

14-дәріс

Аты. Полимерлерді химиялық түрлендірудің реакциялары, ерекшеліктері.

Мақсаты: келесі танымдық оқыту нәтижелерін қалыптастырады:

- макромолекулалардың полимерлену дәрежесінің өзгеруіне әкелетін реакциялар түрлерін жүйелеу;
- қыздыру, тотығу және сәулелену әсерінен полимерлерде болатын реакцияларды сипаттаңыз.

Дәрістің мазмұны: Полимерлердің химиялық реакциялары. Полимерлердің химиялық түрленуінің төменмолекулалық қосылыстардың реакцияларымен салыстырғандағы ерекшеліктері. Тізбек эффекті, конфигурациялық, конформациялық және электростатикалық эффектілер. Концентрацияның және молекуладан жоғары құрылымдардың әсері.

Сынақ сұрақтары:

Макромолекулаларды жоюдың мүмкін реакцияларын атаңыз.

Сізге белгілі макромолекулаларды тігу реакцияларының түрлерін атаңыз.

Полимераналогиялық түрлендірулерде циклизацияға мысалдар келтіріңіз.

Дәріс мазмұны бойынша әдебиеттер:

1. Ерғожин Е.Е. Жоғары молекулалық қосылыстар химиясы. – Алматы: Альманах, 2019. - 451 б.
2. Ерғожин Е.Е., Құрманәлиев М.Қ. Полимерлердің химиясы мен физикасы. – Алматы: ҚР Жоғары оқу орындарының қауымдастығы, 2012. - 391б.
3. Ерғожин Е.Е., Құрманәлиев М.Қ. Жоғары молекулалық қосылыстар химиясы. – Алматы: Print-S, 2008. – 407 б.
4. Абдықалыкова Р.А. Полимерлерді хим. түрлендіру ж/е модиф. // Оқу құр. – Алматы: Қазақ унив, 2003. – 44 б.
5. Абдықалыкова Р.А., Рахметуллаева Р.К., Үркімбаева П.И. Оқу құралы. – Алматы: Қазақ университеті, 2015. – 253 б.
6. Қаржаубаева Р.Ф. Полимерлеу процестерінің химиясы // Оқу құр. – Алматы: Қазақ университеті, 2002. – 80 б.
7. Семчиков Ю.Д. Высокомолекулярные соединения: Учебник для вузов. – М.: Академия, 2008. – 366 с.
8. Киреев В.В. Высокомолекулярные соединения. Учебник. – М.: Юрайт, 2020. – Т1, 365 с, Т2, 243 с.
9. Зезин А.Б. Высокомолекулярные соединения. Учебник и практикум. – М.: Юрайт, 2017. – 340 с.
10. Кулезнев В.Н., Шершнева В.А. Химия и физика полимеров. – М.: Колос С, 2014. – 367 с.

Полимерлерді химиялық түрлендірудің реакциялары, ерекшеліктері.

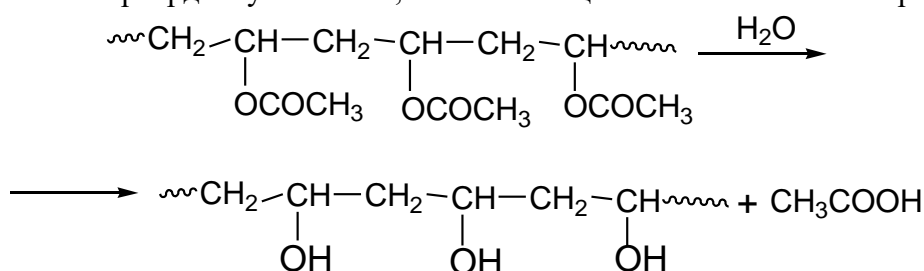
I. Полимерлену дәрежесі өзгермейтін реакциялар

Полимерлену дәрежесі өзгермейтін реакцияларға полимераналогты және ішкі молекулалық реакциялар жатады.

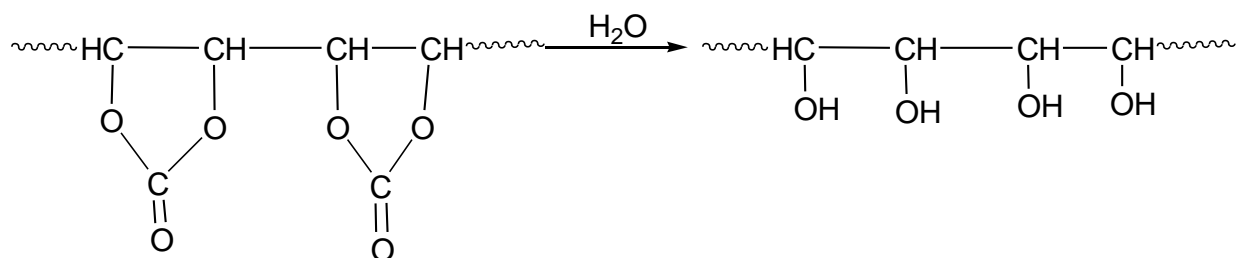
Полимераналогты түрлендіру

Полимераналогты түрлендіру деп макромолекуланың негізгі тізбегінің байланысын үзбейтін полимерлердің функционалды топтарының төменгі молекулалы қосылыстармен әрекеттесу реакцияларын атайды. Полимераналогты түрлендіру реакциясынан алынған қосылыстың негізгі тізбегінің құрылымы алғашқы полимердің құрылымына ұқсас болады, сондықтан бұл реакциялар полимераналогты деп аталады (аналог – ұқсас).

Бұл реакцияларды қолданудың негізгі екі жолын атауға болады: біріншіден, осы реакцияны пайдаланып мономері белгісіз немесе мономерлері полимерлеу реакциясына түсе алмайтын полимерлерді алу. Мысалы, поливинилацетаттан поливинилспиртін алу:



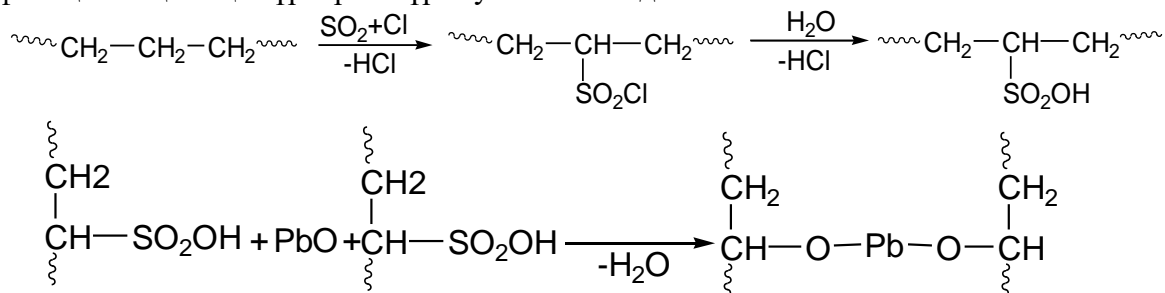
және поливинилкарбонатты гидролиздеу арқылы полигидроксиметиленді алу



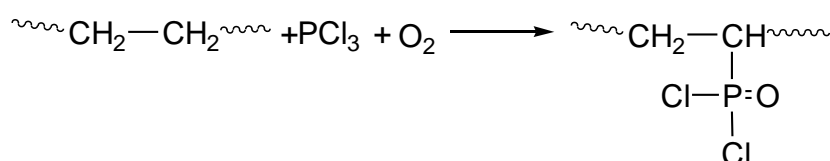
Алынған полимерлерге сәйкес келетін мономерлер – винил спирті мен винилгликоль жок. Сондықтан өнеркәсіптің көптеген салаларында қолданылатын бұл полимерлер тек полимераналогты түрлендіру әдісімен алынады. Полигидроксиметилен синтетикалық талшықтардың гидрофильдігін жоғарылату үшін (яғни бояуға қабілеттілігін жоғарылату) қосылады. Ал поливинил спирті – синтетикалық талшықтар, синтетикалық қағаз, судағы ерітіндісі медицинада қан алмастырғыш – плазма ретінде қолданылады.

Полимераналогты реакциялардың қолдануының екінші жолы – полимерлерді химиялық модификациялау. Полимерлерді модификациялау деп полимерлердің физика-химиялық және физика-механикалық қасиеттерін алдын ала болжап өзгерту процесін атайды. Мысалы, целлюлозаның әртүрлі туындыларын алу (ацетилцеллюлоза, нитроцеллюлоза, карбоксицеллюлоза және т.б.). Өнеркәсіпте жүргізілетін полиэтиленді хлорлау процесін атауға болады. Полиэтиленнің шынылану температурасы – -70°C , яғни осы температурада ол каучук сияқты болу керек. Бірақ полиэтиленнің бөлме температурасында кристалдану қабілеттілігі жоғары, сондықтан ол кристалды пластик ретінде болады. Полиэтилен тізбегіне хлор атомдарын енгізген кезде реттілігі бұзылып, полимер кристалдану қабілеттілігінен айрылады. Сондықтан 30-40%-ға хлорланған полиэтиленді каучук ретінде қолдануға болады, ал хлорлану дәрежесін одан әрі жоғарылатқанда полимердің қатаңдығы жоғарылап, шынылану температурасы да көтеріледі. Егер полиэтиленді сульфохлорлауға түсірсе, алынған полимер шытынамайтын

болады, майларда ісінбейді. Сонымен қатар тізбекті – SO₂Cl тобының болуы модификацияның басқа түрлерін жүргізуге жол ашады. Мысалы:



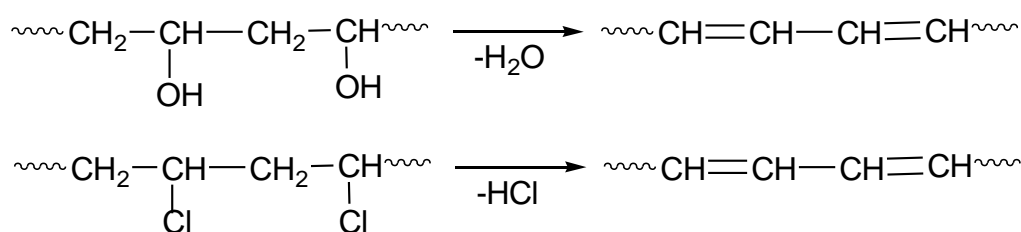
Реакция нәтижесінде алынған тігілген құрылымды полимер температураның әсеріне төзімді келеді. Фосфорхлорланған полиэтилен әрі химиялық белсенді, әрі отқа төзімді болады:



Ішкімолекулалықреакциялар

Ішкі молекулалық реакцияларда бір макромолекуланың атомдары немесе функционалды топтары өзара әрекеттеседі. Ішкі молекулалық реакцияларды үш топқа бөлуге болады:

1. Төменгі молекулалы қосылыс бөліп шығаратын және қанықпаған байланыстар түзетін реакциялар. Мысалы, поливинил спиртіңде гидрлеу және поливинилхлоридті дегидрохлорлау кезінде су және гидрохлорид бөлініп шығады:



Түзілген поливинилен деп аталатын полимер тізбегінде қосарланған қосбайланыстар пайда болады. Осындай түрлендірудің нәтижесінде температураға төзімді, жартылай өткізгіштік және магнитті қасиеттері бар полимер алынады.

II. Полимерлену дәрежесін жоғарылататын реакциялар

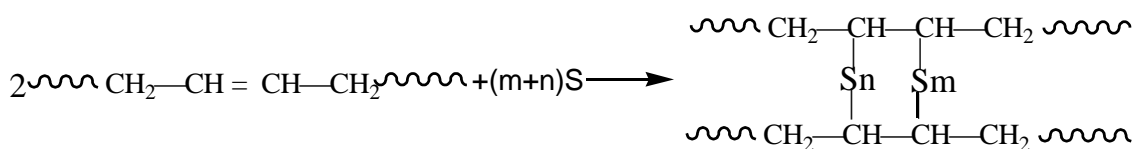
1 Молекулааралық реакциялар

Макромолекулалық реакциялар деп екі немесе одан да көп макромолекулалардың өзара немесе төменгі молекулалы қосылыстың қатысуымен жүретін реакцияларды атайды.

Полимерлі қосылыстардың бір ерекшелігі олардың кейбір қасиеттерінің, әсіресе ерігіштік және тұтқырлықтарының, макромолекулалар арасындағы әрекеттесуге сезімтал болуы. Шынында да, екі макромолекула арасында бір ғана байланыс түзілсе, үш өлшемді құрылым пайда болады. Эластомерлердің (каучуктардың) макромолекулаларының арасында көлденең байланыстарды түзу процесі *вулкандау* деп аталады.

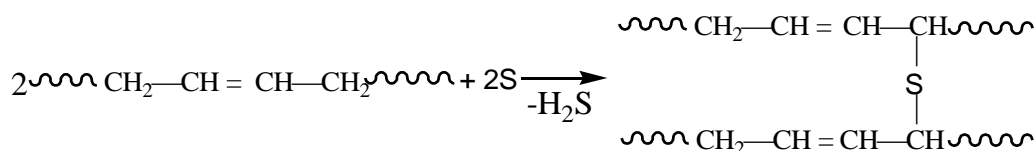
Вулкандау процесі күкіртті, күкіртсіз және сәуленің әсерінен вулкандау деп бөлінеді.

Күкіртті вулкандау тізбегінде қос байланыстары бар полимерлерді күкіртпен қосып 130-160°C қыздыру арқылы түзіледі. Бұл реакциялар төмендегі сызбанұсқасына сәйкес жүреді:

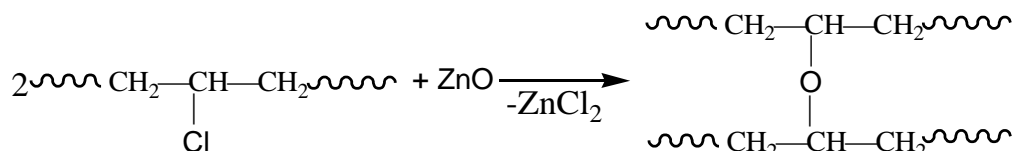


$$m=1-8; n=0-8.$$

Сонымен қатар күкірт қос байланыстың α- жағдайында орналасқан қозғалғыш сутек атомымен әрекеттесуі мүмкін. Онда тігілген полимердің құрамында қос байланыстар сақталып қалады:



Күкіртсіз вулкандау құрамында қос байланысы жоқ каучуктер үшін жүргізіледі. Мысалы, хлорланған полиэтилен негізіндегі каучуктарды вулкандау металл тотықтарымен жүргізіледі:



Макромолекулалар оттегі атомы арқылы тігіледі.

2 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:

$(A)_n-(B)_m$; $(A)_n-(B)_m-(A)_n$; $(A)_n-(B)_m$; $(A)_n-(B)_m-(C)_e$ 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...

гомополимер (А)

...BABBAABA...

сополимер А және В

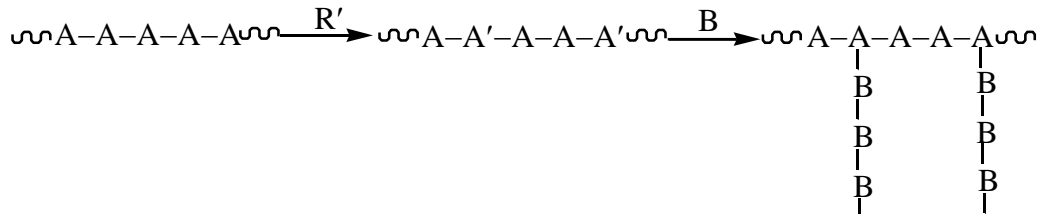
Блоктар өзара тікелей байланыс арқылы және төменгі молекулалы тігуші агент Х арқылы байланысуы мүмкін:

$(A)_n-X-(B)_m-X-(A)_n$.

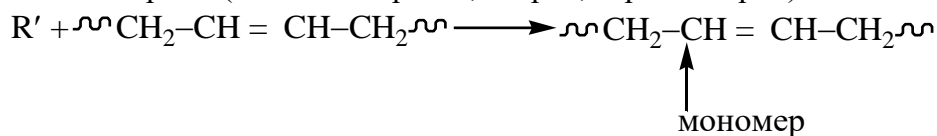
3 Блок және жалғанған сополимерлерді алу әдістері

Блок және жалғанған сополимерлерді алу әдістерін екі топқа бөлуге болады. Оның бірі – полимерлердің (макромолекулалы инициатордың) мономермен әрекеттесуі, екіншісі – екі немесе одан да көп полимерлердің өзара әрекеттесуі. Бұл тарауда бірінші әдіс қарастырылады.

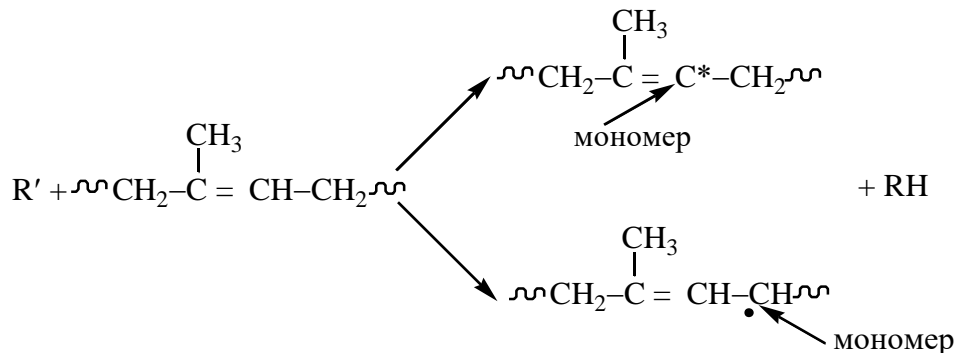
Макромолекулалық инициатордың мономермен әрекеттесу әдісі негізінде полимерлі компонентті тізбегінің соңында немесе ортасында белсенді тобы бар инициатор ретінде қолдану жатыр. Белсенді топ ретінде функционалды топтар және әртүрлі топшалар (асқын тотық, гидроасқын тотық) жатады. Бұл белсенді топтар сәйкес жағдайда полимерлеу процесінің инициаторы рөлін атқара алады. Мысалы, өнеркәсіпте жалғанған сополимерлер алудың ең көп тараған әдісі $(A)_n$ полимерінің қатысуында B мономерінің радикалды полимерлеуін жүргізу:



Бұл жағдайда полимер арқылы тізбектің берілу процесі жүреді, сондықтан $(A)_n$ полимерінің тізбегінде белсенді орталықтар пайда болады да, олар B мономерінің полимерленуін және жалғануын иницирлейді. Бұл әдісте, әсіресе қанықпаған байланыстары бар полимерлер қолданылады, яғни әртүрлі каучуктарға винил қатарының мономерлерін жалғастырады (метилметакрилат, стирол, акрилонитрил):



Егер полибутADIENнің орнына изопренді қолданғанда процесс өзгеше жүреді. Бұл жағдайда инициатор радикалы қос байланысқа «шабуыл» жасаумен қатар қозғалғыш α-метилен тобымен де әрекеттеседі, сонда екі түрлі макро радикал пайда болады:



Ш. Полимерлену дәрежесін төмендететін реакциялар

Полимерлі материалдарға өңдеу және пайдалану кезінде әртүрлі факторлар (жылу, сәуле, ауадағы оттегі, радиация, химиялық реагенттер, механикалық күш, микроорганизмдер) бірігіп әсер етеді. Осы әсерлердің нәтижесінде физикалық және химиялық процестер жүріп, алғашқы полимер бұзыла бастайды және олардың пайдалы физикалық-механикалық қасиеттері төмендейді. Полимерлердің эксплуатациялық сипаттамаларының төмендеуі макромолекуланың негізгі байланысының үзілуімен және молекулалық массаның төмендеуімен жүреді. Бұл процесс полимерлердің тозуы деп аталады. Сонымен, макромолекуланың негізгі тізбегінің байланыстарының үзілуімен, соның салдарынан полимердің полимерлену дәрежесінің төмендеуімен жүретін реакциялар деструкция (бұзылу) реакциялары деп аталады.

Полимерлі материалдардың деструкциясының механизмі мен кинетикасы модельді төменгі молекулалық қосылыстың бұзылу механизмі мен кинетикасына сәйкес келеді деп тұжырымдауға болады. Шынында да, мысалы, полиэтилен қыздырған кезде гександы қыздырғандағы сияқты бұзылады. Бірақ полиэтиленнің ыдырау температурасы гексанның сәйкес температурасынан 200°C төмен.

Көптеген полимерлі материалдардың термиялық деструкциясы сәйкес төменгі молекулалы қосылыстардың деструкциясынан өзгеше жүреді. Мысалы, карбон қышқылдарының этил эфирлерін 450°C қыздырғанда, этилен және сәйкес карбон қышқылына ыдырайды. Ал полиметакрилатты қыздырғанда 250°C шамасында тек қана мономерге дейін ыдырайды. Яғни модельді қосылыстың ыдырау температурасынан 200°C-ге төмен температурада ыдырайды.

Полимерлі тізбектің үзілуін туғызатын агенттің табиғатына қарай деструкция физикалық және химиялық болып бөлінеді.

Полимерлердің физикалық деструкциясы

Физикалық деструкция физикалық факторлардың әсерінен жүреді. Олар – жылу (термиялық деструкция), сәуле (фотохимиялық және радиациялық деструкция), полимерлерді пайдаланғанда және өндегенде макромолекулалардың механикалық күштің әсерінен бұзылуы (механикалық деструкция). Енді қысқаша осы деструкциялардың механизмін қарастырайық.

Термиялық деструкция. Бұл деструкция жылудың әсерінен макромолекуланың бір химиялық байланысын үзуге жеткілікті энергия шоғырланған кезде жүреді. Әрбір полимер белгілі бір температурада тез ыдырай бастайды. Көпшілік полимерлер үшін (термотөзімді полимерлерден басқа) ол температура 200-300°C аралығында. Әдетте макромолекуланың деструкциясы әлсіз байланыс арқылы жүреді. Полимердегі әлсіз байланыс үш түрлі болады:

1. Құрамында қос байланыс бар полимерде қос байланыспен $-CH_2 - CH = CH - CH_2 - CH_2 - CH = CH - CH_2 -$ қосарланып орналасқан байланыстың үзілуі ықтимал, себебі түзілген аллил типті радикалдың тұрақтылығы жалғыз электронның қос байланыспен қосарлануы арқылы жоғарылайды.

4-кесте

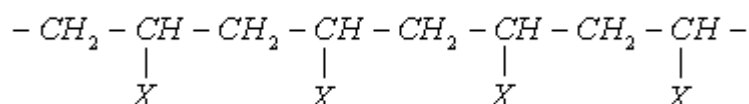
Әртүрлі көмірсутектерінің көміртек байланыстарының үзілу энергиясының шамалары

Көмірсутек	CH ₃ -CH ₃	CH ₃ -CH ₂ -CH ₃	CH ₃ -CH=CH ₂	CH ₃ -CH ₂ -CH=CH ₂
E (ккал/моль)	83	82	90	60

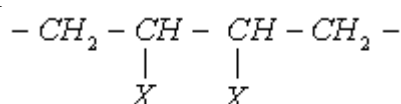
1. Полимер тізбегін құрап тұрған буындардан химиялық табиғаты ерекше соңғы топтар. Мысалы, полиметилметакрилатты радикалды полимерлегенде тізбектің үзілуі диспропорция арқылы жүрген жағдайда алынған полимердің термодеструкциясы анионды полимерлеу әдісімен алынған синдио- немесе изотактикалық полиметилметакрилаттың термодеструкциясынан 70°C төмен температурада жүреді.

2. Полимер тізбегінің ретсіз құрылымы.

Полимер тізбегінің құрылымы өте күрделі болады, мысалы:



Бұл көрсетілген бейне идеалды жағдай. Егер өсіп келе жатқан макрорадикалдар рекомбинация әдісімен үзілсе, құрылым басы-басы байланыста болады:



Фотохимиялық деструкциямакромолекуланың негізгі тізбегіндегі химиялық байланыс энергиясымен квант энергиясының шамалары салыстырмалы болған жағдайда жүреді.

Радиациялық деструкция кезінде полимерге γ -сәулесі, α және β -бөлшектері, нейтрондар әсер етеді. Аталған бөлшектердің барлығының энергиясы химиялық байланыстың энергиясынан жоғары болғандықтан, радиоактивті сәулелендіргенде қандай да болмасын полимер бұзыла бастайды. С-С және С-Н байланыстары үзілген кезде төменгі молекулалы қосылыстармен қатар макрорадикалдар деструкция процесін әрі қарай жүргізе алады.

Механикалық деструкция полимерлерді механикалық өңдеген кезде туатын механикалық кернеудің нәтижесінде жүретін процесс. Полимерлі денені деформациялауға жұмсалатын жұмыс энергиясы оның құрамындағы барлық химиялық байланыстардың энергиясынан біршама аз. Сонда да денеге түсіп тұрған механикалық кернеудің әсерінен молекула бойымен күштің таралуы біртекті болмайды. Сондықтан релаксациялық процестің әрбір кезеңінде кейбір молекулалар үзіле бастайды. Макромолекуланың үзілуі температураға тәуелді болады.

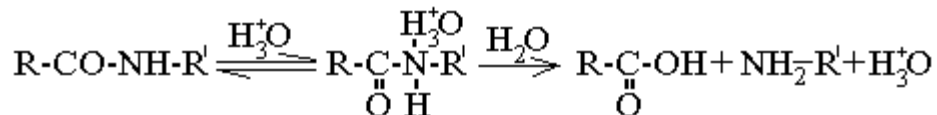
Полимерлердің химиялық деструкциясы

Полимерлердің химиялық деструкцияға бейімділігі оның макромолекуласының негізгі байланыстары мен функционалды топтарының табиғатымен белгіленеді.

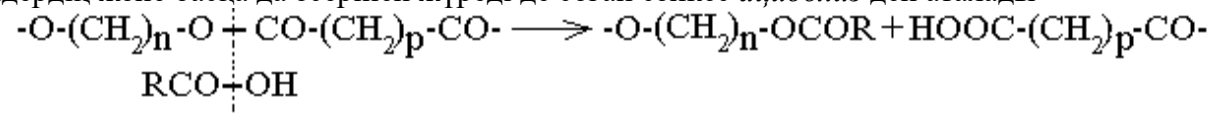
Химиялық деструкцияның негізгісі гидролиз реакциясы. Карботізбекті полимерлер гидролизге төзімді болады, ал гетеротізбекті полимерлердің гидролиттік деструкцияға төзімділігі мына қатар бойынша жоғарылайды:

Полиацетальдар (-СН-), полиамидтер (-СО-НН-), күрделі (-СООС-) және жай (-СОС-) полиэфирлер.

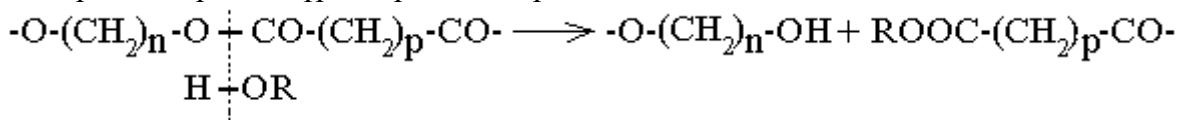
Әдетте гидролиттік деструкция қышқылдық не сілтілік ортада жүреді, мысалы,



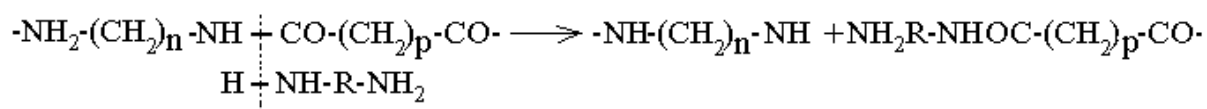
Полимерлердің химиялық деструкциясы карбон қышқылдарының, спирттердің, аминдердің және басқа да әсерінен жүреді де соған сәйкес *ацидолиз* деп аталады



Спирттің әсерінен жүретін реакциялар *алкоголиз* деп аталады:



Ал аммиактың және аминдердің әсерінен жүретін реакциялар *аммонолиз* және *амминолиз* деп аталады:



Полимерлердің химиялық деструкциясы биологиялық катализатор – ферменттердің әсерінен де жүруі мүмкін. Ондай реакцияларға көбінесе табиғи полимерлер ұшырайды.