

**СИНТЕЗ  
РЕАКЦИОННОСПОСОБНЫХ  
ОЛИГОМЕРОВ И ПОЛИМЕРОВ  
НА ИХ ОСНОВЕ**

**ЛЕКЦИЯ № 5**

# План лекции

1. Модификация полимеров.
2. Примеры реакций модификации жидких каучуков.

# Модификация полимеров



## Цель

*направленное изменение свойств полимера, осуществляемое преобразованием его химического строения либо надмолекулярной структуры под влиянием воздействий различной природы, среди которых можно выделить следующие*



## воздействия

***Химические превращения***

***Физические воздействия***

***Механохимическая модификация***

*технологические приемы совмещения полимера с другими олигомерами или полимерами, а также его пластификация или наполнение*

# Модификация полимеров

## Физические воздействия

Преследуемая цель: преобразование надмолекулярной структуры полимера

Теоретические предпосылки: наличие надмолекулярных образований у полимерных тел

## Способы реализации

- Варьирование условий осаждения полимеров
- Изменение природы растворителя и режима его удаления при формировании полимерных покрытий, пленок
- Изменение температурно-временного режима структурообразования полимера
- Введение малых количеств структурообразователей
- Внешние механические воздействия на твердое полимерное тело

Химические превращения уже синтезированных макромолекул или на стадии их переработки

- Реакции с НМ веществами  
(сюда относят процессы, не сопровождающиеся изменением длины цепи – полимераналогичные либо внутримолекулярные превращения, а также реакции сшивания и деструкции)
- Реакции полимера с мономером
- Взаимодействие полимера с ВМ модификатором  
(оба эти подхода включают методы привитой

## Химические превращения

Преследуемая цель: изменение химического состава макромолекул

Теоретические предпосылки: наличие РС групп либо ненасыщенных связей в составе полимерных цепей

## Способы реализации

Модификация на стадии синтеза полимера

- Небольшого числа звеньев, содержащих РС группы,
- Полярных/неполярных групп,
- Ионов металлов I или II групп периодической системы

# Модификация полимеров

## Особенности:

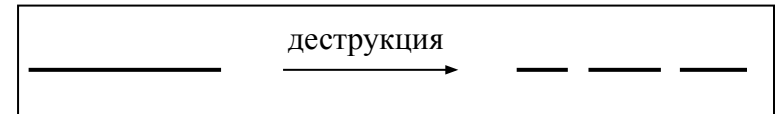
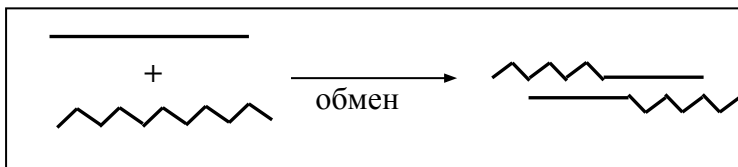
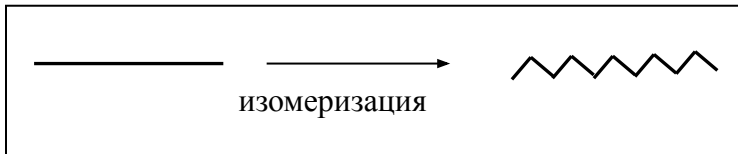
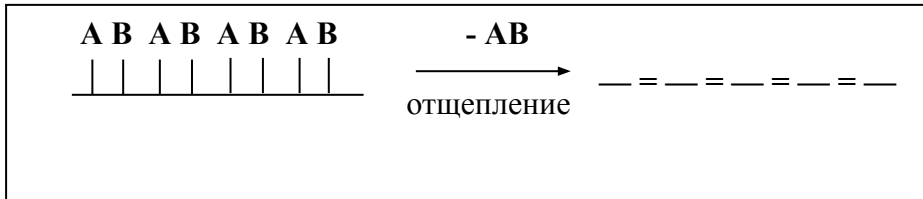
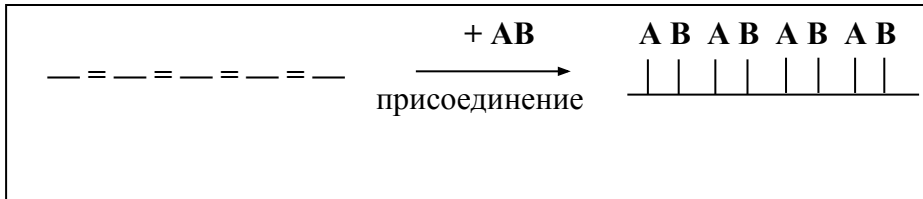
1. Протекает не полностью
2. Сопровождается побочными реакциями
3. Необходимость многократной обработки полимера
4. Существенную роль играют специфические эффекты

## Специфические эффекты:

1. Физическая структура исходного полимера (*пленка, волокна, гранулы, хлопья*)
2. Надмолекулярная структура полимера  
(*оба эти эффекта особенно проявляются при проведении реакции в гетерогенной системе*)
3. Совместимость полимеров (*несовместимость может вызывать разделение на фазы или свертывание цепей*)
4. Конформация и конфигурация (*в частности: геометрическая, оптическая и поворотная изомерии*) полимерных цепей
5. Реакционная способность полимеров: насыщенных, ненасыщенных, сополимеров, неимеющих или имеющих ФГ (*боковые и/или концевые*)

# Модификация полимеров

Схемы изменения структуры и химического состава макромолекул в результате проведения реакций модификации



# полиизопреновый каучук

## обладает

- обладающих хорошей разрывной прочностью, высокой эластичностью,
- высокая водостойкость
- высокая электроизоляционная стойкость

## не обладает

- пониженная когезионная прочность невулканизованных резиновых смесей (полуфабрикатов), что проявляется в низкой каркасности (сохранению формы при хранении полуфабрикатов)

**Модификация – изменение свойств полимера для получения нового качества или устранения нежелательного качества полимера**

# полибутадиеновый каучук (стереорегулярный 1,4-цис-полибутадиен)

## обладает

- стойкостью к низким температурам и к истиранию

## не обладает

- высокой прочностью при растяжении и обычно наполняется упрочняющими добавками
- способностью к переработке
- сопротивлению к раздиру и росту трещин
- сцеплением с дорожным покрытием

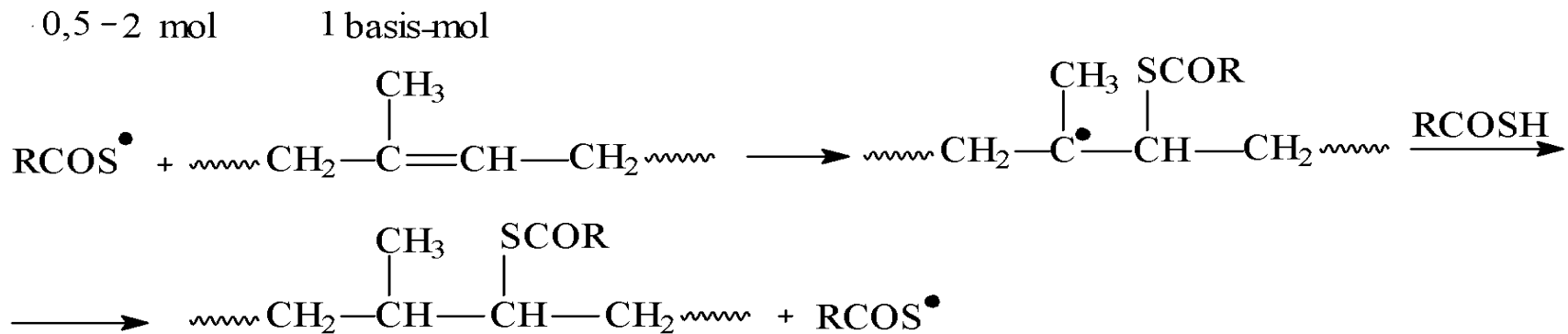
# Модификация полимеров

## 1. Модификация натурального каучука по кратным связям

Механизм — свободнорадикальный;

Глубина реакции зависит от концентрации раствора полимера, в разбавленных растворах (менее 0,3 мас.%) глубина выше

Реализация - вальцевание натурального каучука с тиобензойной или тиотрихлоруксусной кислотой в присутствии инициатора (гидропероксид кумола) при температуре выше 100 °С



**Результат:**

- материал образуется менее регулярной структуры, что снижает скорость кристаллизации;
- происходит цис-транс изомеризация каучука;
- повышается морозо-, масло- и бензостойкость каучука.



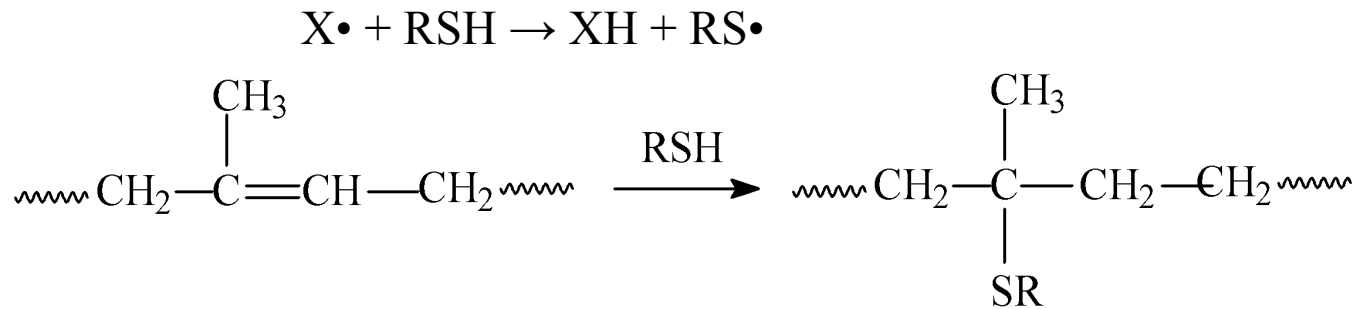
# Модификация полимеров

## 2. Модификация жидких каучуков путем взаимодействия с меркаптанами

Механизм - свободнорадикальный

Реализация – обработка стереорегулярного бутадиенового или изопренового каучука

- низкомолекулярными меркаптанами в присутствии ДАК (60 °С)
- дисульфидами ( 130-170 °С)



**Результат:**

- материал образуется менее регулярной структуры, что снижает скорость кристаллизации;
- происходит цис-транс изомеризация каучука;
- повышается озоностойкость каучука;
- улучшаются физико-механические свойства каучука.

# Модификация полимеров

## 3.1. Модификация жидких каучуков путем замещения водорода в $\alpha$ -метиленовых группах

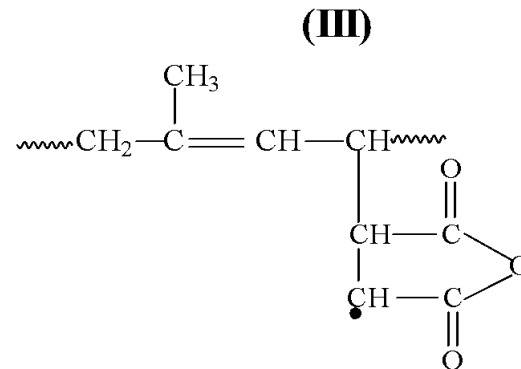
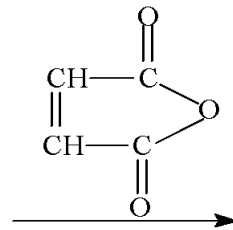
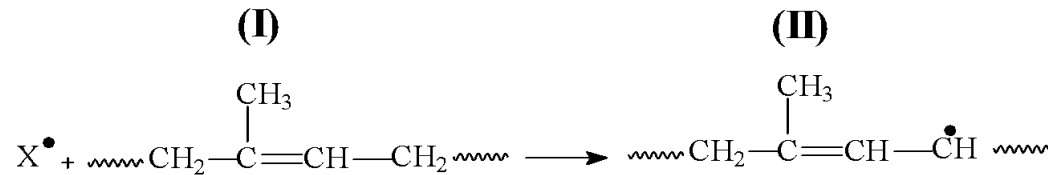
Механизм - свободнорадикальный

Реализация - присоединение малеинового ангидрида (3-5%) к олигодиену путем замещение водорода в  $\alpha$ -метиленовых группах с образованием линейных структур (IV) и сшитых структур (V).

Количество присоединенного малеинового ангидрида изменяется от 2 до 60 мас.%

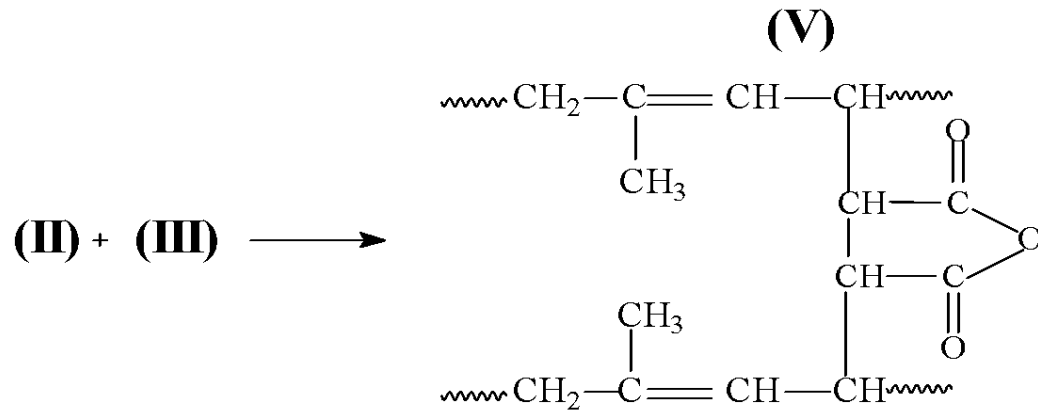
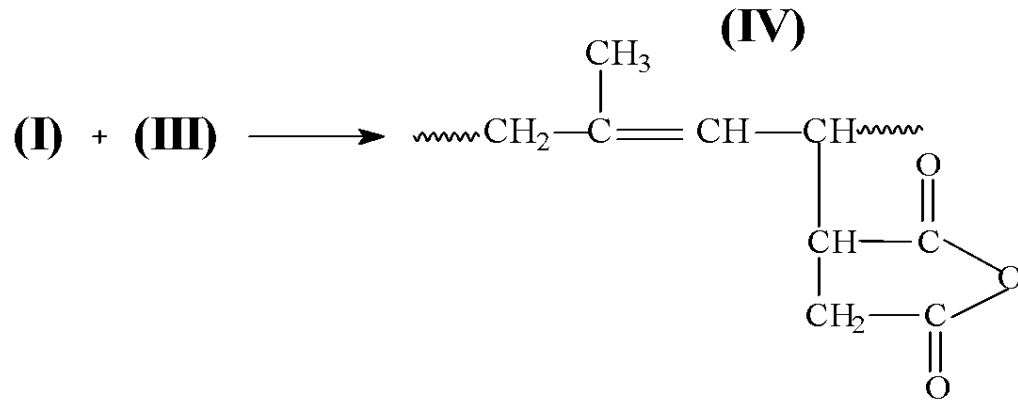
Например, модификация олигобутадиена м/б осуществлена при 100-130 °С и ниже в массе или в среде растворителей (ароматические углеводороды).

Для предотвращения гель-образования в систему вводят ингибитор, третбутилфенол.



# Модификация полимеров

## 3. 1. Модификация жидких каучуков путем замещения водорода в α-метиленовых группах (продолжение)



### Результат:

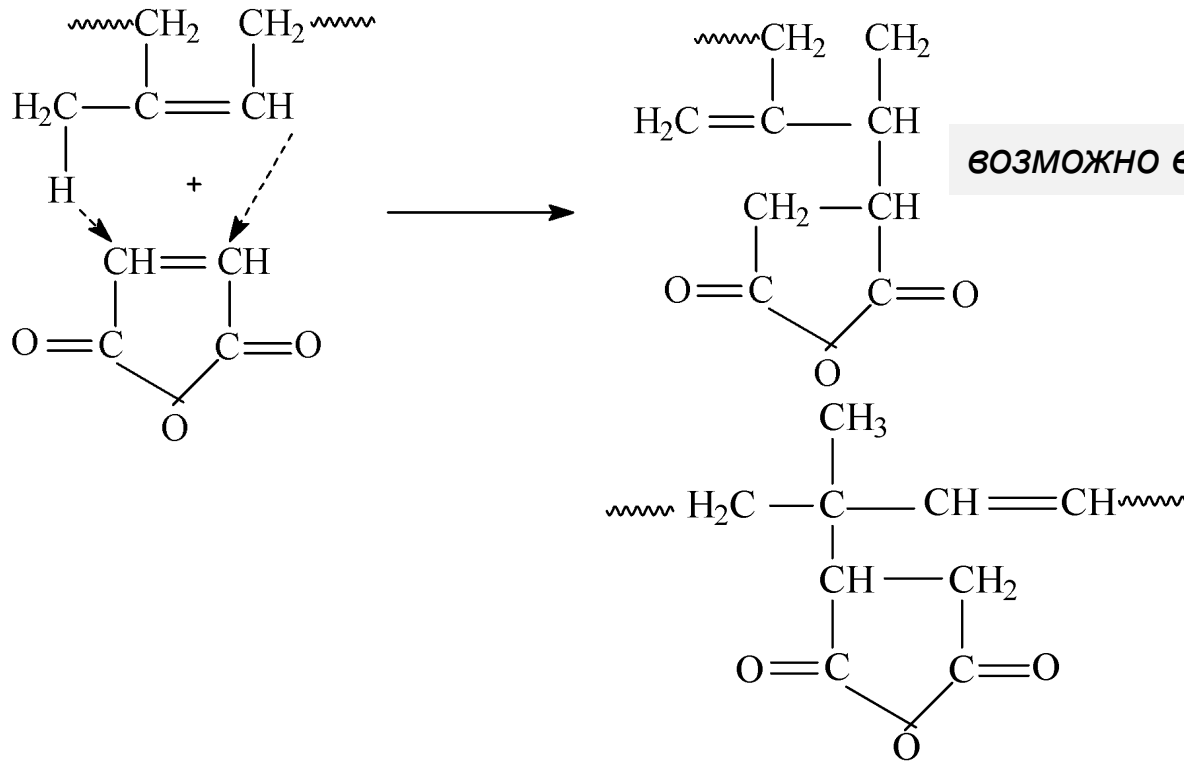
- повышенная адгезия к металлу;
- повышается атмосферо- и химическая стойкость каучука;
- получают разнообразные покрытия.

# Модификация полимеров

## 3.2. Модификация жидких каучуков с сохранением общей ненасыщенности полимерной цепи в результате перемещения двойных связей

Механизм - *термическое присоединение*, т.е. без радикальных инициаторов, в интервале температур 180-220°C

Реализация - присоединение малеинового ангидрида к олигобутадиену



возможно возникновение и других структур

**Результат:**

*сохранение общей ненасыщенности полимерной цепи и перемещение двойных связей*

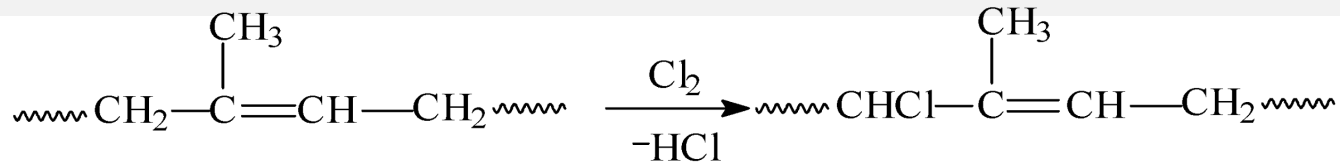
# Модификация полимеров

## 4.1. Хлорирование жидких каучуков:

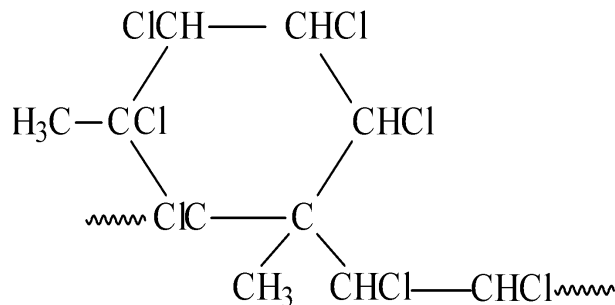
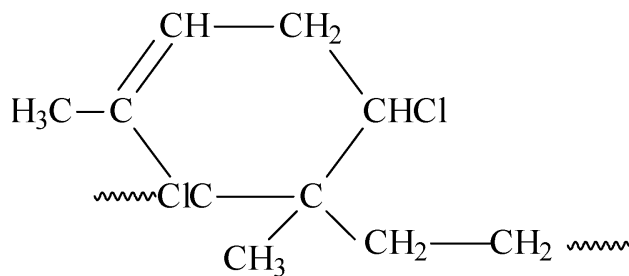
**Механизм** - замещение атома водорода  $\alpha$ -метиленовой группы

**Реализация** — пропускание газообразного хлора в раствор пластифицированного натурального каучука в среде четыреххлористого углерода при 80 °С.

Скорость процесса зависит от степени пластификации каучука, типа растворителя, концентрации раствора



После связывания 35 % хлора начинает происходить внутримолекулярная циклизация



Далее присоединение хлора идет как по двойным связям, так и развивается повсеместное замещение атомов водорода. Конечный продукт, состав которого соответствует формуле  $[\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{Cl}_7]_n$ , содержит 68 % хлора.

### Результат:

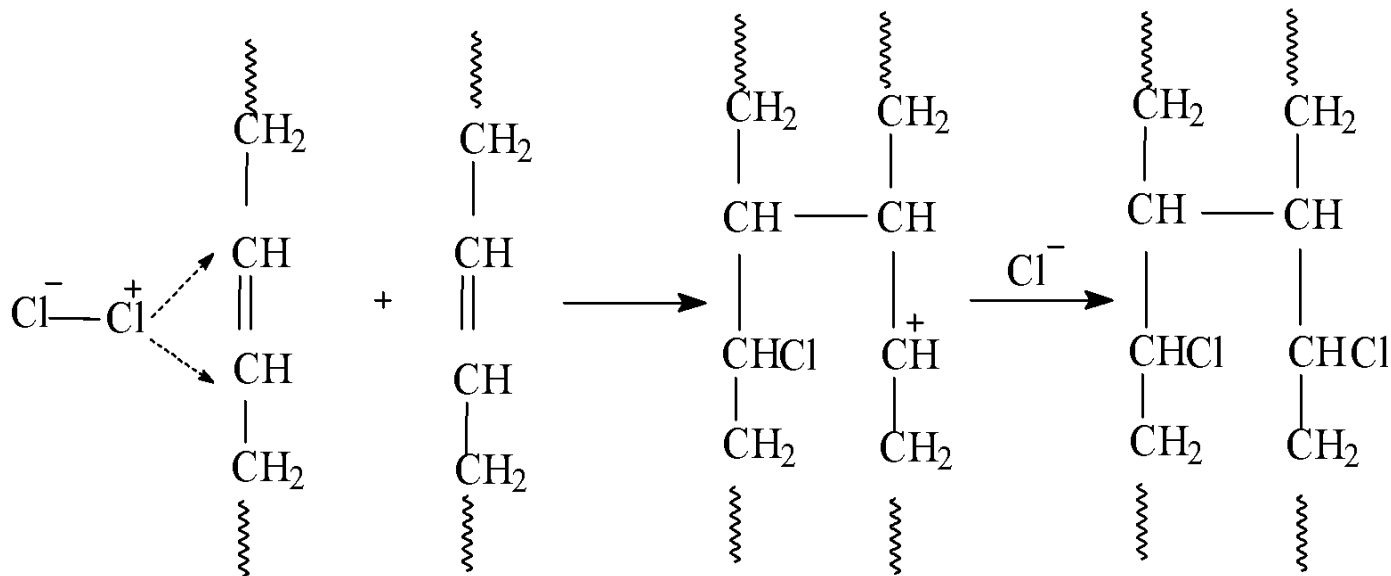
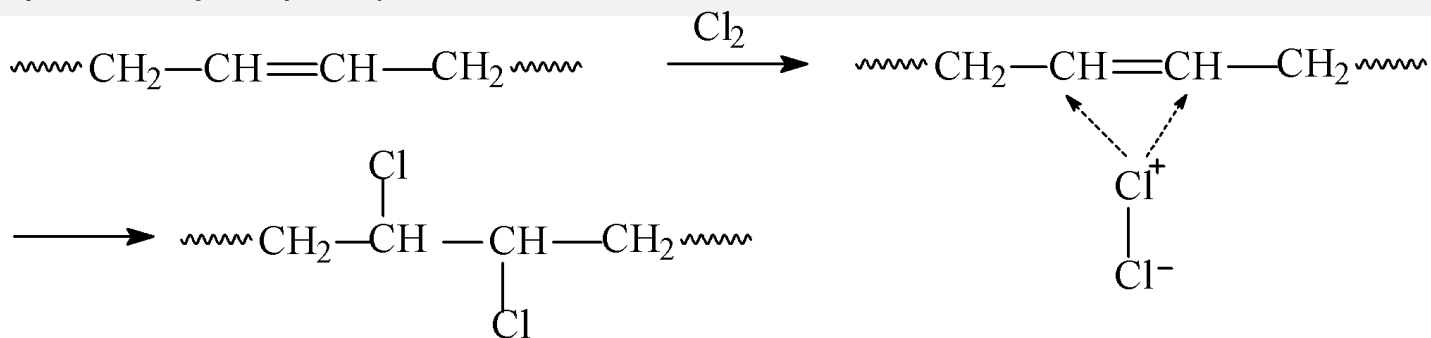
- повышается температура стеклования
- растворимость сохраняется, не растворяется только в бензине;
- негорюч, стоек к кислотам, щелочам, солям, медленно реагирует с аминами;
- используют для антикоррозионных покрытий и огнестойких пропиточных составов;
- Получают высококачественные клеи для крепления резин к металлам.

# Модификация полимеров

## 4.2. Хлорирование жидких каучуков:

Механизм - *транс*-присоединение хлора по двойным связям и реакции частичного сшивания

Реализация - пропускание хлора в неполярных растворителях (часто в четыреххлористом углероде)



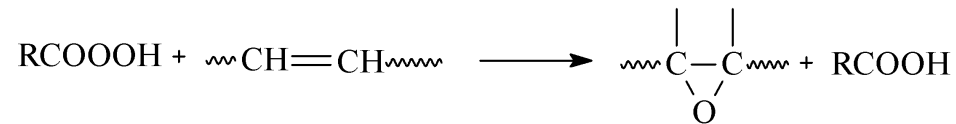
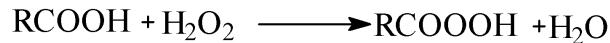
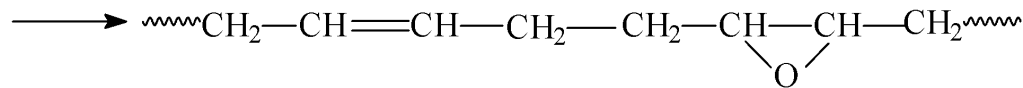
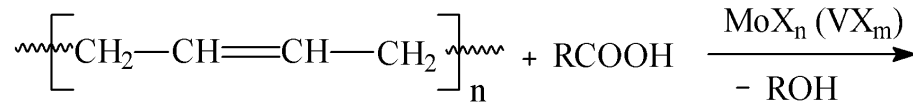
# Модификация полимеров

## 5. Эпоксидирование жидких каучуков

Механизм - присоединение **гидропероксидов** к звеньям жидкого каучука, присоединенным в цепи макромолекулы в 1,4-положении

Реализация - при 80-110 °С в среде растворителя (хлороформ, тетрахлорметан, бензол, толуол) в присутствии солей, оксидов или комплексных соединений молибдена или ванадия (концентрация катализатора 0,1-0,2 мас.% на полимер);

Соотношение каучук-гидропероксид варьируют от 2:1 до 15:1 моль, что позволяет менять содержание эпоксигрупп в цепи от 23 до 4 мас.%



Результат:

- глубина эпоксидирования не более 80 %;
- высокие прочностные и диэлектрические характеристики;
- высокая адгезия к металлам;
- применяют в качестве покрытий для металлов и пластмасс, адгезивов, заливочных компаундов в электротехнике, замазки.

### Первоначально процесс получения эпоксидных каучуков вели:

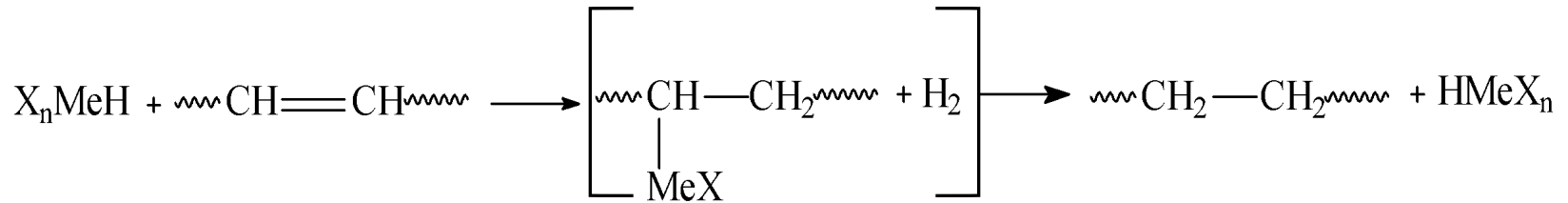
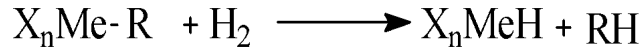
в среде растворителя путем введения в раствор жидкого каучука расчетного количества надкислоты (надмуравьиной, надуксусной или надбензойной) в среде растворителя (бензол, хлороформ) с добавлением ацетата или бикарбоната натрия.

### Недостатки метода:

- высокие взрывоопасность и коррозионная активность реакционной среды;
- сложность отделения каучука от органических кислот и утилизация их из сточных вод.

# Модификация полимеров

## 6. Гетерогенное и гомогенное гидрирование жидких каучуков



Тип гидрирования	Температура, °С	Давление водорода, Мпа	Катализаторы	Среда
<b>гетерогенное</b>	60-260	20	<i>на основе никеля, платины, палладия в большом (10-50%) количестве</i>	<i>Углеводородные растворители:</i> <i>алифатические или ароматические</i>
<b>гомогенное</b>	не выше 150	не более 5	<i>координационного типа, катализаторы Циглера-Натта (Ni, Co, Fe, Ti, Cr) + олефины или алкины или сам каучук</i>	

Результат:

- *повышенная термо-, химическая и окислительная стойкость.*

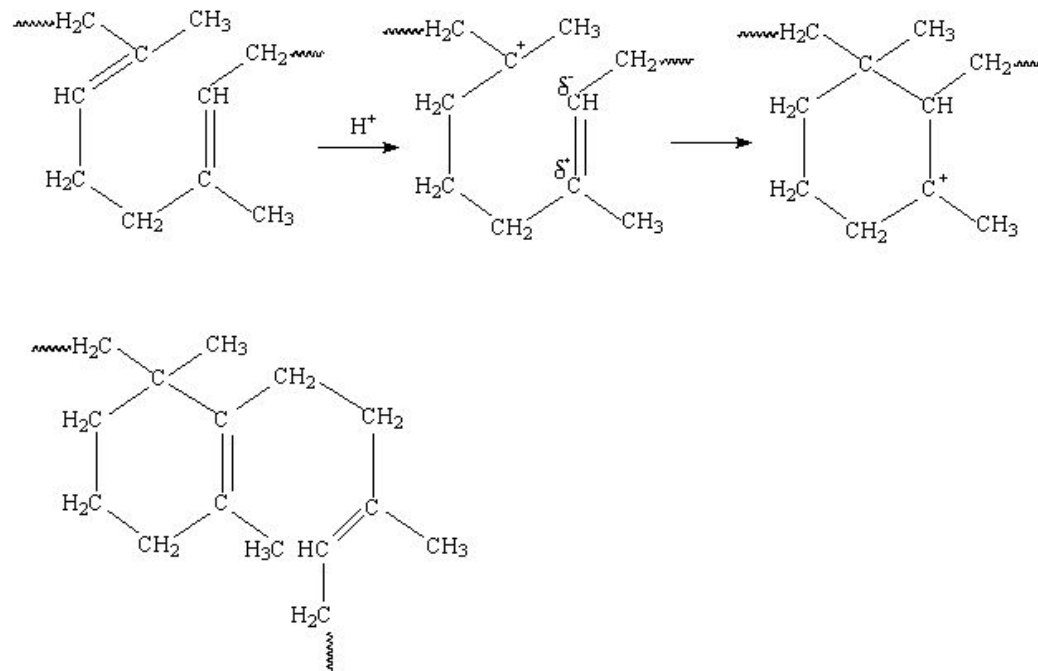


# Модификация полимеров

## 7. ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНАЯ ЦИКЛИЗАЦИЯ КАУЧУКА

Механизм - по катионному механизму через стадию образования иона карбония

Реализация – проводят в массе, в растворе или в дисперсии (латексе) под действием протонных или апротонных кислот ( $H_2SO_4$ ,  $HCl$ ,  $SiCl_4$ ,  $TiCl_4$ , сульфокислот) при температуре выше  $100\text{ }^\circ\text{C}$ .



Результат:

- получают жесткий термопрен;
- высокая хим-, водо- и атмосферостойкость;
- применяют для создания клея, способного скрепить резину с металлом;
- применяют для создания лакокрасочных материалов.