

Әл-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық университеті
Химия және химиялық технология факультеті
Органикалық заттар, табиғи қосылыстар мен полимерлер
химиясы және технологиясы кафедрасы

4 – Дәріс

Полимерлердің химиялық реакциялары, ерекшеліктері

6B07101 – Химиядағы наноматериалдар және нанотехнологиялар» білім беру бағдарламасы

К.Х.Н., ДОЦЕНТ: ТОҚТАБАЕВА АСЕЛЬ ҚЫРҒЫЗБАЕВНА

Мақсаты:

Полимерлердің химиялық реакцияларының мәнін түсіндіру, олардың молекулалық құрылымына, физика-химиялық қасиеттеріне және қолданылу салаларына әсерін көрсету. Полимерлердің химиялық түрлену жолдары арқылы жаңа қасиеттерге ие материалдарды (мысалы, суда еритін, өткізгіш, биологиялық ыдырайтын және т.б.) алу мүмкіндігін меңгерту.

Жоспары:

1. полимерлердің химиялық реакциялары туралы жалпы түсінік
2. полимер тізбегіндегі функционалдық топтардың реакцияға түсу қабілеті
3. полимерлердің негізгі химиялық түрлену түрлері:
 1. тотығу және тотықсыздану реакциялары
 2. гидролиз және этерификация
 3. амидтену және ацетилдену
 4. галогендеу, нитрлеу, сульфирлеу
4. полимердің құрылымы мен қасиеттерінің химиялық реакцияларға әсері
5. химиялық модификацияның практикалық маңызы.

Қысқаша тезис:

1. Полимерлердің химиялық реакциялары – макромолекулалардың құрылымын өзгертіп, жаңа қасиеттерге ие материалдар алу үдерісі.

Реакциялар үш түрге бөлінеді:

- Полимерлену дәрежесі **өзгермейтін** (мысалы, гидролиз, этерификация);
- Полимерлену дәрежесі **өсетін** (молекулааралық реакциялар, тігілу);
- Полимерлену дәрежесі **төмендейтін** (деструкциялану).

2.Химиялық түрленудің маңызы:

- Полимердің беріктігін, ерігіштігін, электрөткізгіштігін, биосәйкестігін арттырады.
- Жаңа материалдар (гидрогельдер, ионалмасу шайырлары, өткізгіш полимерлер) алуға мүмкіндік береді.

3.Полимер реакцияларының ерекшеліктері:

Төмен молекулалық қосылыстар реакцияларына ұқсас, бірақ макромолекула өлшемі мен құрылымы әсер етеді.

Реакция өнімдері бір молекулада қалып, бөлініп шықпайды.

Молекулаішілік және молекулааралық реакциялар жүруі мүмкін.

4. Реакцияларға әсер ететін факторлар:

- Конфигурациялық және конформациялық әсерлер;
- Функционалдық топтардың орналасуы;
- Макромолекуладағы сегменттердің қозғалғыштығы;
- Электростатикалық және концентрациялық әсерлер.

5. Негізгі реакциялар:

- Гидролиз, этерификация, амидтену, ацетилдену, тотығу, нитрлеу, сульфирлеу, галогендеу.**
- Тігілу реакциялары** арқылы торлы құрылымды полимерлер түзіледі (мысалы, каучукты вулкандау).
- Деструкциялану** нәтижесінде тізбек үзіліп, материал қасиеті нашарлайды (жылу, жарық, химиялық әсер).

Полимерлерді химиялық реакциялары бөлінеді:

- Полимерлену дәрежесі өзгермейтін реакциялар, яғни полимерге ұқсас түрлендірулер және молекулаішілік реакциялар.
- Полимерлену дәрежесі өсетін реакциялар, яғни молекулааралық реакциялар, жалғанған және блоксополимерлену.
- Полимерлену дәрежесі төмендейтін реакциялар, яғни полимерлердің деструкциялану реакциялары.

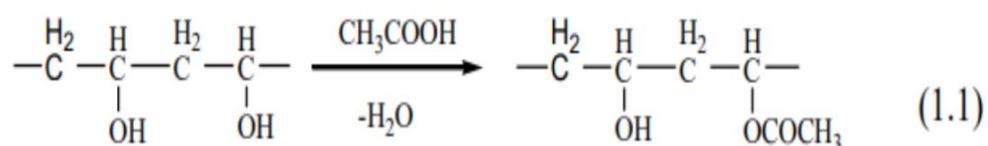
Полимерлердің химиялық реакциялары классикалық төмен молекулалы химияның реакциялардан ерекшеленбейді., дегенмен макромолекулалардың үлкен көлеміне және олардың құрылымының күрделілігіне байланысты полимер реакцияларының ерекше қасиеттері бар. Полимерлердің реакциялары мен төмен молекулалық қосылыстардың реакцияларының арасындағы негізгі айырмашылықтар төмендегідей.

•1. Полимерлер үшін төмен молекулалық қосылыстарға тән емес реакциялар мүмкін, мысалы, деполимерлену және молекулаішілік

циклизация. Деполимеризация – макромолекула тізбегінен мономер бірліктерінің рет-ретімен жойылуы.

•2. Төмен молекулалық қосылыстардың реакцияларынан айырмашылығы, егертөмен молекулалық қосылыстардың соңғы және аралық реакция өнімдерін бастапқы қосылыстардан бөлуге болса; полимер реакциялары жағдайында соңғы және аралық өнімдер бір макромолекуланың бөлігі болып табылады және оларды бөлуге болмайды.

Мысалы, төмен молекулалы спиртті этерификациялау кезінде жүйедегі реакцияның әрбір сатысында бөлуге болатын спирт, қышқыл, күрделі эфир және су болады. Винил спиртінің (пва) полиэтерификациясы кезінде реакцияның аралық өнімдері құрамында гидроксил және күрделі эфир топтары бар бөлуге болмайтын сополимерлер болады. (1.1 реакциясы):



Барлық осы процестердің салдары макромолекулалардың келесісипаттағы аномальды байланыстар түріндегі химиялыққауларының пайда болуы б олып табылады:

- 1) қанықпаған соңғы топтар (диспропорциялану реакциясыарқылы радикалды полимерлеу кезінде тізбек үзілгенде). Бұл топтартотығуға және әртүрлі өзгерістерге түсуге қабілетті;
- 2)«бас басына» немесе «соңы соңына» сияқты қалыптан тысқұрылымдар (рекомбинация реакциясы арқылы радикалдыполимерлеу кезінде тізбектің үзілуі);
- 3) полимерге тізбекті беру нәтижесінде немесе сополимерленунәтижесінде пайда болатын тармақтар және тізбектің негізгіқұрамында реакцияға қабілетті үшінші ретті сутегі атомдарыныңболуы;
- 4) сутегі атомдарының немесе аллил тобындағы галогеннің реакцияға қабілеттілігін арттыратын макромолекула тізбегіндегі қанықпаған винилен топтары;
- 5) макромолекула тізбектерінің стереохимиялық гетерогенділігі;
- 6) инициатордың немесе катализатордың қалдықтары;
- 7) макромолекулаларының тізбегінде әртүрлі гетероатомдардың болуы (оттегі, азот, күкірт және т.б.).

Кез келген химиялық реакциялардың бағыты мен механизмі төмен молекулалық қосылыстар және полимерлер бойынша анықталады.

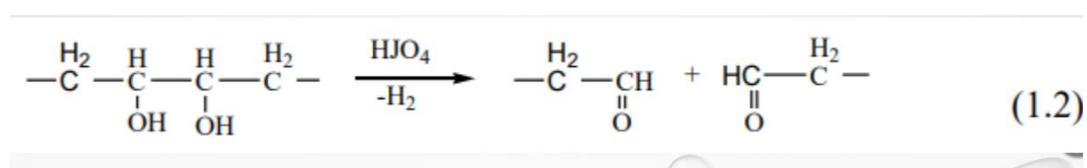
Төмен молекулалық қосылыстар - химиялық термодинамика заңдарымен және процесс шарттарымен анықталады.

Полимерлер:

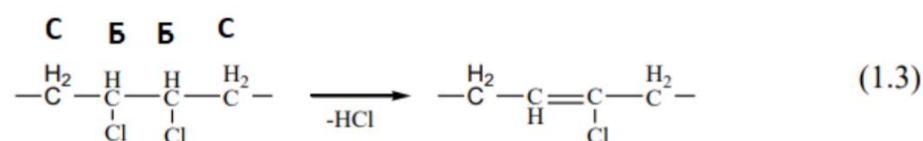
- химиялық термодинамика заңдарымен және процесс шарттарымен;
- полимерлердің тізбегіндегі буындардың таралуы бойынша және композициялық біртекті еместігі, конфигурациялық;
- функционалдық топтардың олардың реакцияға қабілеттілігіне өзара әсері, полимердің физикалық күйі, супрамолекулалық құрылымдардың табиғаты;
- макромолекулалардың сегменттік қозғалғыштығы.

Конфигурация әсері – реакцияның басында және соңында полимердің функционалдық топтарының айналасындағы айырмашылық болып табылады, ол реакцияның бағыты мен толықтығына, кинетикасына және реакция механизміне әсеретеді.

Функционалдық топтардың тізбек ұзындығы бойынша орналасуы олардың химиялық қасиеттеріне де әсер етеді. Мысалы, «қалыпты» құрылымды поливинил спиртінің макромолекулалары (байланыстар бойымен қосылған кезде) оттегі мен йод қышқылының (HIO_4) әсерінен деградацияға ұшырамайды, бірақ аномальді құрылымның пвс макромолекулалары (бас-бас түріне сәйкес буындардың қосылуы) оңай жойылады (реакция 1.2):



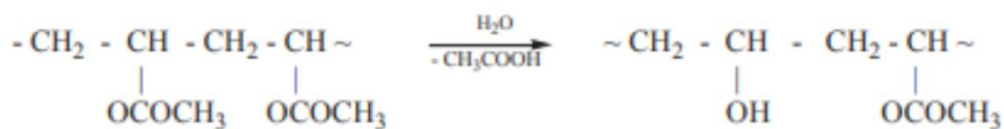
Тағы бір мысал: поливинилхлоридтің (пвх) тізбегіндегі буындардың «басы-соңы» түріне сәйкес орналасуында макромолекулалардың гидрохлорлануы және термиялық ыдырауы баяу жүреді, ал тізбектегі буындардың «басы - басына» сәйкес орналасуымен реакция жылдам жүреді (реакция 1.3):



Конформациялық әсерлер. Конформациялық әсерлердің екі түрі бар.

1.макромолекуланың бірнеше буындармен бөлінген функционал топтары реакцияға түсу үшін олар бір-біріне жақындау керек, яғни реакция жүру үшін қажетті конформацияның болуы және оның сақталуы шарт. Осындай әсерлер реакция жылдамдығын 10⁴ -10⁶ есе арттырады. Мұндай эффект ферментативті үдерістерге тән.

2.химиялық түрлену нәтижесінде макромолекуланың конформациясы өзгереді. Себебі, реакция кезінде макромолекуланың химиялық құрамы, ішкі және молекулааралық әсерлер, полимер тізбегіндегі буындардың ішкі айналмалы потенциалдық тосқауылдары және т.б. өзгереді. Реакцияның бас кезінде ыңғайлы болған макромолекула конформациясы өзгеріп, реакция жылдамдығын төмендетуі де

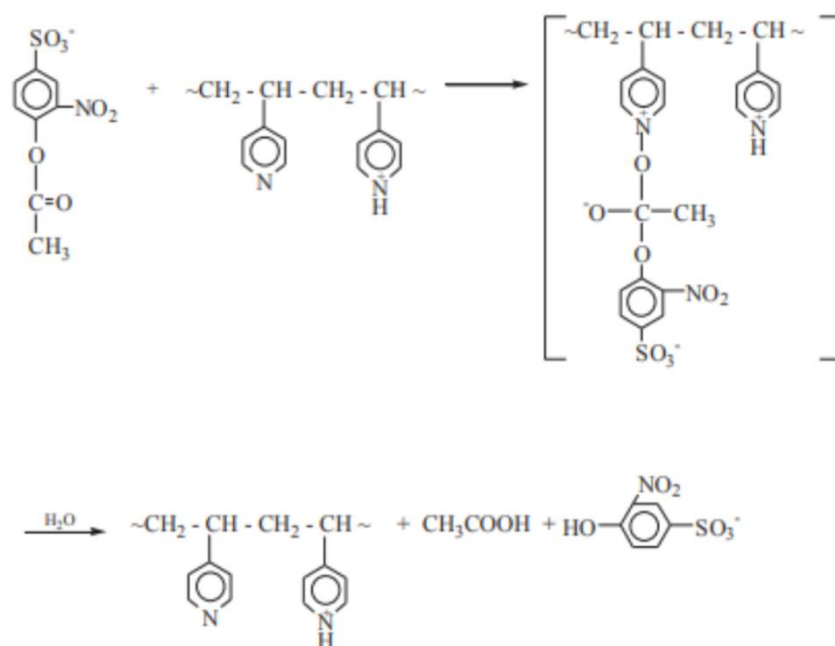


Концентрациялық әсерлер. Ерітіндідегі макромолекуланың маңында реакцияға түсетін реагенттің концентрациясының өсуіне байланысты реакция жылдамдығы артады. Мысалы, күрделі эфир байланыстары бар органикалық қосылыстардың полимерлік катализатор қатысындағы гидролизін айтуға болады. Катализатор ретінде полистиролсульфоқышқылын қолдануға болады. Реакция полимерлік катализатордың әсерінен жүретін гидролиздену жылдамдығы, төмен молекулалық қосылыс – толуолсульфоқышқылының қатысуымен өтетін реакция жылдамдығынан жоғары.

Молекуладан ірі түзілімдердің әсері. Төмен молекулалық реагент полимермен жанасқанда оның бетінде орналасқан функционал топтары ғана әрекеттеседі. Ал полимердің бетінде орналаспаған функционал топтармен әрекеттесу үшін реагент алдымен полимер қабатына диффузияланып өтуі керек. Диффузиялану ұзақтығы тек қана реакция жағдайларымен ғана емес, сонымен қатар полимердің және реагенттің химиялық құрылымымен, макромолекулалардың текшелену тығыздығымен анықталады. Макромолекуланың аморфты аймағының текшелену тығыздығы кристалл аймағына қарағанда төмендеу. Сондықтан төмен

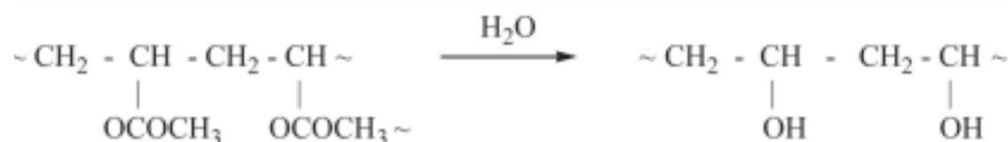
молекулалық реагенттердің макромолекуланың аморфты бөлігіне жақындау мерзімі кеміп, реакцияның жүру толықтығы артады.

Электростатикалық әсерлер. Зарядталған макромолекула төмен молекулалық реагентпен әрекеттескендегі реакция жылдамдығының өзгеруі электростатикалық әсерге байланысты. Мәселен, катализатор ретінде поли-4-винилпиридин қолданылған 3-нитро-4-ацетоксибензолсульфаттың гидролизін қарастырайық:

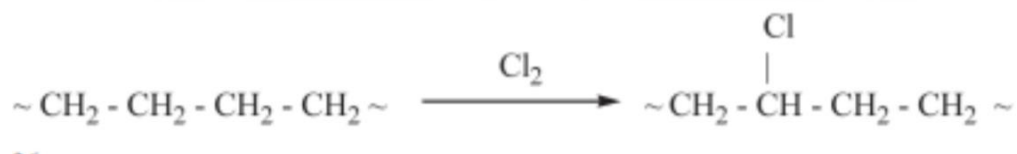


Полимерлену дәрежесі өзгермейтін реакциялар

1. Полимер алу. Мұндай реакция мономерлері белгісіз немесе полимерлену реакциясына түспейтін мономерлердің полимерлерін алу үшін қолданылады. Мысалы, поливинил спиртін тек поливинилацетатты гидролиздеу арқылы ғана алады:

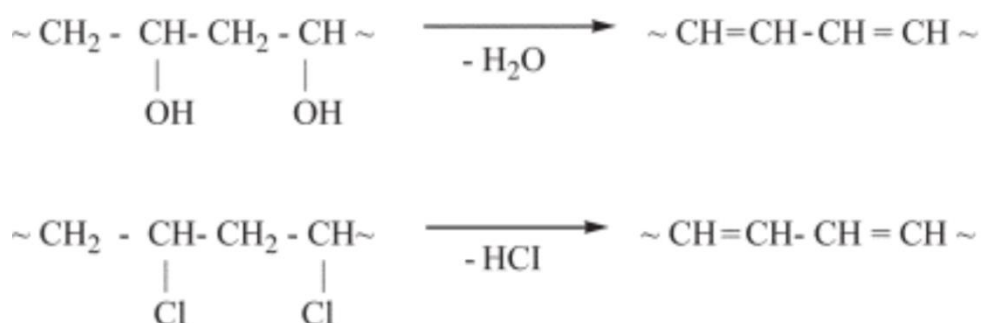


2. Жаңа химиялық қасиеттері бар полимерлер алу. Бұл реакцияларды басқаша полимерлерді химиялық түрлендіру деп те атайды. Химиялық түрлендірудің нәтижесінде алуан түрлі қасиеттері бар жаңа полимерлер алуға болады.



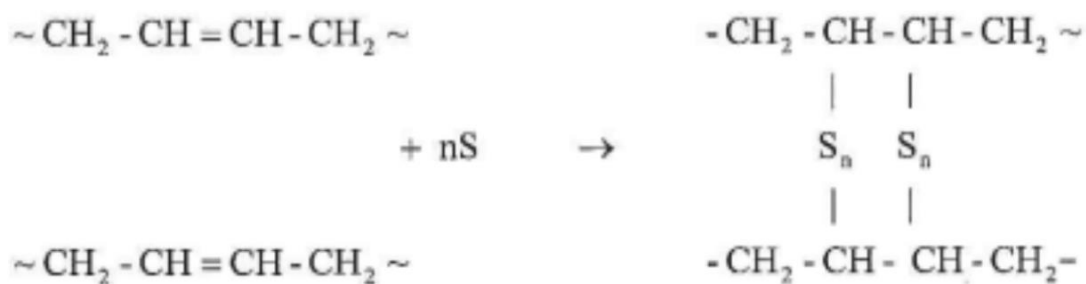
Молекулаішілік реакциялар

Бір макромолекулаға тән функционал топтарының немесе негізгі тізбек атомдарының химиялық реакцияларын молекулаішілік реакциялар деп атайды. Реакция нәтижесінде макромолекуланың құрамы өзгереді.



Молекулааралық реакциялар деп бірнеше макромолекулалардың бір-бірімен әрекеттесу реакцияларын айтады. Бұл реакцияларды тігілу деп те айтады, ол тігуші агенттердің немесе жылудың, жарықтың, радиация сәулелерінің әсерінен жүреді. Түзілген торлы полимерлер ерігіштігін және қайтымсыз пластикалық деформациясын жояды. Олардың физика-химиялық сипаттамалары өзгереді. Тордың жиілігі артқан сайын, әсіресе, полимердің қаттылығы, жұмсау температурасы және жоғары температураға шыдамдылығы артады

Тігілу үдерістері өнеркәсіпте кең қолданылады, мысалы, каучукты вулкандауда, пластмассаларды қатайтуда, лак-бояу сырларын кептіргенде, тері илеуде. Реакция жалпы түрде мына сызбанұсқамен жүреді:



мұндағы $n = 1 - 8$

Блок- және жалғанған сополимерлеу

Блок- және жалғанған сополимерлерді алу полимерлердің химиялық модификациялау әдістерінің ең кең қолданылатын әдістерінің бірі. Өртүрлі мономер буындары бірінен соң бірі немесе кездейсоқ орналасқан статистикалық сополимерлермен салыстырғанда, блок- және жалғанған сополимерлердің макромолекулалары химиялық байланыс арқылы қосылған құрамы және құрылымдары өзге бөлшектерден тұрады.

• егер осы бөлшектер тізбектің бойымен қосылса, блок сополимер деп аталады. Блок сополимерлердің құрамын келесі түрде бейнелеуге болады:

• $(a)n-(b)m$; $(a)n-(b)m-(c)e$; $(a)n-(b)m$; $(a)n-(b)m-(c)e$ және т.б.

• мұнда а, в, с – мономер буындары;

• n, m, e – блоктағы буындар саны.

Блоктың компоненттері тек гомополимерлерден емес, сонымен қатар сополимерлерден тұруы мүмкін:

• ...AAAA...

...BABBAABA...

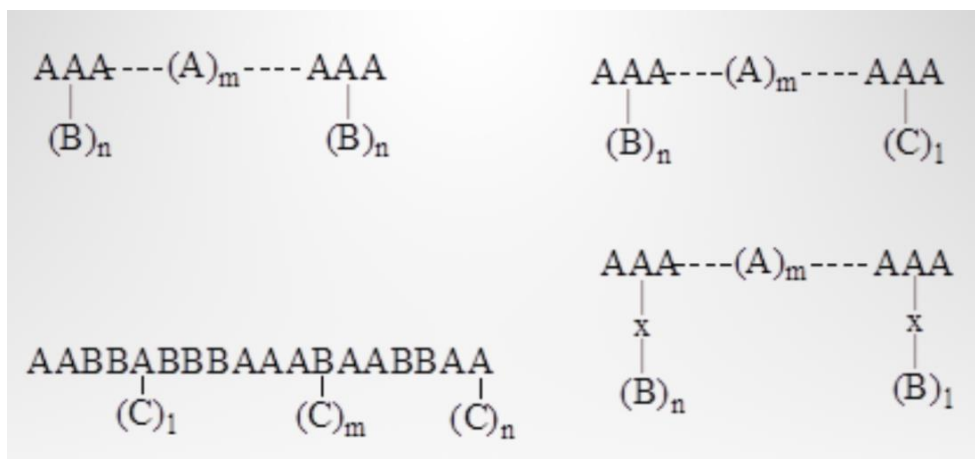
• гомополимер (а)

сополимер а және в

• блоктар өзара тікелей байланыс арқылы және төменгі молекулалы тігуші агент х арқылы байланысуы мүмкін:

• $(A)N-X-(B)M-X-(A)N$.

• бір мономерден және әртүрлі құрылымды блоктардан тұратын полимерлер (мысалы, изо- және синдиотактикалық конфигурациялар) стереоблок-сополимерлер деп аталады. Жалғанған (немесе тігілген) сополимерлер деп негізгі және қосалқы тізбектерден тұратын тармақталған жоғары молекулалық қосылыстарды атайды:



Полимерлену дәрежесін төмендететін реакциялар

Полимерлену дәрежесін төмендететін реакциялар макромолекуланың негізгі тізбегінің үзілуі арқылы жүреді және оларды деструкциялану (құрылымсыздану) деп атайды. Макромолекуланың үзілуі полимердің құрылымына және деструкциялану факторларына сәйкес әр түрлі механизммен жүреді. деструкцияланудың салдарынан полимерлік материалдардың қасиеттері едәуір өзгереді және одан жасалған бұйымдардың пайдалану мерзімі кемиді.

Деструкциялану физикалық және химиялық болып екіге бөлінеді.

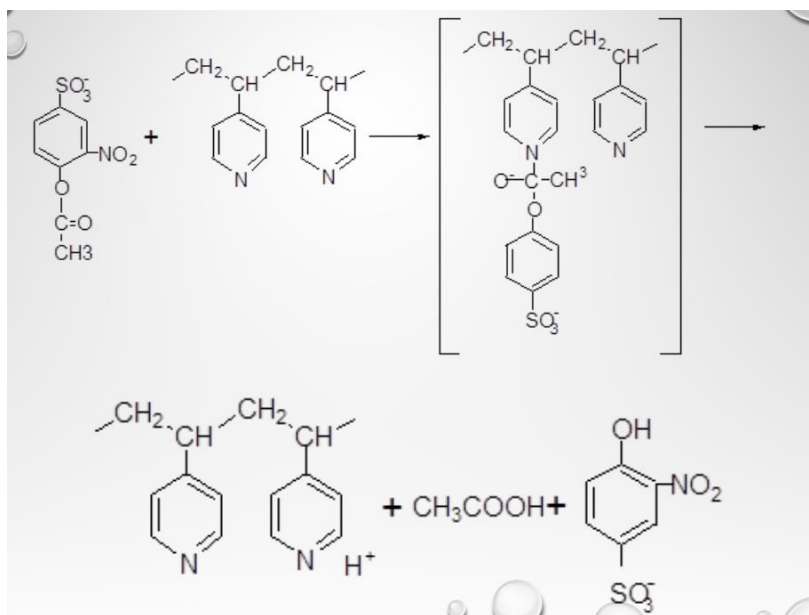
Физикалық: Физикалық деструкциялану физикалық әсерлердің, мысалы жылудың (термиялық деструкциялану), жарықтың (фотохимиялық), иондалған сәулелердің (радиациялық) және сыртқы күштің (механикалық) нәтижесінде жүреді.

Химиялық: Химиялық бұзылу химиялық реагенттердің (тотығу, гидролиз, ацидолиз, аминализ, алкоголиз) және ферменттердің әсерінен жүреді.

Электростатикалық әсер

• макромолекулалардың функционалды топтарының реакцияға түсу қабілеттілігіне зарядталған макромолекуламен әрекеттесетін молекулалар арасындағы байланыс та әсер етеді. Егер әрекеттесетін екі бөлшектің зарядтары әртүрлі болса, жылдамдық жоғарылайды.

• зарядтардың реакцияға түсу қабілеттілікке әсерін полимерлі реагент поли-4-пиколлиннің қатысуымен жүретін 3-нитро-4-ацетоксибензол-сульфоқышқылының гидролиз реакциясын талдап көрсетуге болады.



Қорытынды:

•полимерлердің химиялық реакциялары олардың молекулалық құрылымын өзгертудің және қасиеттерін жетілдірудің негізгі әдісі болып табылады. Реакциялардың жүруі полимер тізбегіндегі функционалдық топтардың белсенділігіне, макромолекула құрылымына және сыртқы жағдайларға (температура, еріткіш, катализатор) байланысты.

Химиялық модификация нәтижесінде полимерлердің адгезиясы, ерігіштігі, механикалық және электрлік қасиеттері өзгереді. Мұндай түрленулер жаңа буын материалдарын – ионалмасу шайырларын, өткізгіш полимерлерді, биосәйкесті гидрогельдерді және қорғаныш жабындарды – синтездеуге мүмкіндік береді.

Сондықтан полимерлердің химиялық реакциялары полимер химиясының теориялық негізін және практикалық қолдану бағытын анықтайтын маңызды бөлім болып табылады.

Өз-өзі бақылау сұрақтары:

1. Полимерлердің химиялық реакциялары қандай түрлерге бөлінеді?
2. Полимерлену дәрежесі өзгермейтін реакцияларға қандай мысалдар келтіруге болады?
3. Полимер реакциялары мен төмен молекулалық реакциялар арасындағы айырмашылық неде?
4. Молекулалық және молекулааралық реакциялар дегеніміз не?
5. Полимер реакциясының жүру жылдамдығына қандай факторлар әсер етеді?

6. Конфигурациялық және конформациялық әсерлердің мәні неде?
7. Электростатикалық әсер дегеніміз не және ол реакцияға қалай ықпал етеді?
8. Торлы полимерлер қандай процесте түзіледі?
9. Деструкциялану қандай факторлардың әсерінен жүреді?
10. Полимерлердің химиялық түрленуінің практикалық маңызы қандай?

Әдебиет:

1. Тоқтабаева А.Қ. Полимерлік Қомпозиттік Материалдарды Алу Және Зерттеу Әдістері. Алматы, 2009. -153б.
2. Ирмухаметова Г.С. Основы Технологии Полимерных Композиционных Материалов: Учеб. Пособие Для Вузов; Казну Им. Аль-Фараби. - Алматы: Қазақ Ун-Ті, 2016. - 175 С.
3. Полимерные Композиционные Материалы: Структура, Свойства, Технология. Под.Редакцией Берлина А.А. – Спб., Изд-Во «Профессия», 2008. – 560с.
4. Принципы Создания Композиционных Полимерных Материалов А.А. Берлин, С. А. Вольфсон, В. Г. Ошмян, Н. С. Ениколопов. — М.: Химия, 1990. — 240 С.
5. Сайфуллин, Р.С. Физикохимия Неорганических Полимерных И Композиционных Материалов / Ренат Саяхович Сайфуллин- М.: Химия, 1990.- 239 С.
6. Полимерные Композиционные Материалы: Структура, Свойства, Технология: Учеб. Пособие / М. Л. Кербер И Др.; Под Общ. Ред. А. А. Берлина- Спб.: Профессия, 2009.- 556, [4] С.