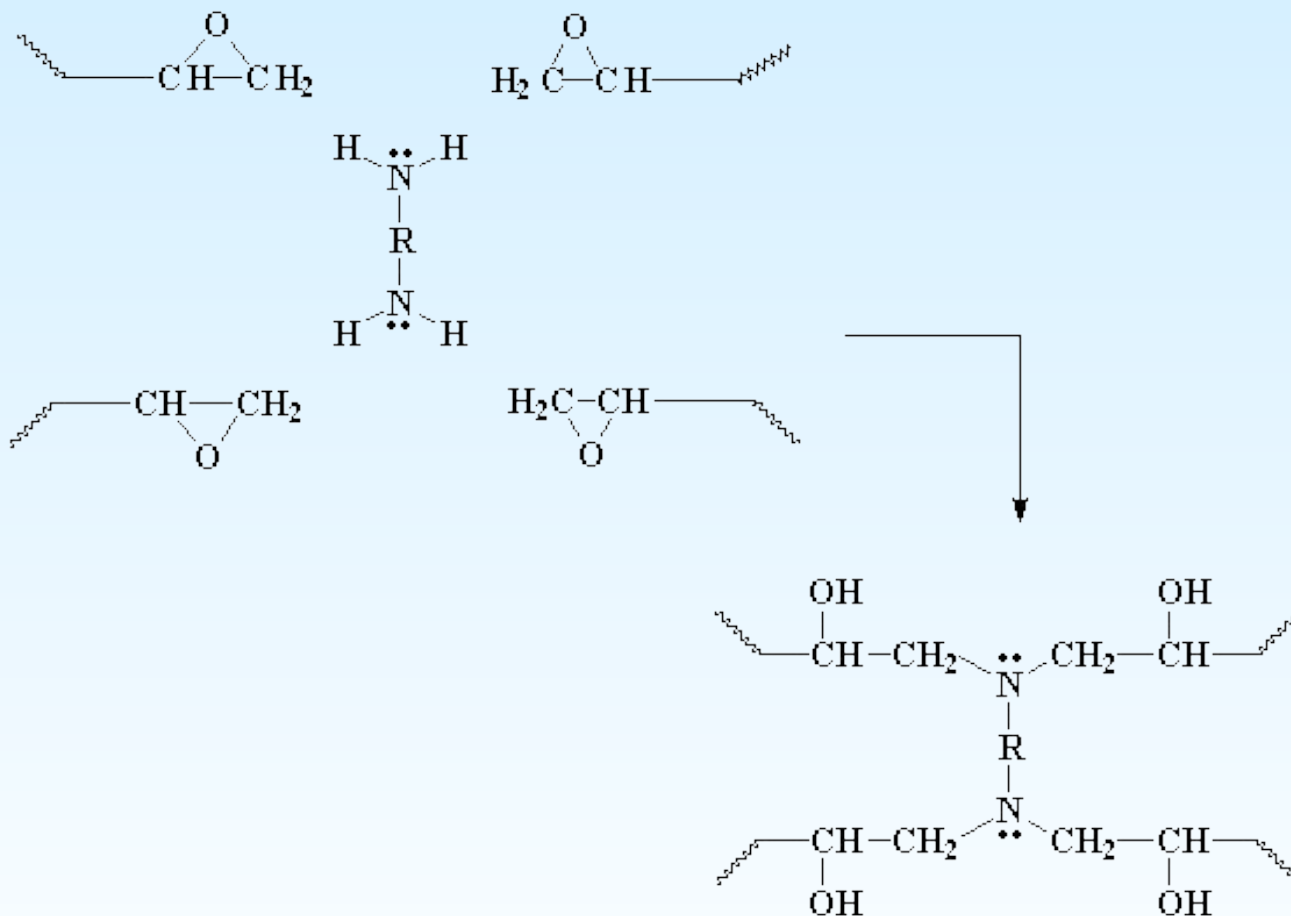
Реакции отверждения смол . Пример 2: отверждение эпоксидных смол

Стадия первая: синтез форполимера – поликонденсация бисфенола А в избытке эпихлоргидрина (получение низкомолекулярного диэпоксиджа со степенью полимеризации 1 – 25).

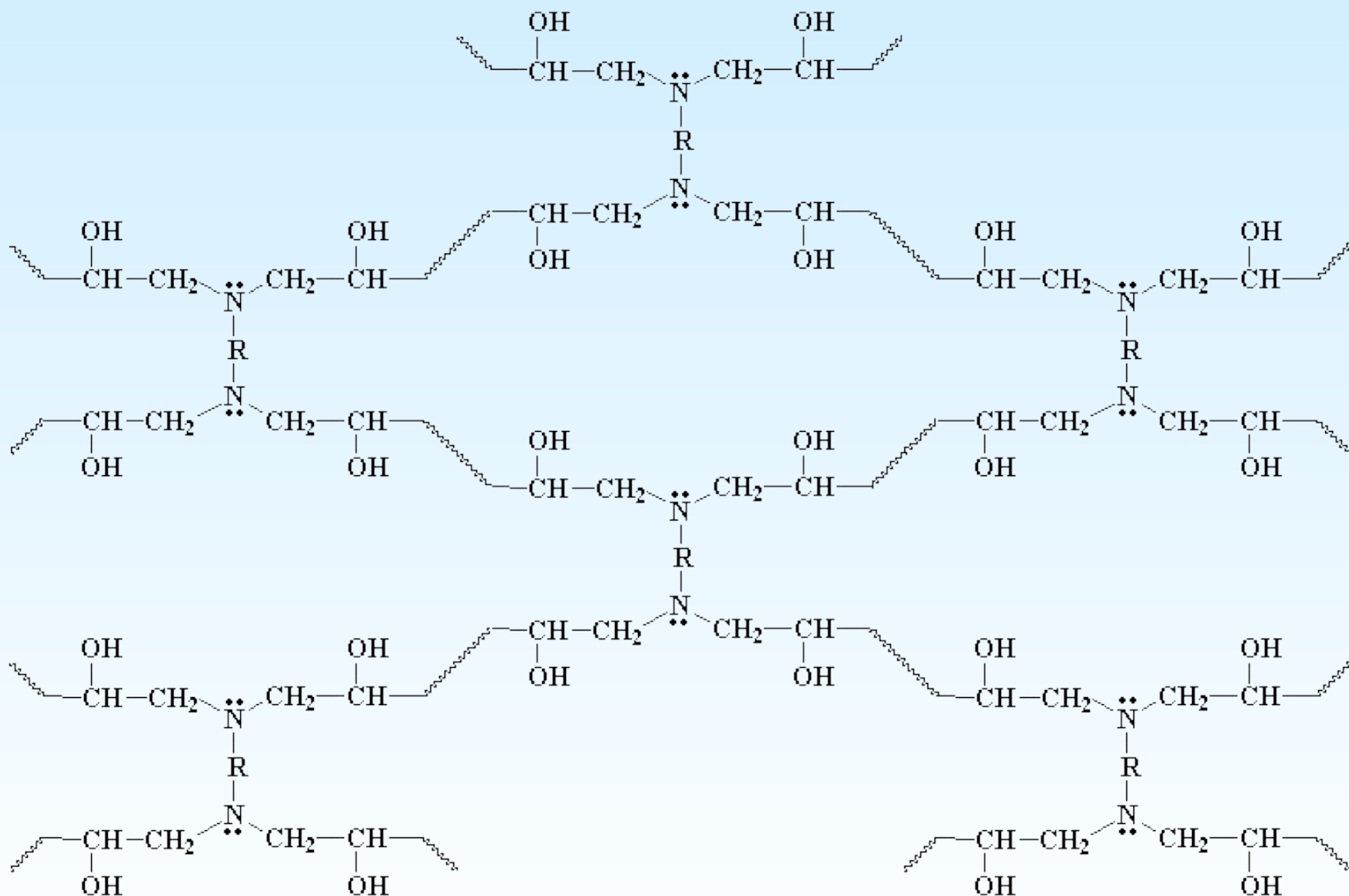


Реакции отверждения смол . Пример 2: отверждение эпоксидных смол

Стадия вторая: сшивание молекул форполимера диаминами.



Реакции отверждения смол . Пример 2: отверждение эпоксидных смол

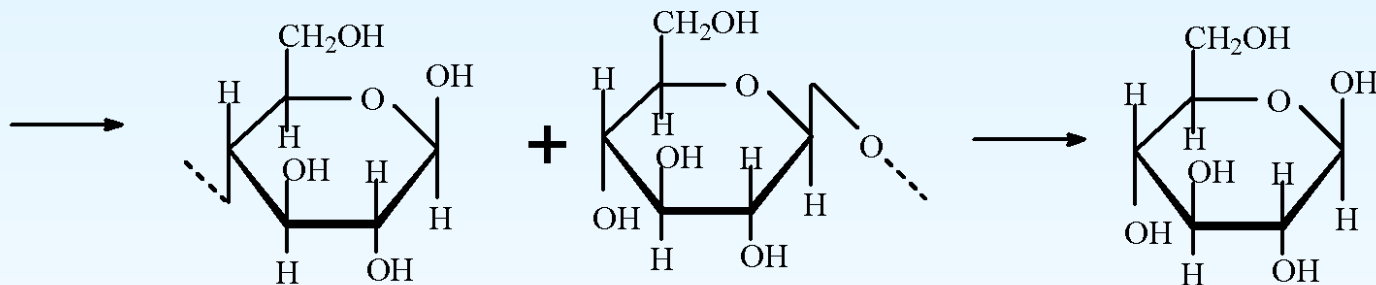
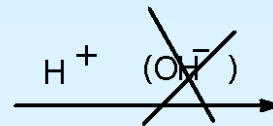
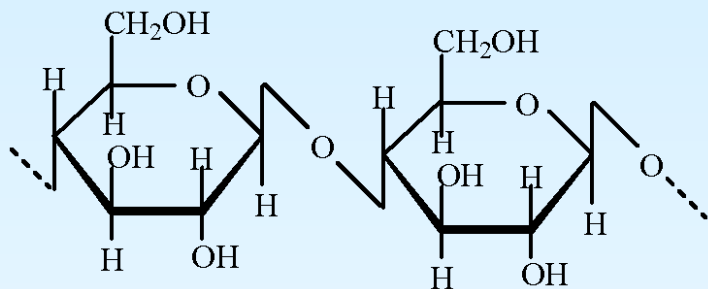
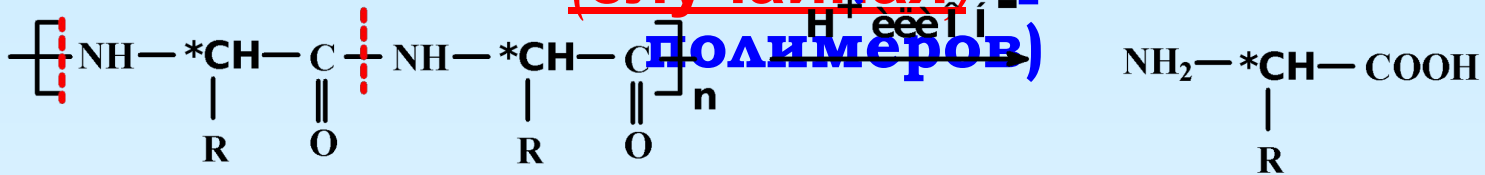


ДЕСТРУКЦИЯ

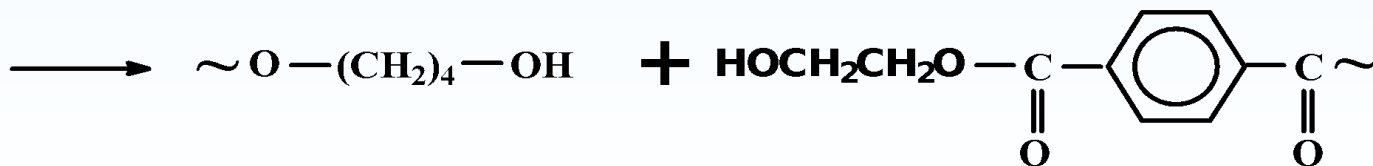
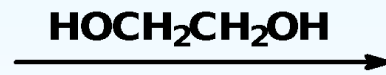
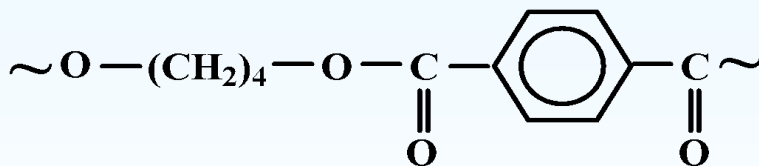
ХИМИЧЕСКАЯ (гетероцепных

~~элютаиная~~)

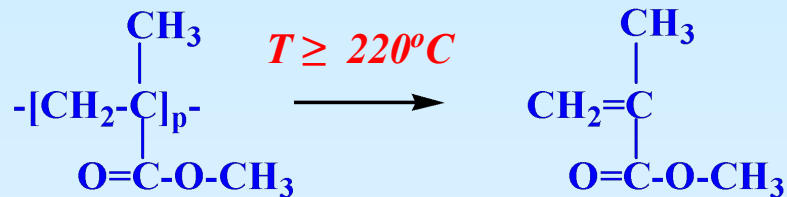
полимеров)



ãëpêî çà



Реакции деполимеризации. На примере полиметилметакрилата.

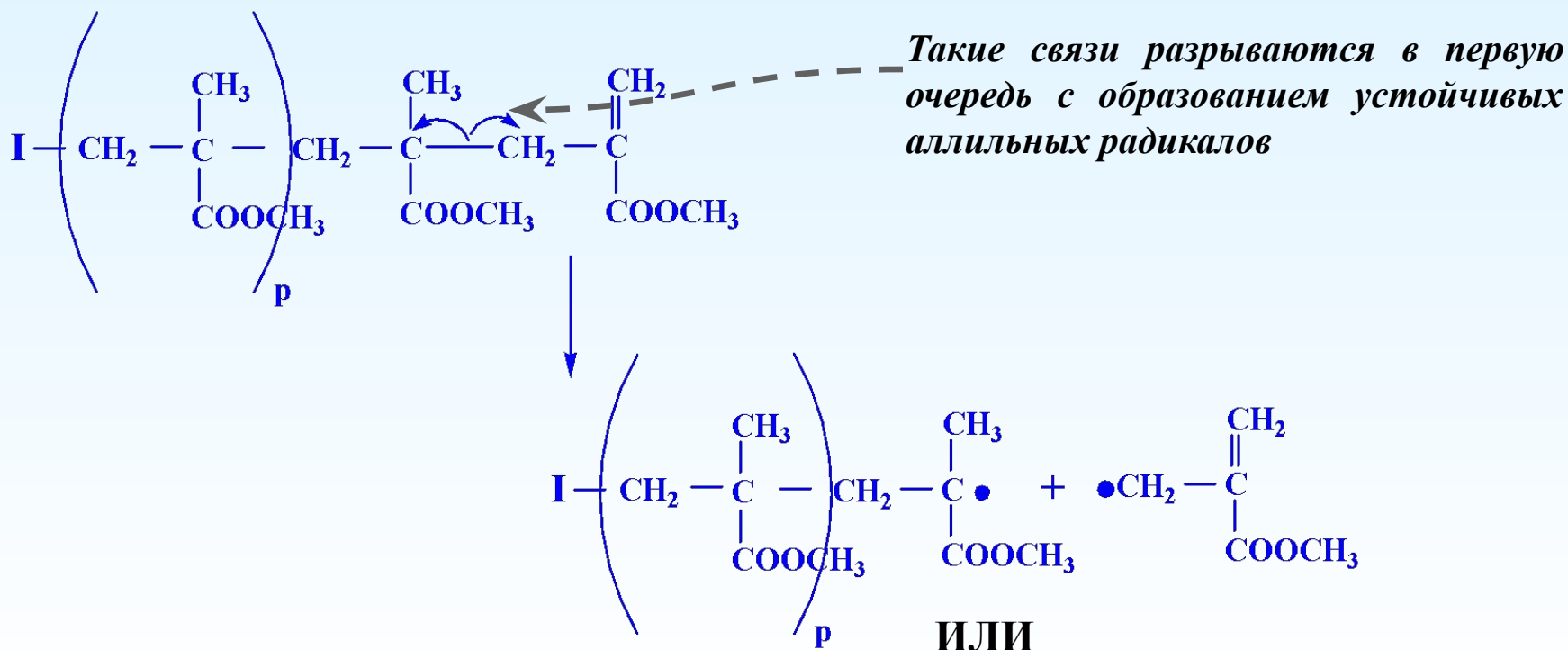


Полиметилметакрилат

Метилметакрилат

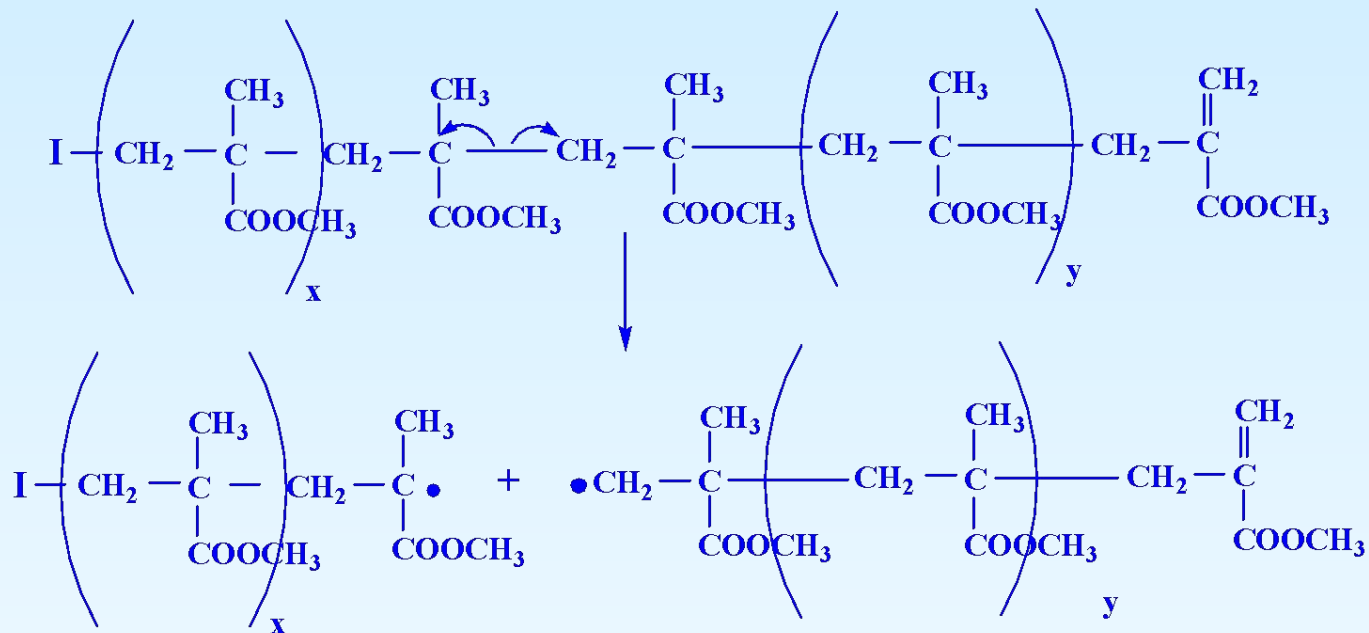
Механизм реакции деполимеризации (цепной, свободнорадикальный)

I. Иницирование (образование свободных радикалов):

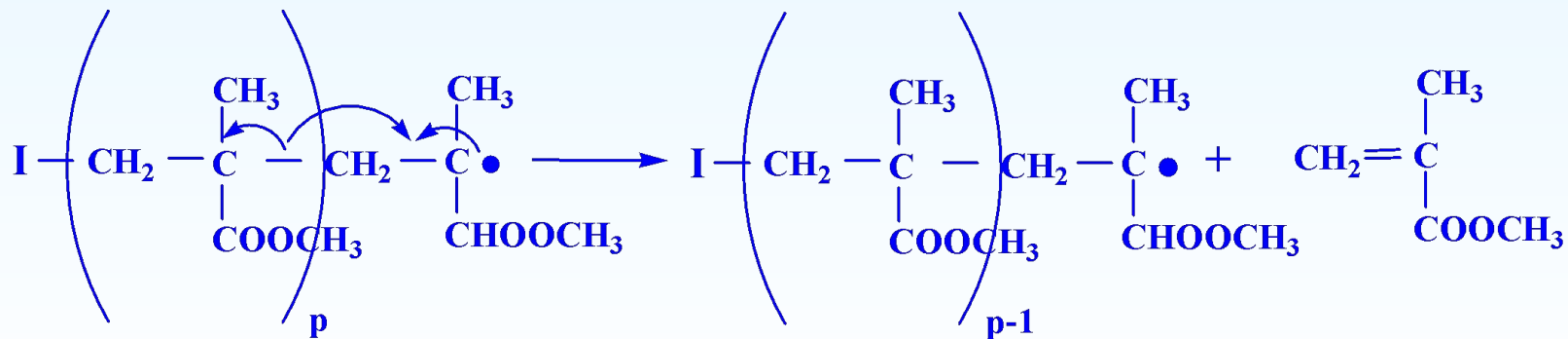


Деполимеризация полиметилметакрилата: механизм.

I. Иницирование (образование свободных радикалов):

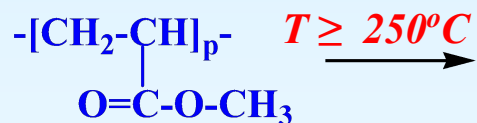
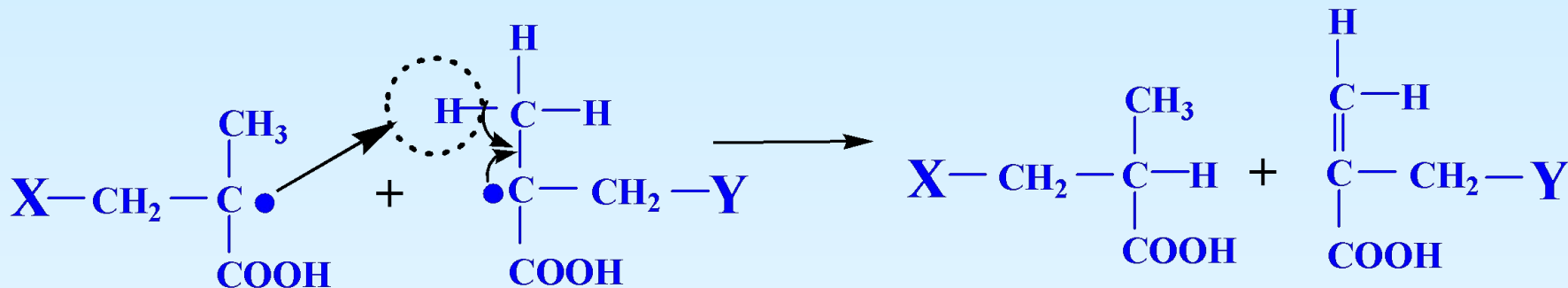


II. Развитие цепи (собственно деполимеризация):



Деполимеризация полиметилметакрилата: механизм.

II. Обрыв цепи (гибель свободных радикалов):

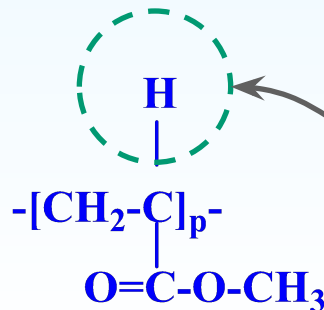


Олигомеры разной структуры и длины.
НЕТ МОНОМЕРОВ!

Полиметилакрилат

Почему не идет деполимеризация?

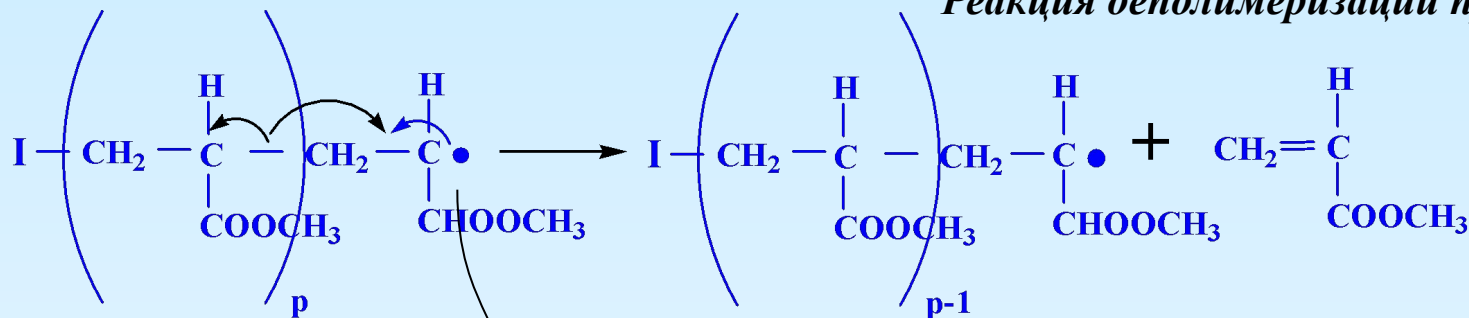
Ответ: из-за наличия атома водорода в α -положении при атоме углерода с заместителем. При отрыве этого водорода образуется устойчивый третичный радикал.



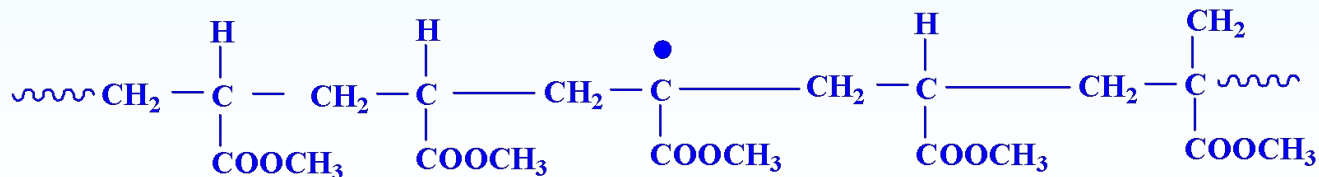
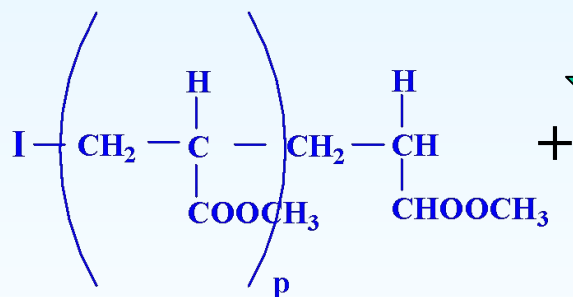
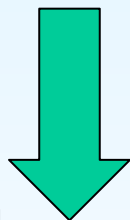
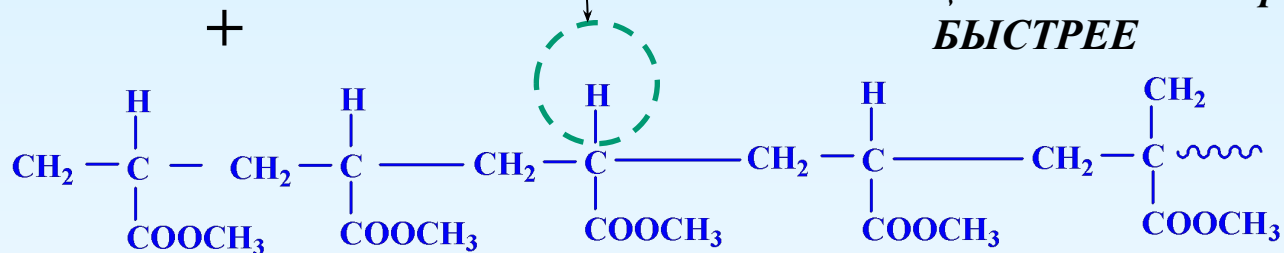
α -водород. Из-за него деполимеризация не идет.

Термическая деструкция полиметилакрилата: механизм.

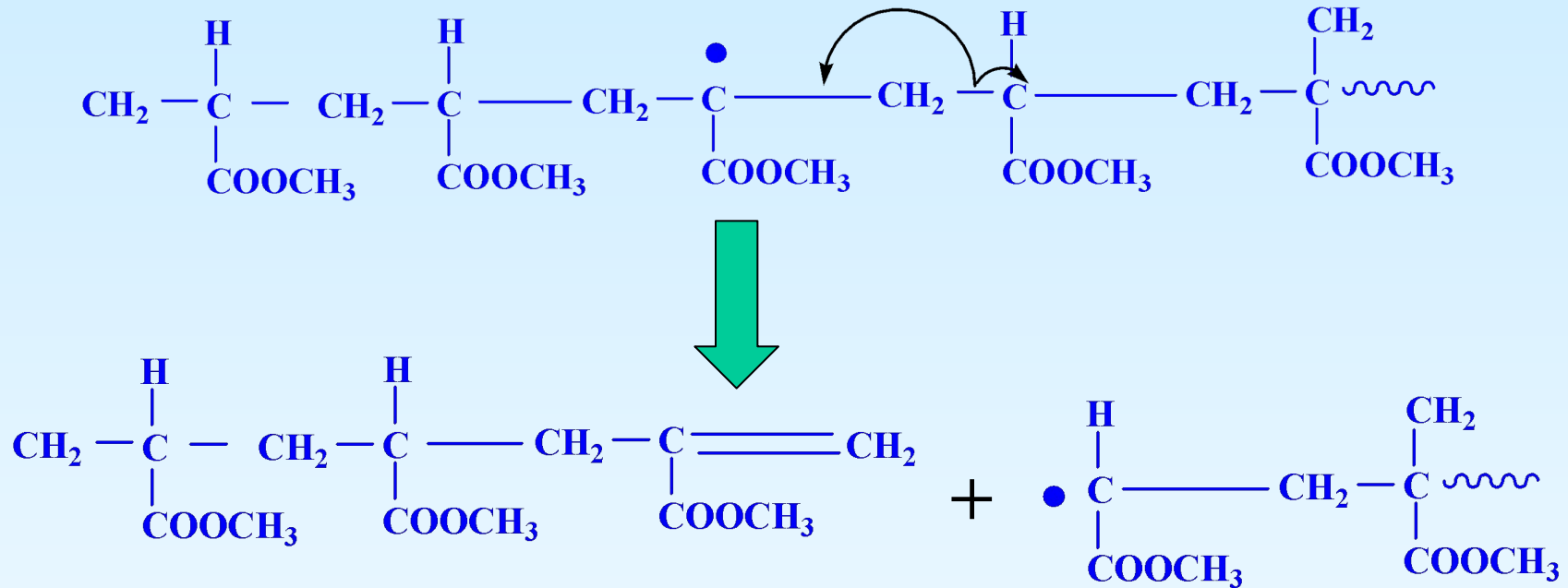
Реакция деполимеризации протекает



Но конкурирующая реакция передачи цепи на полимер протекает МНОГО БЫСТРЕЕ



Термическая деструкция полиметилакрилата: механизм.



Произошла реакция деструкции: цепь расщепилась на два более коротких фрагмента, но не образовалось мономера. Конечным продуктом реакции является смесь олигомеров разной длины и структуры.

Условия успешной деполимеризации:

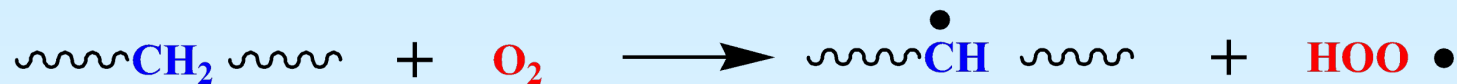
- Температура реакции выше верхней предельной температуры полимеризации (термодинамическое условие);
- Наличие четвертичного углеродного атома в цепи (кинетическое условие).

Термолиз различных полимеров и выход мономера

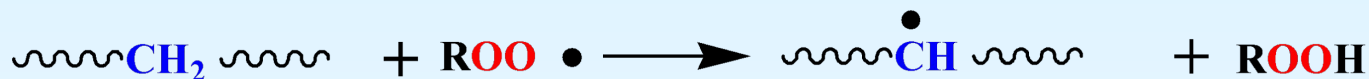
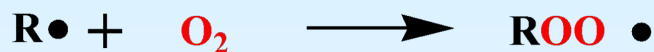
Название полимера	Выход продуктов термического разложения
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -[\text{CH}_2-\text{C}]_p- \\ \\ \text{O}=\text{C}-\text{O}-\text{CH}_3 \end{array}$ Полиметилметакрилат	Мономер > 90%
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -[\text{CH}_2-\text{CH}]_p- \\ \\ \text{O}=\text{C}-\text{O}-\text{CH}_3 \end{array}$ Полиметилакрилат	Мономер ~ 1%, олигомеры
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -[\text{CH}_2-\text{C}]_p- \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ Поли- α -метилстирол	Мономер > 90 %
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ -[\text{CH}_2-\text{CH}]_p- \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ Полистирол	Мономер ~ 45%
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -[\text{CH}_2-\text{C}]_p- \\ \\ \text{C}\equiv\text{N} \end{array}$ Полиметакрилонитрил	Мономер ~ 85%
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -[\text{CH}_2-\text{CH}]_p- \\ \\ \text{C}\equiv\text{N} \end{array}$ Полиакрилонитрил	Мономер ~ 1%, олигомеры
$-\text{CF}_2-\text{CF}_2-)_p-$ Политетрафторэтилен	Мономер ~ 90%
$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_p-$ Полиэтилен	Мономер < 1%, олигомеры

Термоокислительная деструкция полимеров

I. Зарождение кинетической цепи:

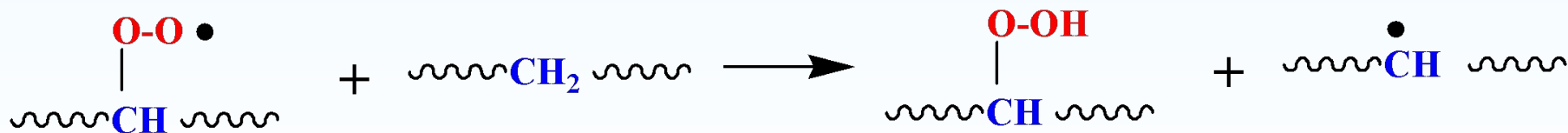
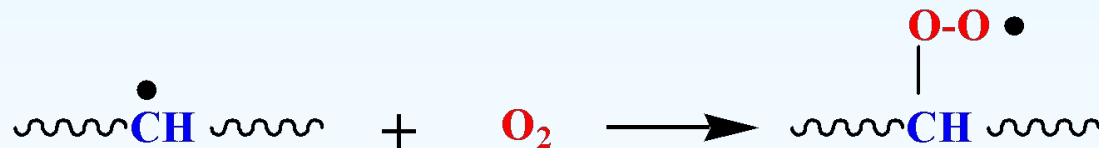


Самозарождение цепи – при обычных температурах протекает крайне медленно



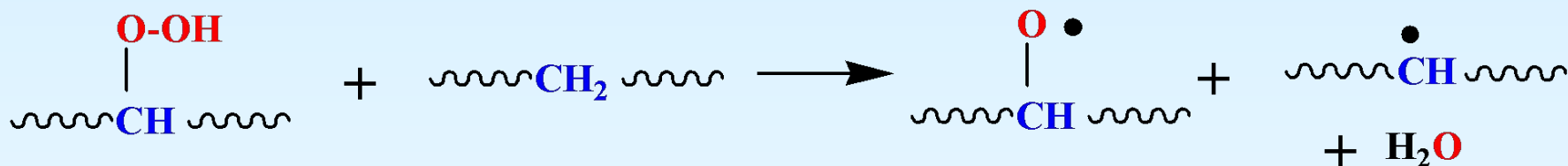
R· - радикалы, образовавшиеся из примесей (остатки инициатора, металлы переменной валентности, легко окисляющиеся вещества и др.)

II. Развитие цепи:

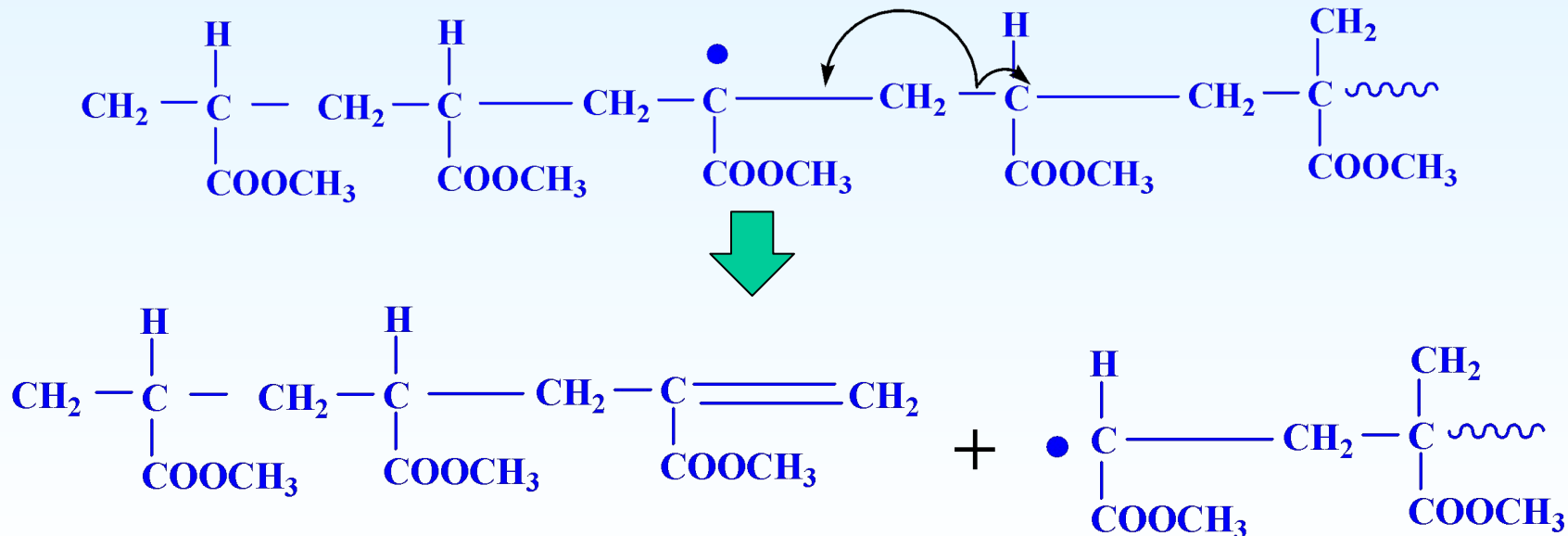


Термоокислительная деструкция полимеров

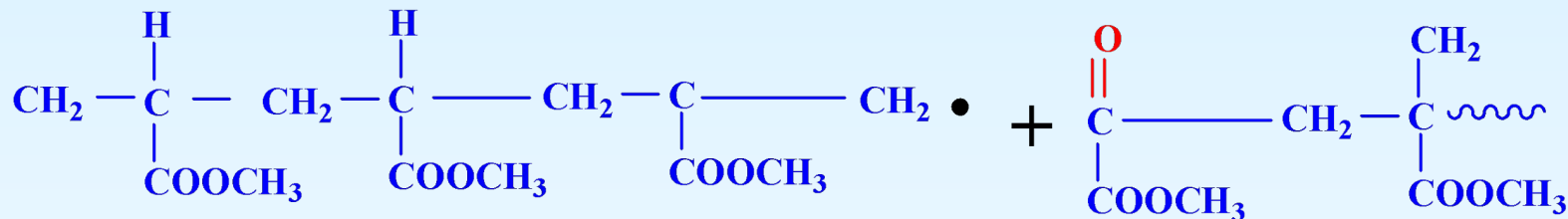
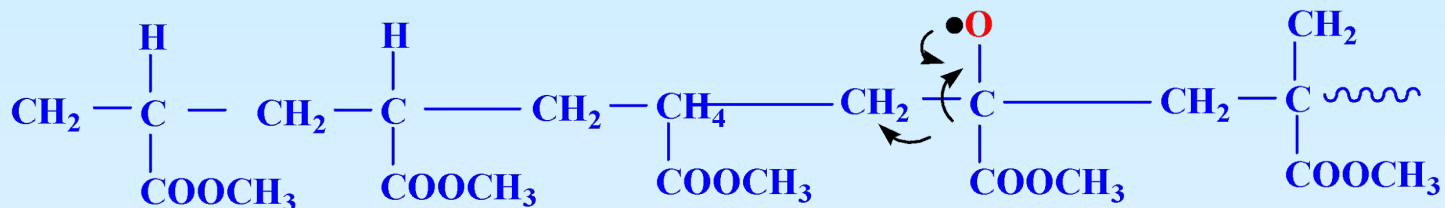
III. Разветвление цепи:



IV. Стадия деструкции:



Термоокислительная деструкция полимеров



Образование свободных радикалов в полимере может происходить не только под действием теплоты, но и под действием света (УФ- и видимая область). Такие процессы называются соответственно фотодеградацией и фотоокислением.

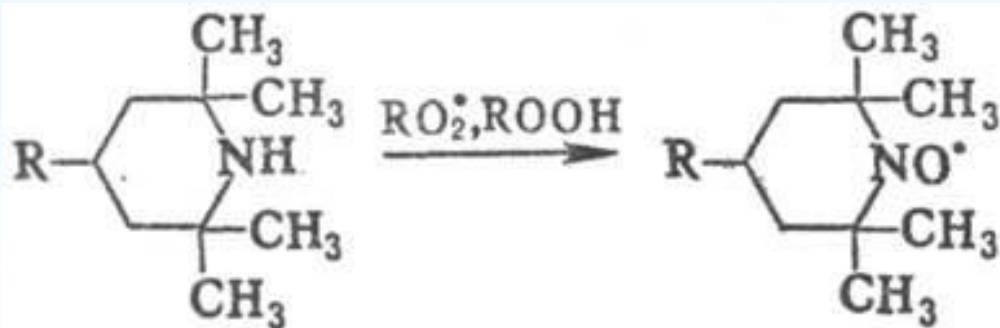
Старение полимеров – ухудшением эксплуатационных свойств полимеров с течением времени в результате воздействия света, кислорода, тепла и др. факторов внешней среды. В основе процессов старения лежит деструкция.

Стабилизаторы 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

