

Полимераналогичные реакции

Полимераналогичные реакции протекают под действием НМС по функциональным группам макромолекул, при этом длина макромолекул не изменяется. В большинстве случаев степень превращения функциональных групп макромолекул различна, но даже в лучшем случае составляет не более 85 %.

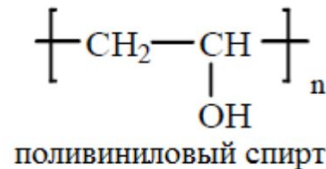
Основными причинами не полной конверсии функциональных групп является их недоступность в результате действующих:

- конфигурационных и конформационных эффектов;
- надмолекулярного эффекта.

Реакции полимераналогичных превращений используются:

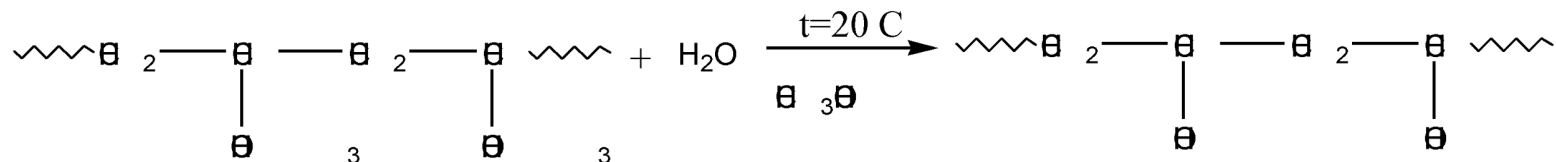
- 1. Для получения полимеров, которые невозможно получить реакцией полимеризации мономера ;*
- 2. Для модификации полимеров с целью формирования у них специфических свойств.*

Примером получения полимера путем полимераналогичных реакций является получение поливинилового спирта (ПВС).

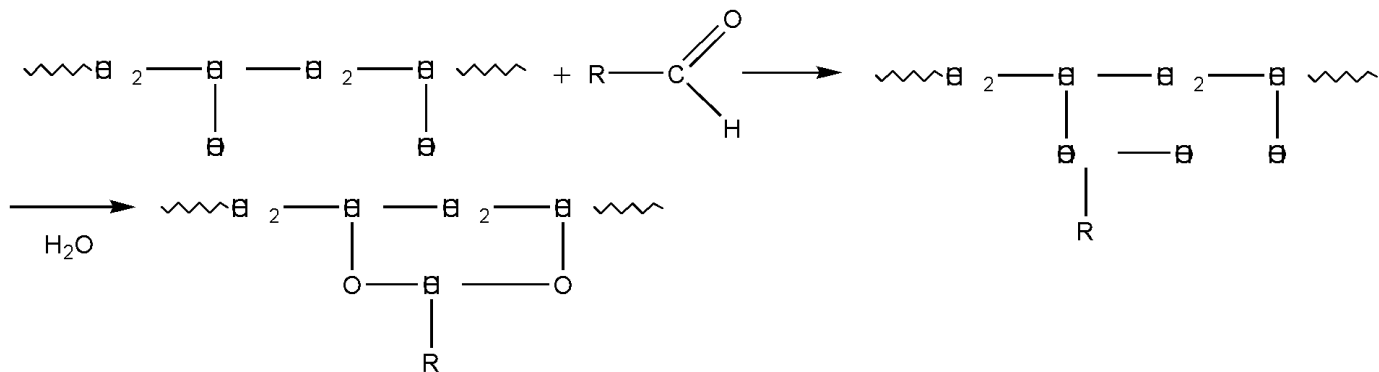


Гипотетический мономер – виниловый спирт, неустойчив, необратимо изомеризуется в уксусный альдегид на стадии синтеза.

Поэтому ПВС получают щелочным гидролизом поливинилацетата (ПВА), который осуществляется достаточно полно при комнатных температурах:



ПВС представляет практический интерес в медицине и полимерной промышленности. Пленки и нити на его основе обладают достаточной прочностью и эластичностью, низкой газонепроницаемостью. Кроме того, функциональные группы высоко реакционноспособны, что позволяет из ПВС, например, взаимодействием с альдегидами получать поливинилацетали, пленки из которых обладают хорошей адгезионной способностью, эластичностью, прочностью:



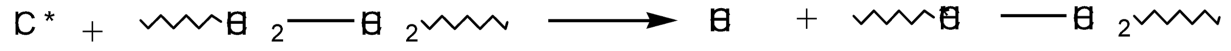
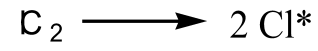
Для модификации свойств полимеров используются реакции: галогенирования, гидрогалогенирования, гидрирования полимеров; взаимодействия с другими НМС.

Галогенирование полимеров.

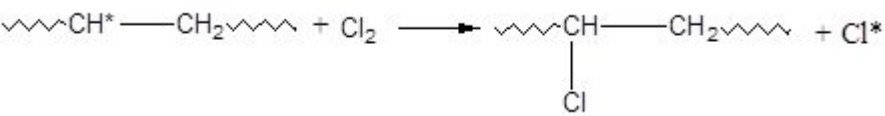
Полимеры, содержащие галогены, отличаются высокой термостойкостью и стойкостью к агрессивным средам. Среди насыщенных и малоненасыщенных полимеров хлорированию подвергают ПЭ, бутилкаучук, СКЭП, СКЭПТ, ПВХ.

Хлорирование ПЭ молекулярным хлором проводят в растворе или в водной суспензии; механизм свободно-радикальный цепной. Инициирование осуществляется под действием ультрафиолета, радиационного излучения или с помощью инициаторов.

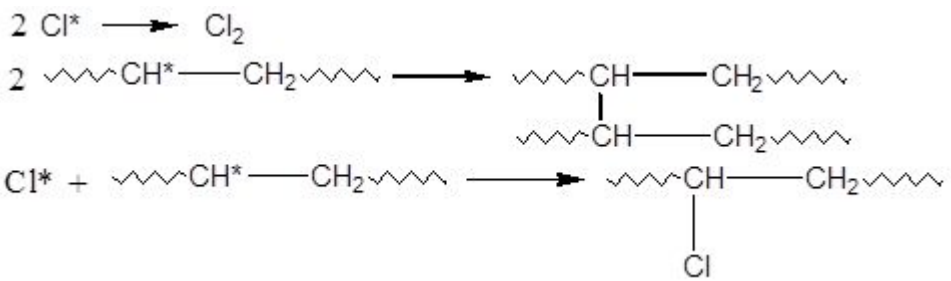
Инициирование:



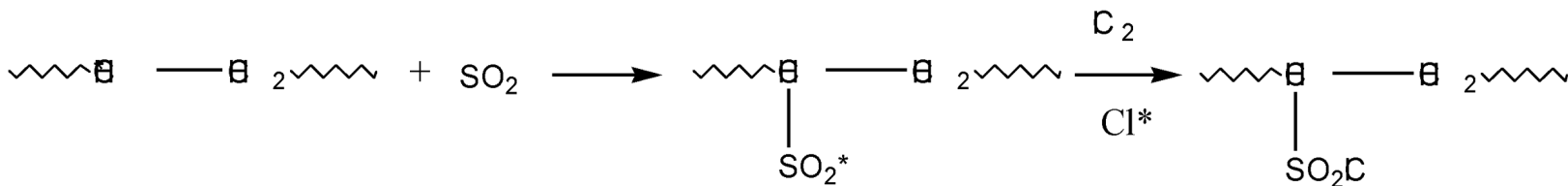
Рост цепи:



Обрыв цепи:

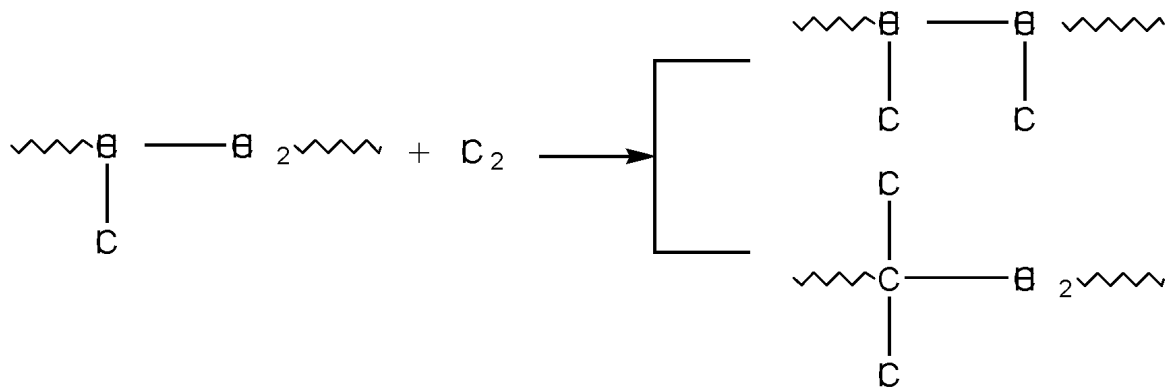


Большое практическое применение имеет реакция **хлорсульфирования** ПЭ смесью газообразных хлора и диоксида серы; взаимодействие с SO_2 также протекает по свободно-радикальному механизму:



Хлорированный и хлорсульфохлорированный ПЭ обладает высокоэластическими свойствами в широком диапазоне температур.

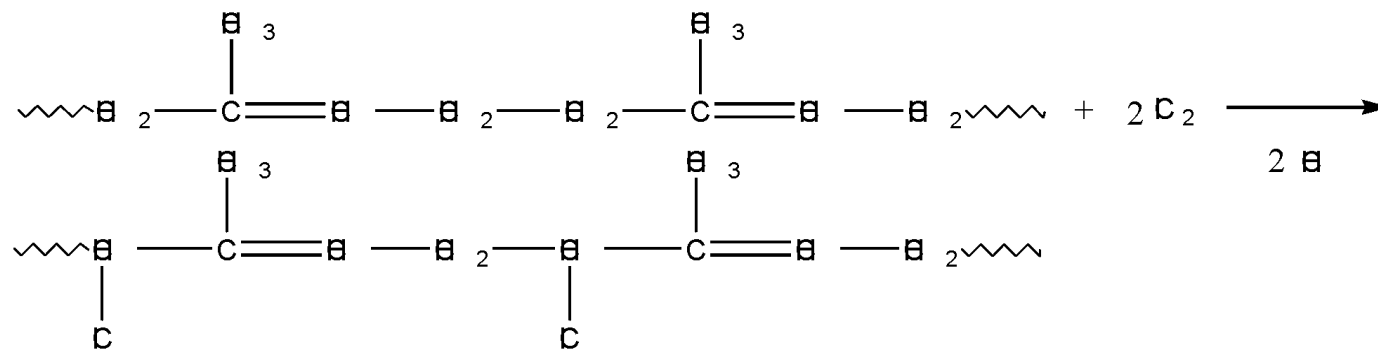
Хлорирование ПВХ проводят при $90 - 100^\circ\text{C}$ в растворе тетрахлорэтана или в суспензии в хлороформе. При хлорировании может происходить замещение как в метиленовом звене (преимущественно), так и у третичного атома углерода:



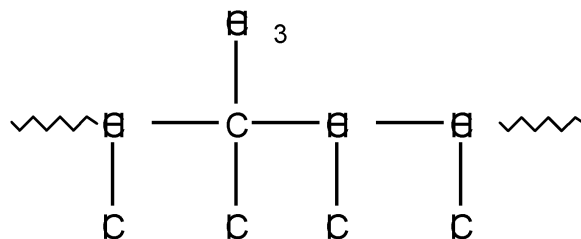
Благодаря высокой адгезии к металлу хлорированный ПВХ применяется при изготовлении кислотоупорных защитных покрытий, для изготовления волокна хлорин из которого изготавливают кислотостойкие технические ткани, медицинское белье.

Галогенирование ненасыщенных полимеров сопровождается замещением в α - CH_2 или присоединением по двойной связи; процесс осложняется циклизацией.

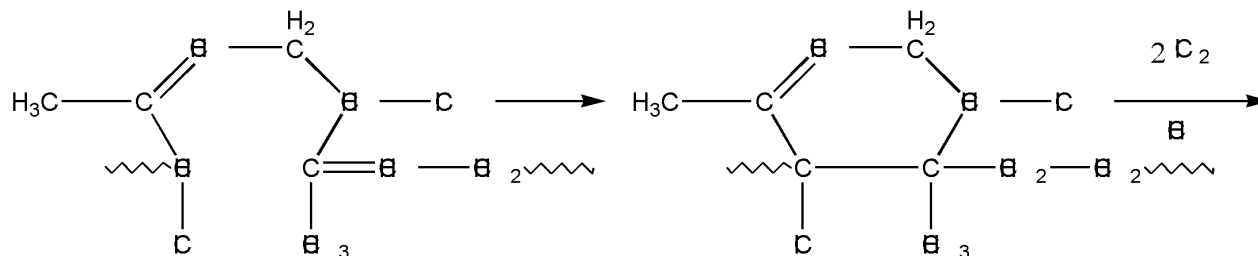
Хлорирование СКИ осуществляют под действием газообразного Cl_2 , пропускаемого через раствор полимера в CCl_4 ; температура 30 – 40 °С. Механизм хлорирования, скорее всего ионный, так как процесс не активируется инициаторами радикальных реакций. На начальной стадии происходит замещение с выделением хлороводорода:



При максимальной степени превращения в полимер может быть введено до 68 % хлора, что соответствует составу $(\text{C}_5\text{H}_6\text{Cl}_4)$:

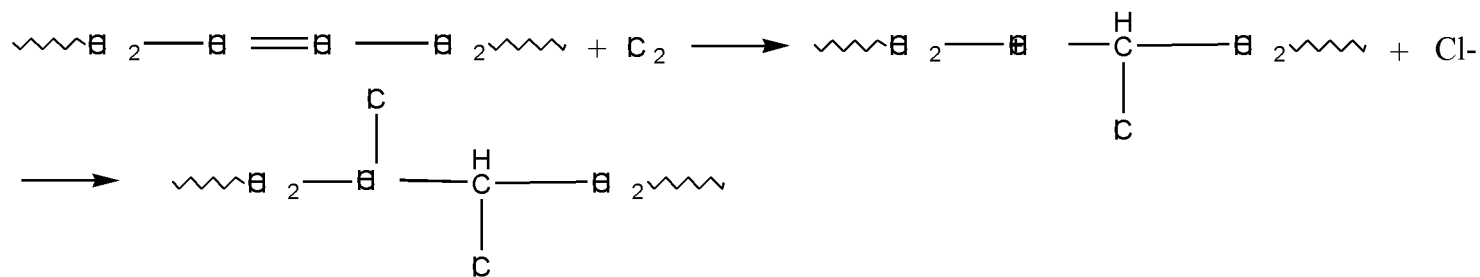


Однако при связывании 34 – 35 % хлора процесс осложняется циклизацией, ведущей к резкому падению вязкости из-за изменения структуры и формы макромолекул:



Хлорированный СКИ является весьма стойким к действию кислот, щелочей, солей, аминов, так как отсутствуют активные реакционноспособные центры в макромолекулах. Поэтому такой полимер является ценным материалом для изготовления лаков, красок, антикоррозионных покрытий, огнеупорных пропиток, клеев.

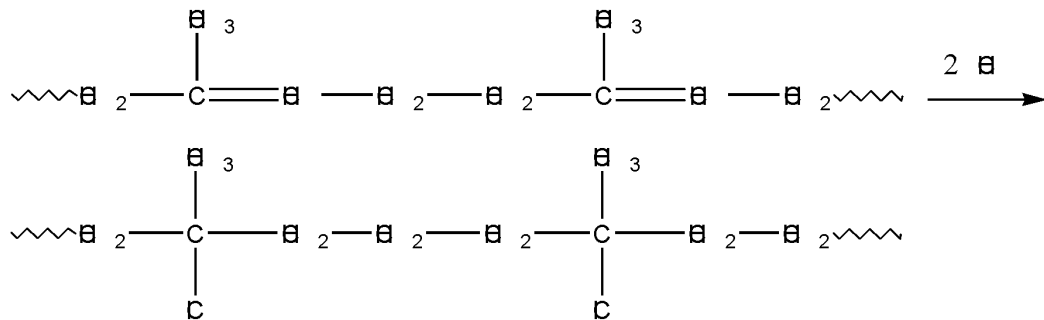
При хлорировании в аналогичных условиях полибутадиена циклизация практически не наблюдается, а наблюдается транс-присоединение хлора по ионному механизму:



Гидрогалогенирование полимеров.

К ненасыщенным полимерам HNaI присоединяются по месту двойной связи.

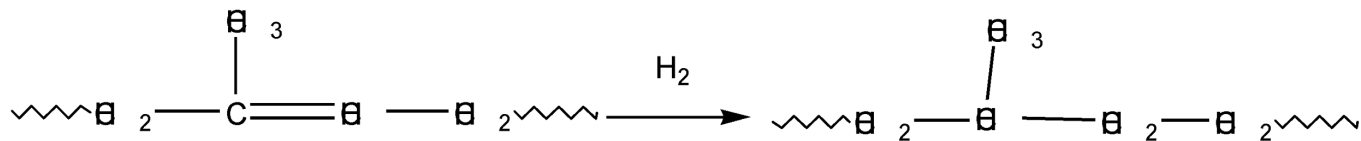
Гидрохлорирование СКИ и СКД проводят в широком интервале $-20 \div 40 \text{ }^\circ\text{C}$ пропуская HCl через раствор полимера в толуоле, ксилоле, хлорированных углеводородах. В отсутствие инициаторов радикальных реакций присоединение осуществляется по правилу Марковникова (ионный механизм). Скорость реакции увеличивается с ростом полярности растворителя, облегчающего поляризацию хлороводорода, с ростом температуры.



Свойства гидрохлорированного СКИ: высокая прочность, стойкость к действию кислот, щелочей; газонепроницаемость. Используют гидрохлорированный СКИ для изготовления упаковочных материалов.

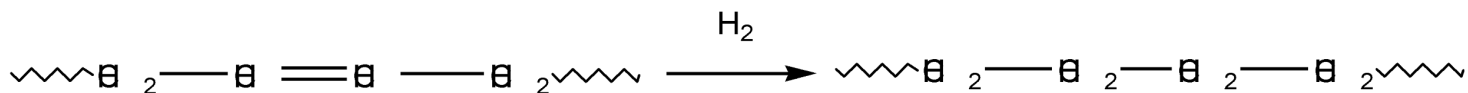
Гидрирование полимеров.

Ненасыщенные полимеры гидрируются молекулярным водородом в присутствии металлического никеля при 270 °С и давлении 3 МПа:



Гидрированный СКИ высокоэластичен, но при температурах более высоких, чем исходный.

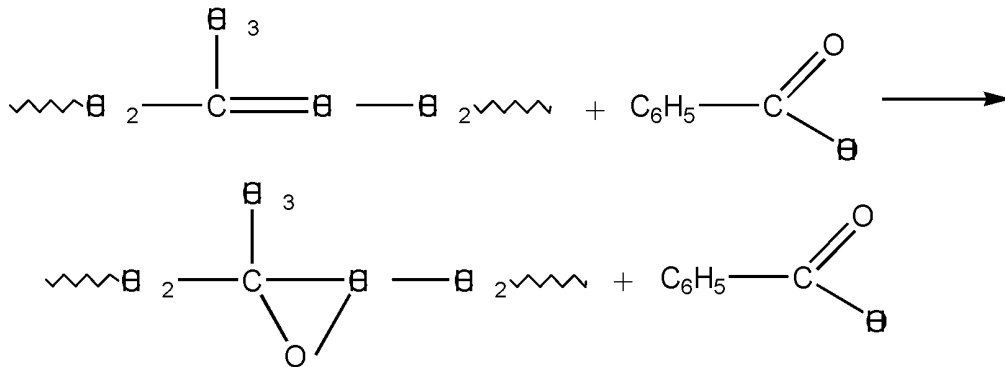
Гидрирование СКД приводит к получению ПЭ, но такие полимеры не имеют практического использования, так как этилен более дешевый реагент и его полимеризация экономически более выгодна.



Другие реакции ненасыщенных полимеров:

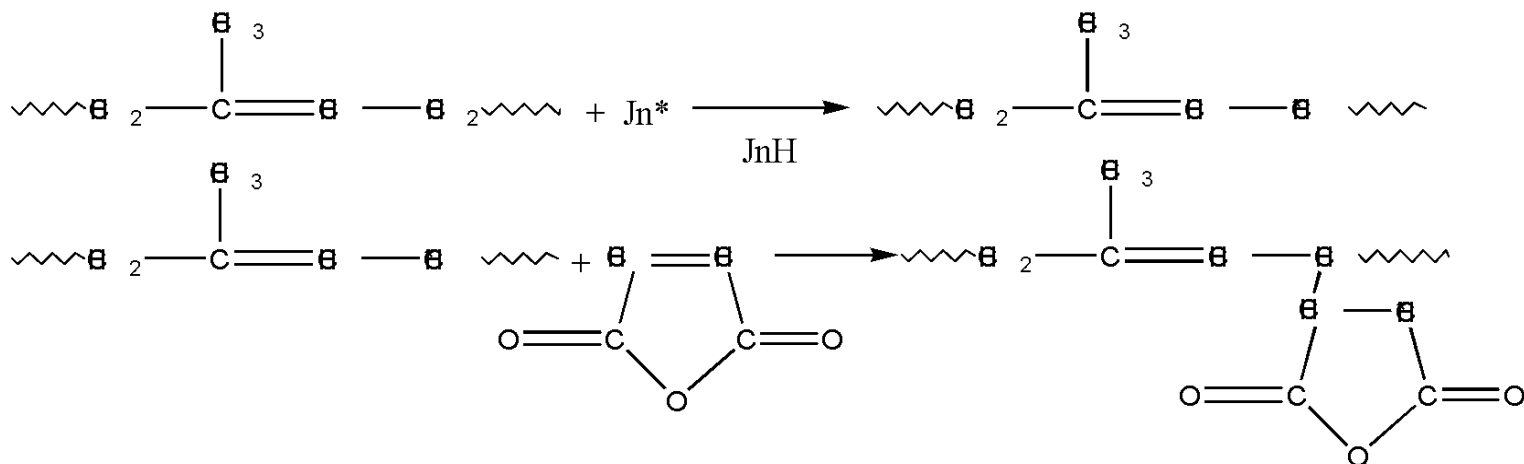
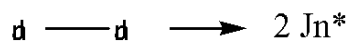
- эпоксидирование макромолекул;
- присоединение малеинового ангидрида;
- взаимодействие с соединениями, содержащими меркапто- или сульфгидрильную группу $-SH$.

При взаимодействии с **надкислотами (перкислоты)** происходит эпоксидирование макромолекул:

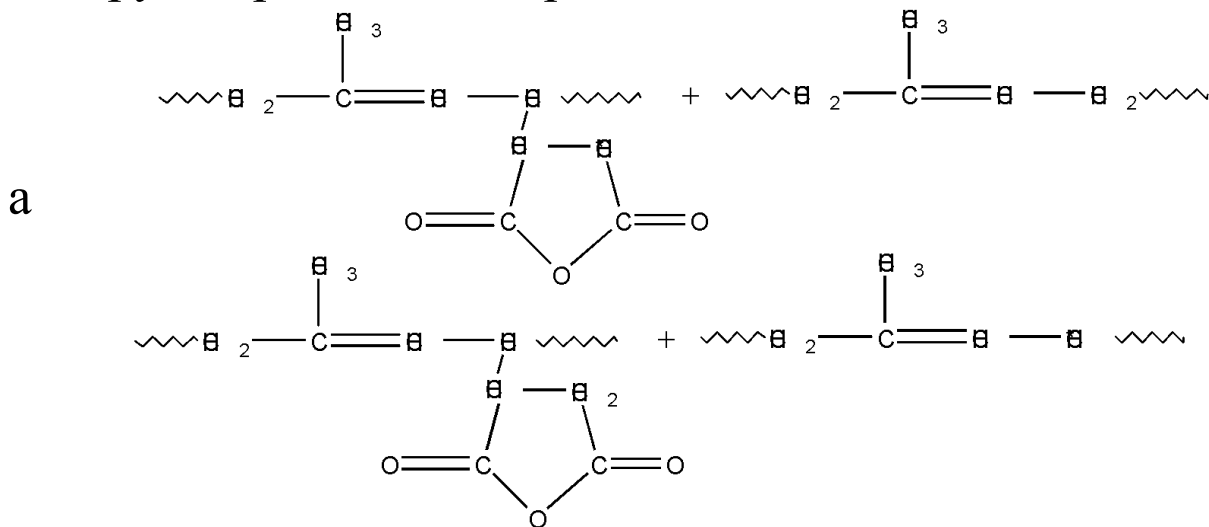


Двойные связи реагируют с постепенно уменьшающейся скоростью, так как эпоксидные группы снижают реакционную способность соседних двойных связей. По данным ЯМР эпоксидные группы располагаются по цепи между двумя двойными связями. Эпоксидированный СКИ обладает высокой адгезионной способностью к металлам и другим полярным поверхностям.

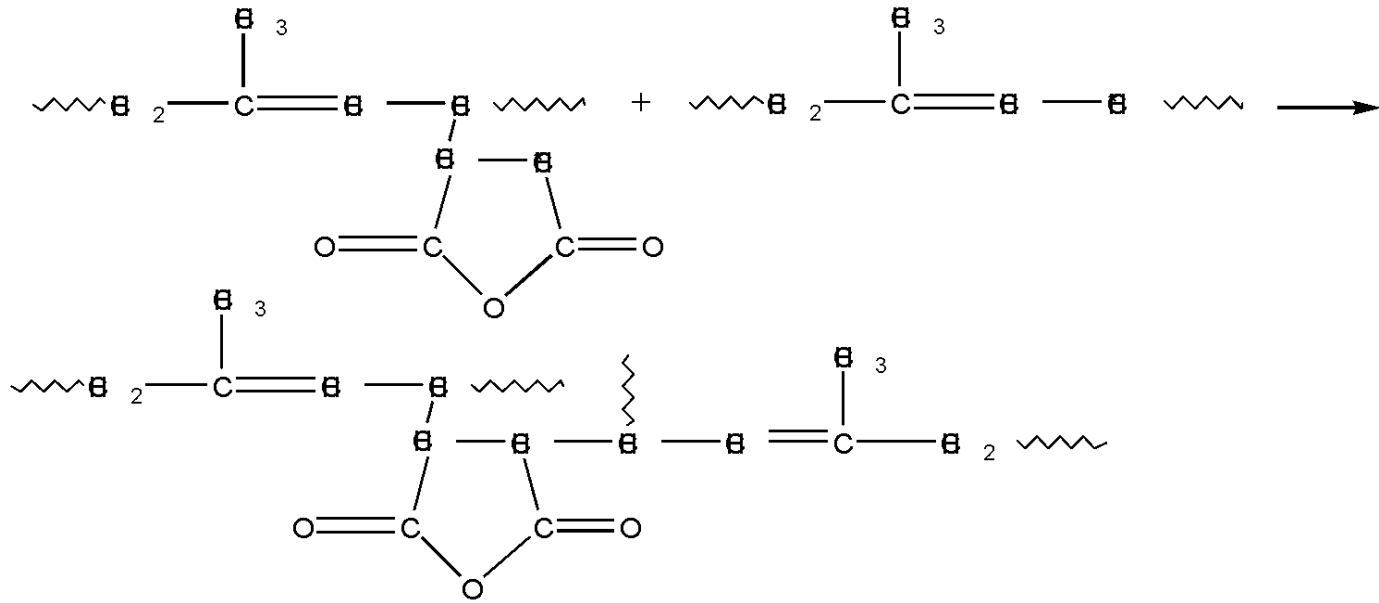
При взаимодействии с *малеиновым ангидридом* в условиях Емех, Т °С, Jn-Jn происходит присоединение малеинового ангидрида к макромолекулам с участием α -метиленовых групп:



Продукт присоединения – макрорадикал активный в отношении метиленовых звеньев (а) или других радикалов, при этом возможно сшивание макромолекул (б):



б



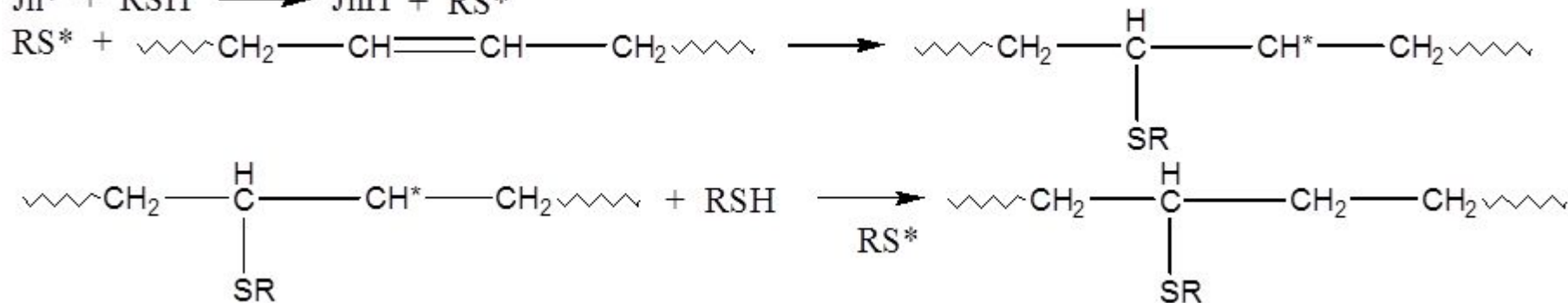
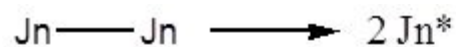
Цис-1,4 полидиены более реакционноспособны в реакциях с малеиновым ангидридом, чем транс-изомеры.

Ангидридные группы способны взаимодействовать с аминами, оксидами металлов, что позволяет осуществлять их дальнейшую модификацию или сшивание; такие полимеры обладают высокой когезионной прочностью, большей адгезией к полярным поверхностям.

При взаимодействии полимеров с *соединениями, содержащими SH группу* (тиолы R-SH, дитиолы HS-R-SH, тиокислоты R-COSH) в боковых цепях появляются чрезвычайно реакционноспособные группы.

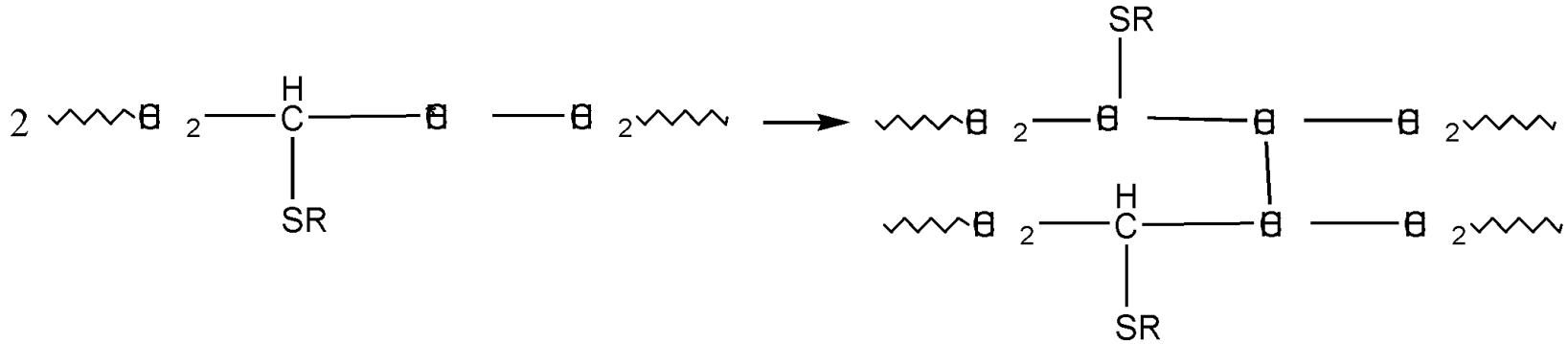
Большинство реакций идет по свободно-радикальному механизму, которые могут быть разделены на реакции присоединения, сшивания и деструкции.

Присоединение может быть представлено:

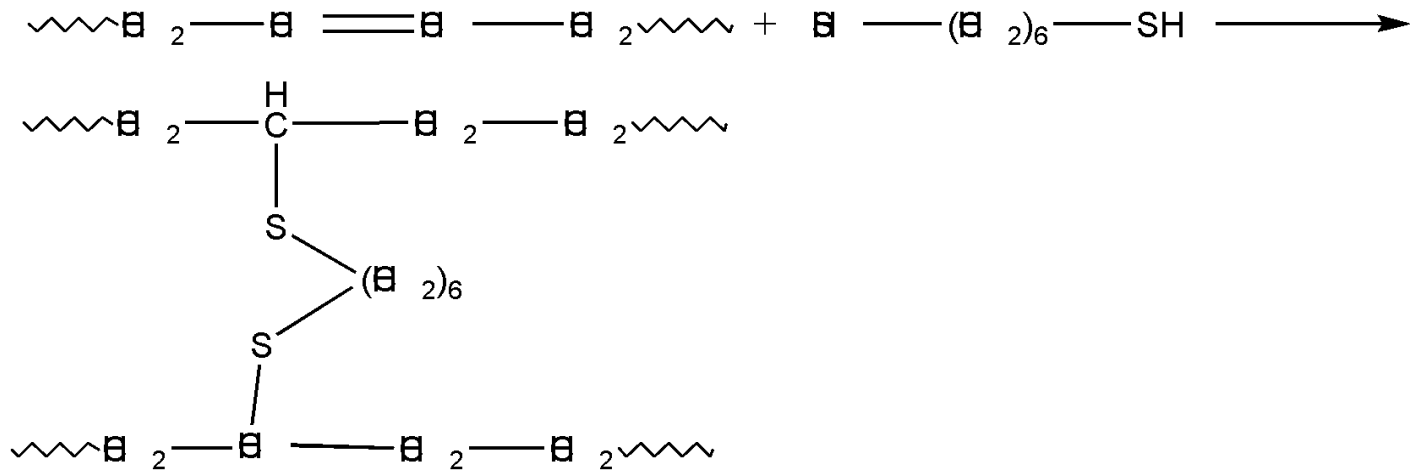


Подобным образом взаимодействуют тиокислоты: тиоуксусная (CH₃C(O)SH), тиобензойная.

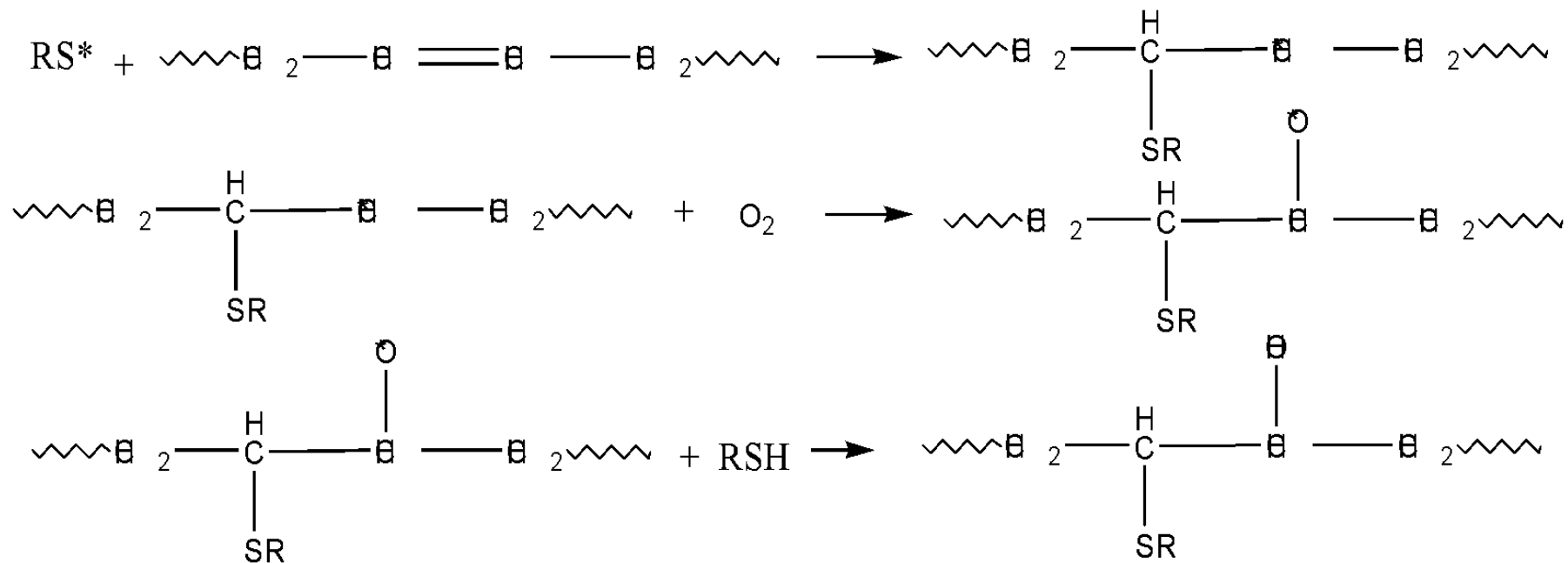
Взаимодействие с тиолами сопровождается не только реакциями присоединения, но и сшивания при взаимодействии макрорадикалов, образующихся промежуточно:



При взаимодействии с дитиолами превалирующими реакциями являются реакции сшивания, например при взаимодействии гексаметилендитиолом, при котором сульфгидрильные группы присоединяются по месту двойных связей разных молекул каучука:



Реакции с тиолами в присутствии кислорода могут вызвать также последующую деструкцию макромолекул по механизму:

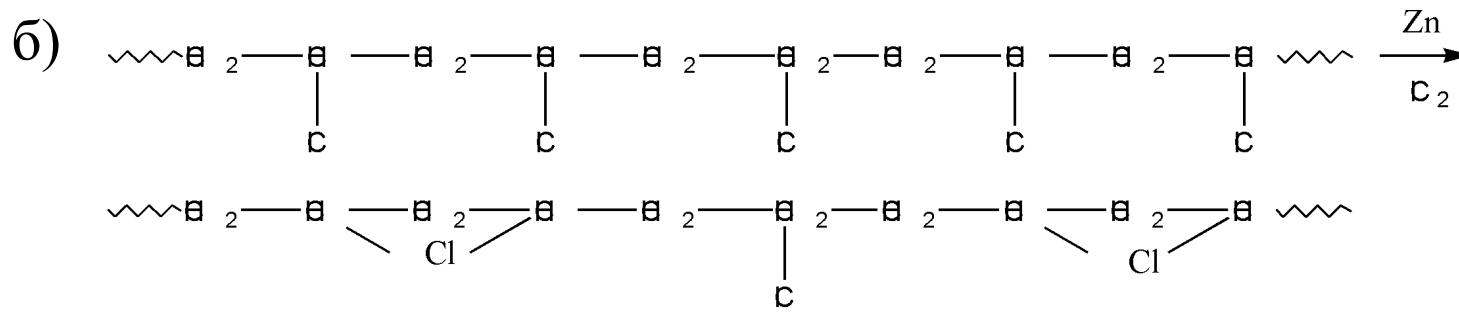
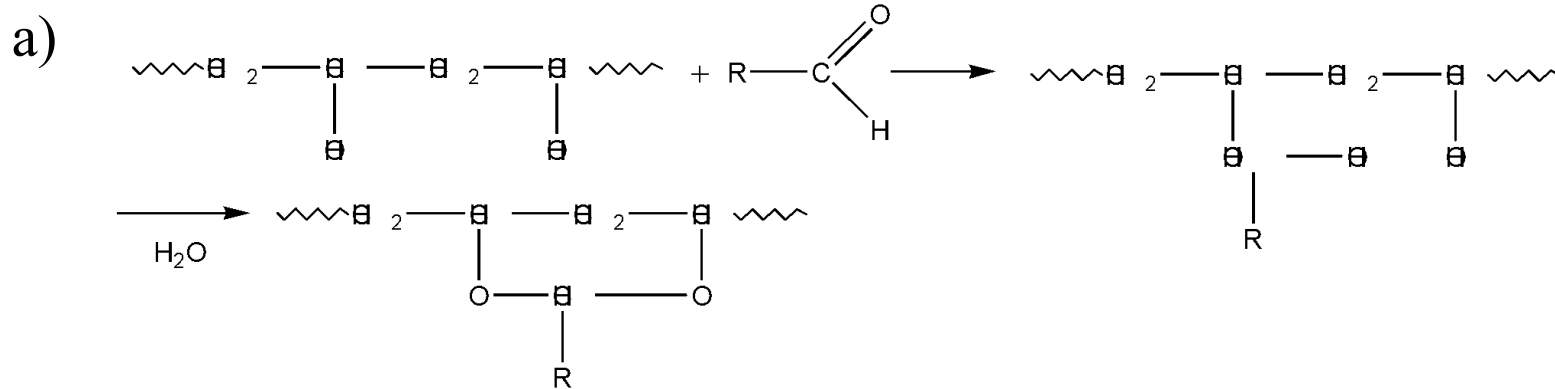


Образующиеся гидропероксиды крайне нестойкие соединения и разлагаются с разрывом цепи по механизму подобному окислению полимеров.

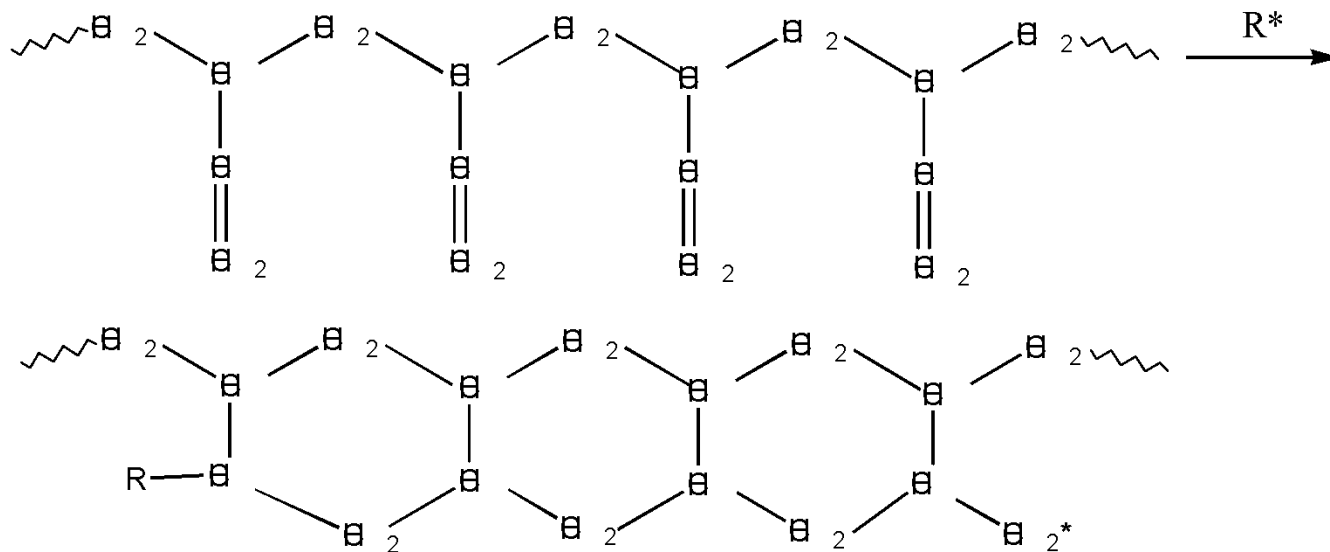
Реакции внутримолекулярных перегруппировок (циклизации и изомеризации)

Реакции циклизации.

В результате ряда реакций полимераналогичных превращений изменяется строение основной цепи в результате циклизации, например, при взаимодействии ПВС с альдегидами (а), при отщеплении хлора от ПВХ в присутствии цинка (б).

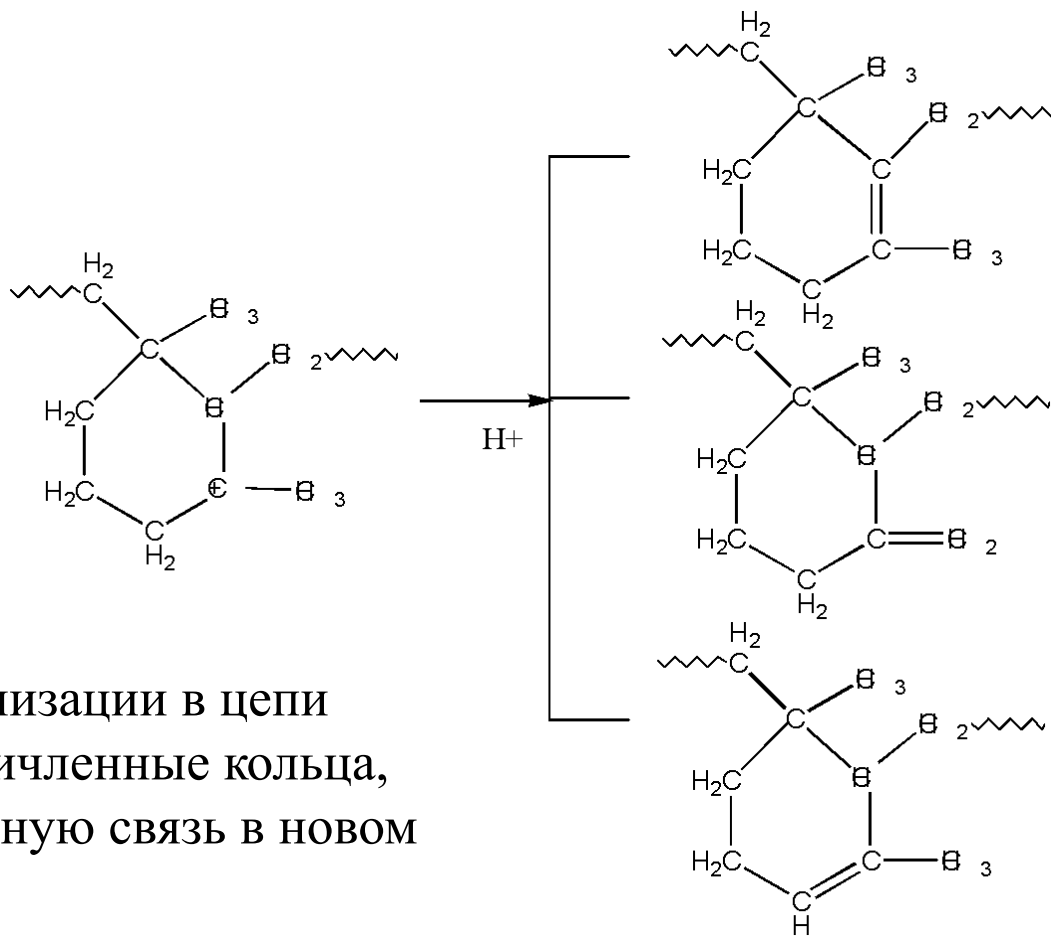
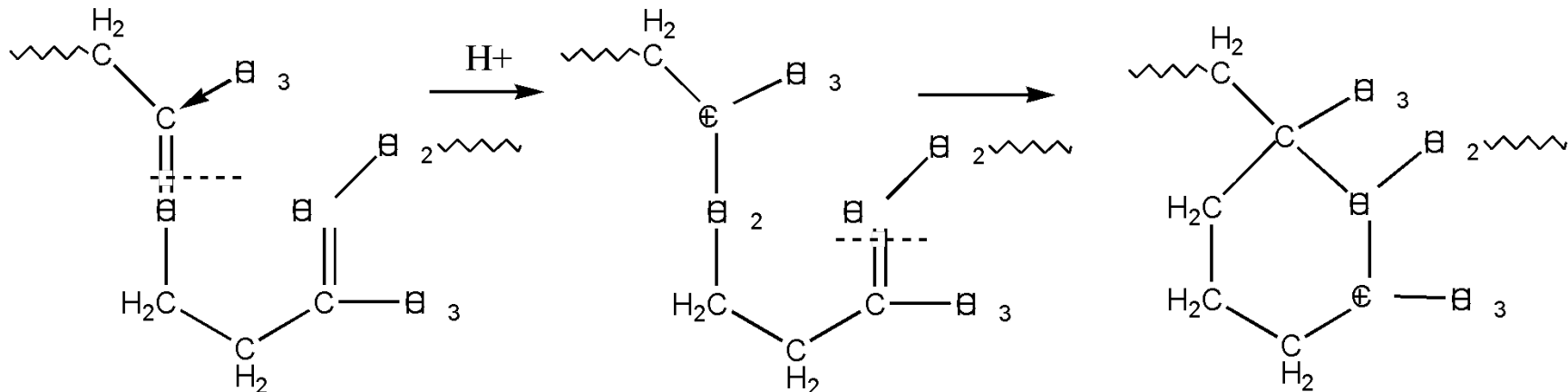


Циклизация в диеновых полимерах может происходить как по свободно-радикальному, так и по ионному механизмам. Например, под действием радикальных инициаторов боковые винильные группы полибутадиена формируют участки цепей с конденсированными циклогексановыми фрагментами:



В полиизопрене при нагревании или в присутствии протонных кислот возможно образование изолированных циклических структур.

Механизм циклизации – ионный, осуществляется через стадию образования карбкатиона под действием протона катализатора.



В результате циклизации в цепи образуются шестичленные кольца, содержащие двойную связь в новом положении.

Циклизация сопровождается увеличением жесткости цепи и при определенной степени протекания процесса полимер теряет высокоэластические свойства, становится твердым.

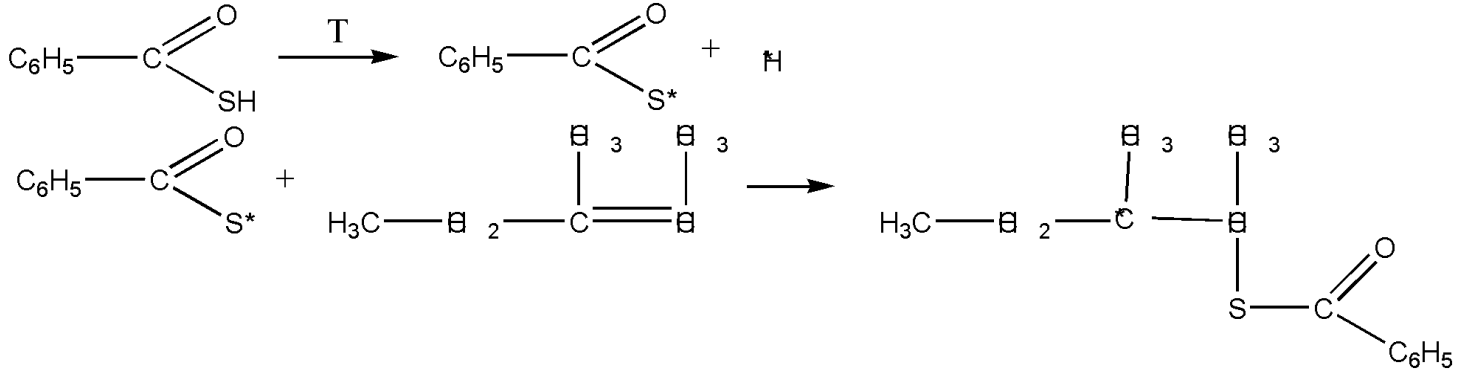
Циклизация каучуков используется при производстве ряда продуктов из эластомеров с новым комплексом свойств.

Например, циклизацией полиизопренов синтезируют циклокаучуки с невысокой молекулярной массой, употребляемые для изготовления быстросохнувших типографских красок для цветной печати и химически стойких покрытий.

Реакции изомеризации.

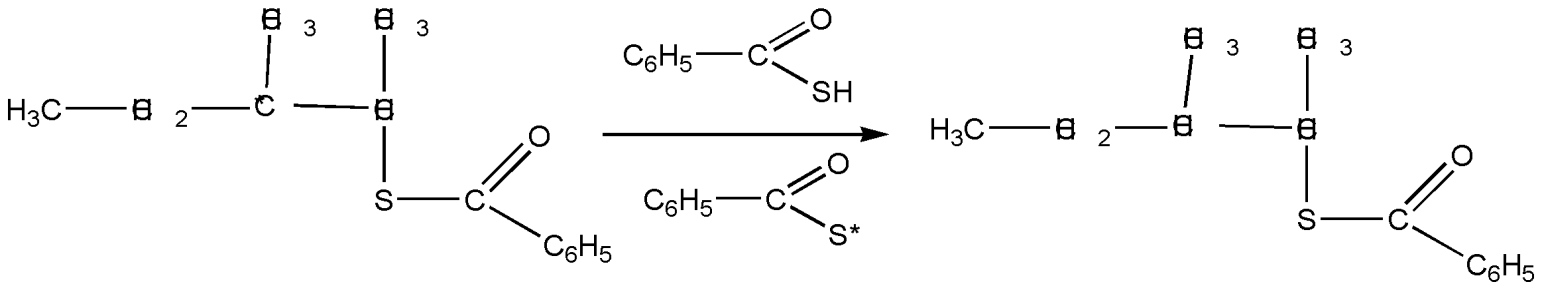
Некоторые химические реакции в полимерах сопровождаются изменением конфигурации основной цепи полимеров и перемещением функциональных групп, т.е. изомеризацией, которая может существенно повлиять на физико-механические свойства полимеров.

Исследование процесса изомеризации при взаимодействии 3-метилпентена-2 (низкомолекулярного аналога полиизопрена) с тиобензойной кислотой показало, что процесс изомеризации протекает с участием свободных радикалов.



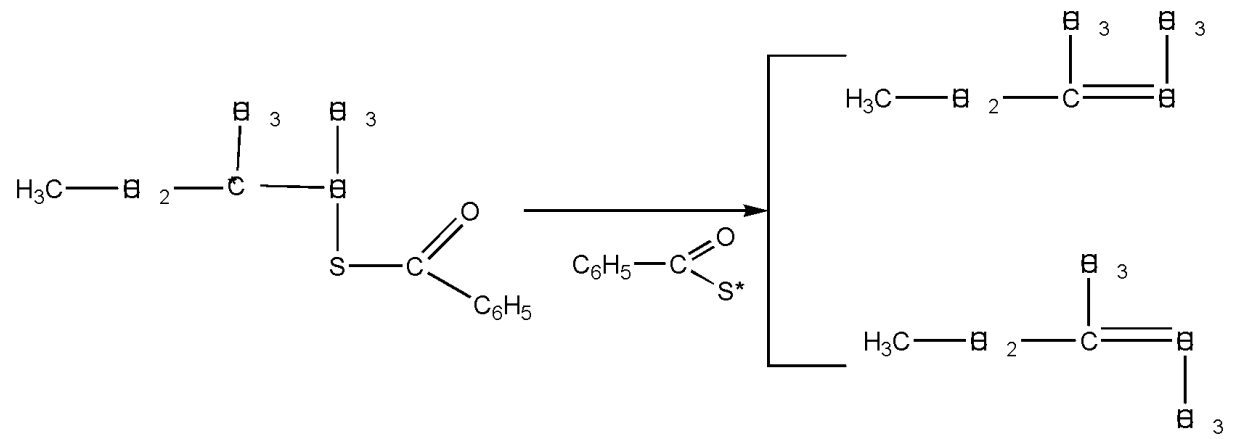
После образования радикала возможно протекание следующих реакций:

1. Стабилизация радикала в условиях избытка тиобензойной кислоты:



2. Отщепление непрочно связанного с молекулой углеводорода тиобензойного радикала, при этом возможно образование как цис, так и транс изомера, поскольку с присоединением в молекуле появлялась возможность свободного вращения атомных группировок

относительно С-С связи:

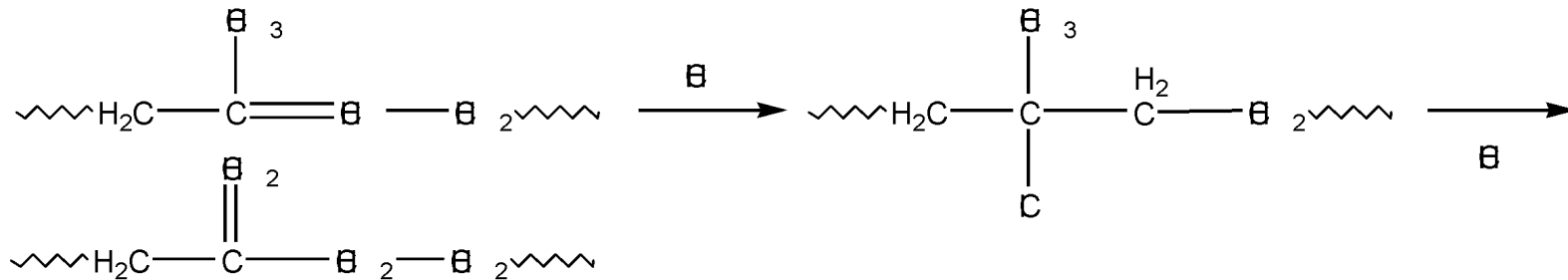


Аналогичное явление наблюдается при нагревании полиизопрена в атмосфере диоксида серы. При 140 °С через 20 – 30 мин образуется продукт с равновесным содержанием цис- и транс-структуры.

Изомеризация влияет на способность полимера к кристаллизации.

НК, содержащий 98 % цис-звеньев при -26 °С кристаллизуется в течение 2 часов; обработанный тиокислотой или диоксидом серы с образованием 6 % транс-звеньев кристаллизуется в сотни раз медленнее. Поэтому вулканизаты частично изомеризованного каучука сохраняют эластичность при низких температурах в десятки раз дольше, чем вулканизаты из исходного каучука в тех же условиях.

Перемещение двойных связей происходит, например, в процессе гидрохлорирования полиизопрена в особых условиях:



Процесс изомеризации захватывает только часть мономерных звеньев, при этом неопределенность полимера не изменяется.