

Полимерлердің химиялық реакциялары, ерекшеліктері.

Қысқаша тарихи дамуы

- Табиғи каучукты вулканизациялау, 1839 (алғаш рет АҚШ өнертапқышы Чарльз Гудьер ашқан)
- 1909 ж. алғаш рет бірінші синтетикалық полимер, фенол-формальдегид өндірілді
- Целлюлозаның модификациясы, 1914-1927 жж.
- Макромолекулалық гипотеза, 1929 ж.
- Фарадей қоғамы макромолекулалық концепцияны қабылдады, 1935 ж.
- ПММА (полиметил метакрилат), ПВА (поливинил ацетат), ПВБ (поливинил бутираль), ПС (полистирол), 1931-1937 жж.

Жоғары молекулалық қосылыстар химиясының дамуының алғашқы кезеңінде П.Дж. Флори **«бірдей реакциялық қабілеттілік принципі»** жариялады. Бұл принцип бойынша функционалды топтың реакцияға түсу қабілеттілігіне тізбектің ұзындығы әсер етпейді деп ұйғарылды (полимердің молекулалық массасына тәуелсіз). Яғни, макромолекулалар мен төмен молекулалық қосылыстардағы сәйкес функционал топтардың реакциялық қабілеттігі бірдей.

Флори принципі полимерлер қатысуымен жүретін көптеген реакцияларда дәлелденіп, макромолекулалық қосылыстар да төмен молекулалық органикалық қосылыстар секілді көптеген химиялық реакцияларға түсе алатыны, тіпті олардың механизмдері мен жылдамдықтары да бірдей болатыны тұжырымдалған. Бірақ, полимерлі нысандар ұлғайған сайын, оларда жүретін түрлену реакцияларын зерттеу кезінде тек полимерлерге тән кейбір ерекшеліктер көріне бастады. Бұл ерекшеліктердің негізгі себебі полимерлердің тізбекті құрылымында.

Полимерлердің химиялық реакцияларының ерекшеліктері

1. Тізбектік әсер (эффekt). Бұл әсерді түсіну үшін төменгі молекулалық органикалық қышқыл мен жоғары молекулалық спиртің арасындағы этерификациялау реакциясын қарастырайық.

Төменгі молекулалық спиртті этерификациялау реакциясының әрбір көз келген аралық сатысында төрт зат болады: спирт, қышқыл, күрделі эфир және су. Әрі осы қосылыстарды бір бірінен бөліп таза түрінде алуға да болады.

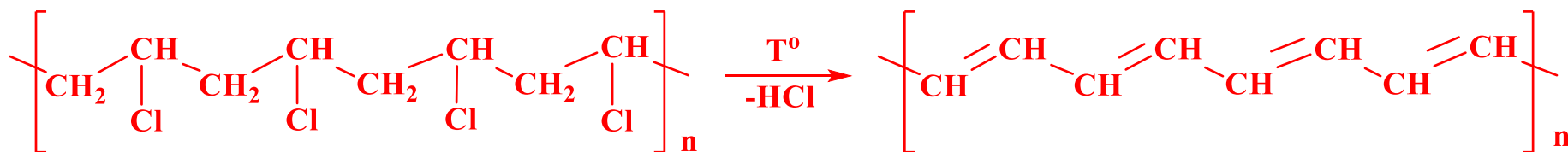
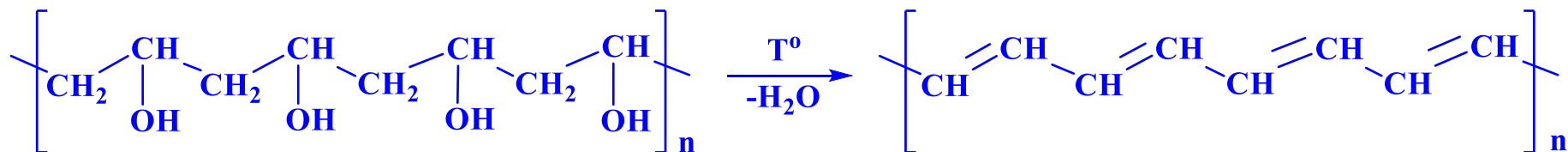
Жоғары молекулалы спиртің этерификациялау реакциясы кезінде мүлдем өзгеше болады:



Яғни, реакция соңына дейін өткенше аралық зат сополимер (СПЛ) болады. Бұл СПЛ-дің құрамы әлі реакцияға түсіп үлгермеген -ОН топтары бар буындардан және түзілген күрделі эфир -OCOR топтары бар буындардан тұрады және оларды бір-бірінен бөліп алуға мүмкін емес.

Полимерлердің химиялық реакцияларының ерекшеліктері

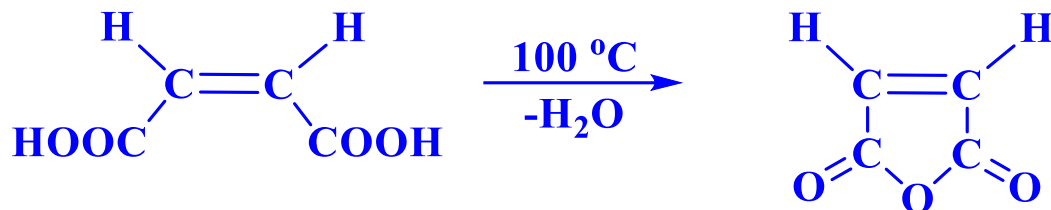
Мысалы, деполимерлеу процесі кезінде тізбектің бойымен қосарланған қос байланыс жүйелерінің пайда болу реакциялары. **Поливинил спиртті** мен **поливинилхлоридті** қыздырған кезде тізбектің бойымен қосарланған қос байланыс жүйелері пайда болады:



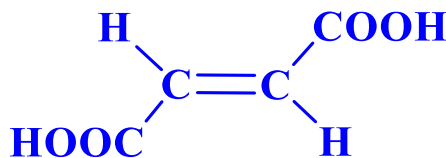
Полимерлердің химиялық реакцияларының ерекшеліктері

2. Конфигурациялық әсер. Цис- және транс-изомерлер де реакциялық қабілеттілікке әсер етеді.

Конфигурацияның әсері төменгі молекулалы химияда да белгілі. Мысалы, **малеин қышқылы** 100°C-да дегидролиздеу **малеин ангидридіне** оңай айналады:

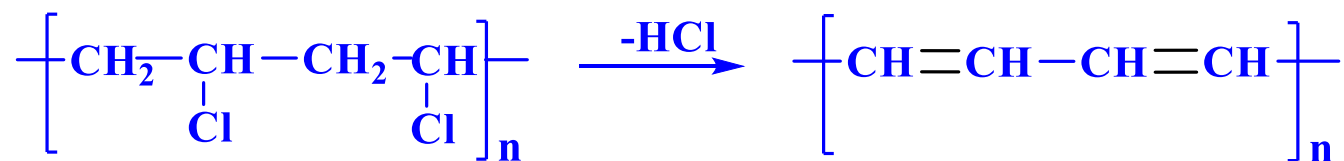


Ал оның стереоизомері **фумар қышқылын** ангидридке айналдыру үшін 300°C қыздырғанның өзінде төмен жылдамдықпен жүреді.

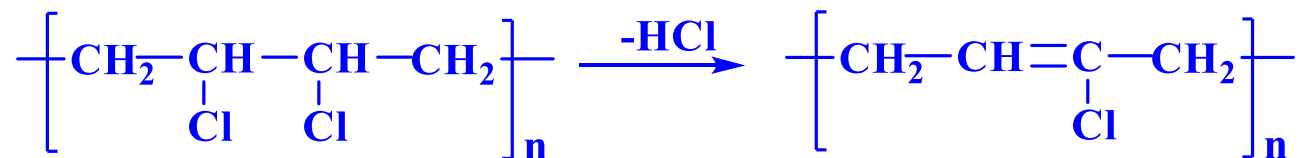


Полимерлердің химиялық реакцияларының ерекшеліктері

Функционал топтарының макромолекула тізбегінде орналасу жиілігі де оның химиялық қасиеттеріне ықпалын тигізеді. Мысалы, **поливинилхлоридтің гидрохлорсыздануы** оның тізбегіндегі буындардың орналасуына байланысты екі түрде жүреді. Буындар тізбекте әдеттегідей «**басы соңына**» типті орналасса, онда **поливинилен** түзіледі:

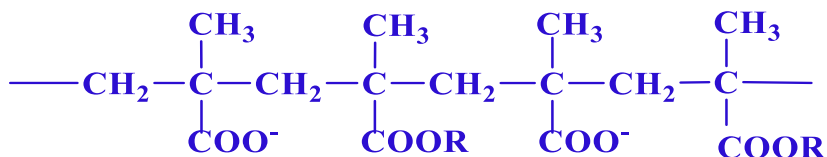


Егер буындар басқаша орналасса, онда:

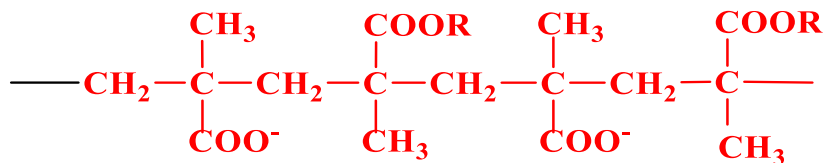


Полимерлердің химиялық реакцияларының ерекшеліктері

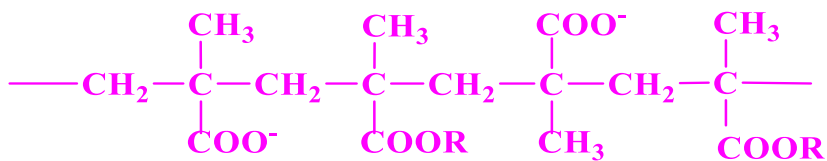
Функционалды топтарының реакциялық қабілетлігі изо- немесе синдиотактикалық тізбектелу ретіне, яғни буындардың тізбекке қалай орналасқанына байланысты. Мысалы, **изотактикалық полиметилметакрилаттың** гидролиз реакциясының жылдамдығы **синдио- және атактикалық изомерлерге** қарағанда 2.5 есе артық:



изотактикалық



синдиотактикалық

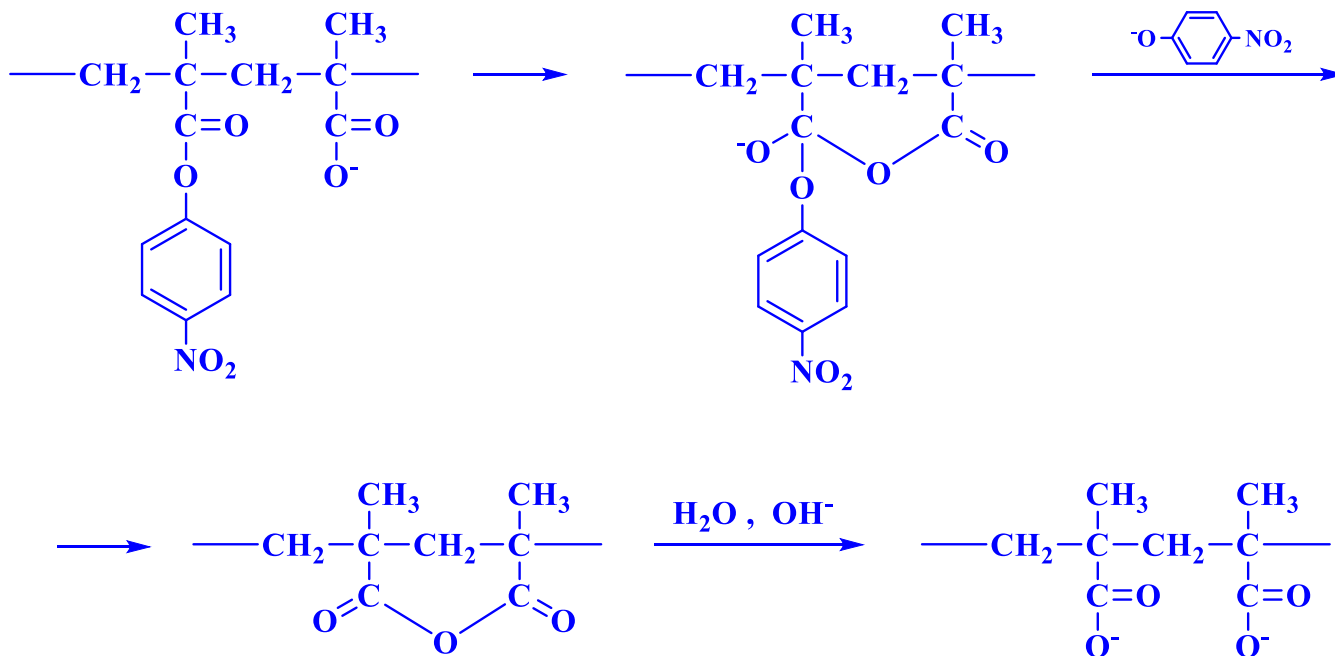


атактикалық

Полимерлердің химиялық реакцияларының ерекшеліктері

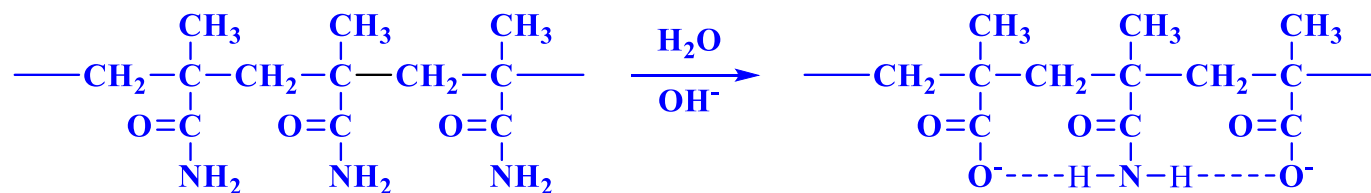
3. «Көрші топтың» әсері

Конфигурациялық әсермен әрқашанда «көрші топтың» әсері қатар жүреді. Мысалы, метакрил қышқылы мен N-нитрофенилметакрилат сополимерінің гидролизі реакциясының жылдамдығы төменгі молекулалы аналогі — изомай қышқылының N-нитрофенил эфирінің гидролиз реакциясының жылдамдығынан 10^4 есе жоғары. Сополимердегі эфир топтарының гидролизі негізінен «сырттан» қосылған иондарының әсерінен емес, көрші орналасқан иондалған карбоксил тобының ықпалынан жүреді.

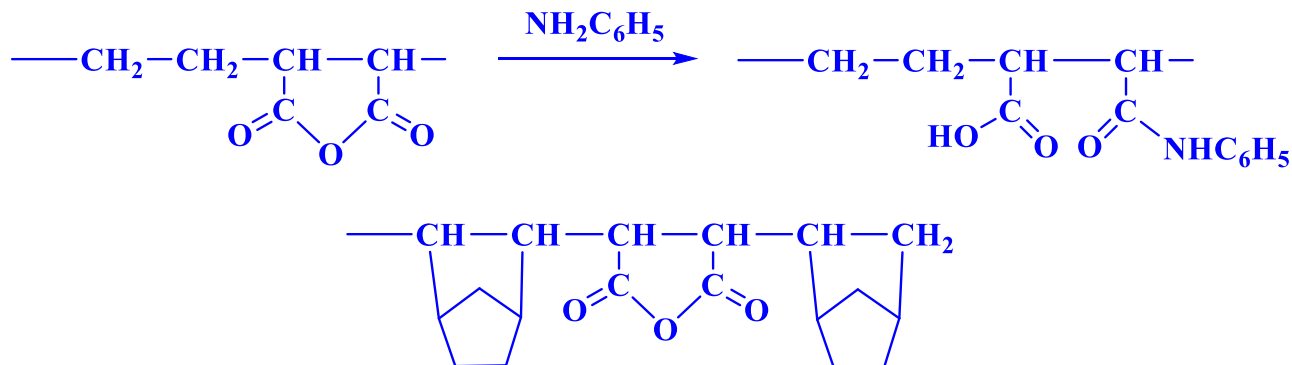


Полимерлердің химиялық реакцияларының ерекшеліктері

Реакцияға түсіп үлгерген көршілес топтар реакция жылдамдығын төмендету де мүмкін. Мысалы, полиметакриламидтен амин тобының сілтілік гидролизі кезінде көршілес жатқан иондалған екі карбоксил топтарының әсерінен тежеледі де, реакция соңына дейін жүрмейді:



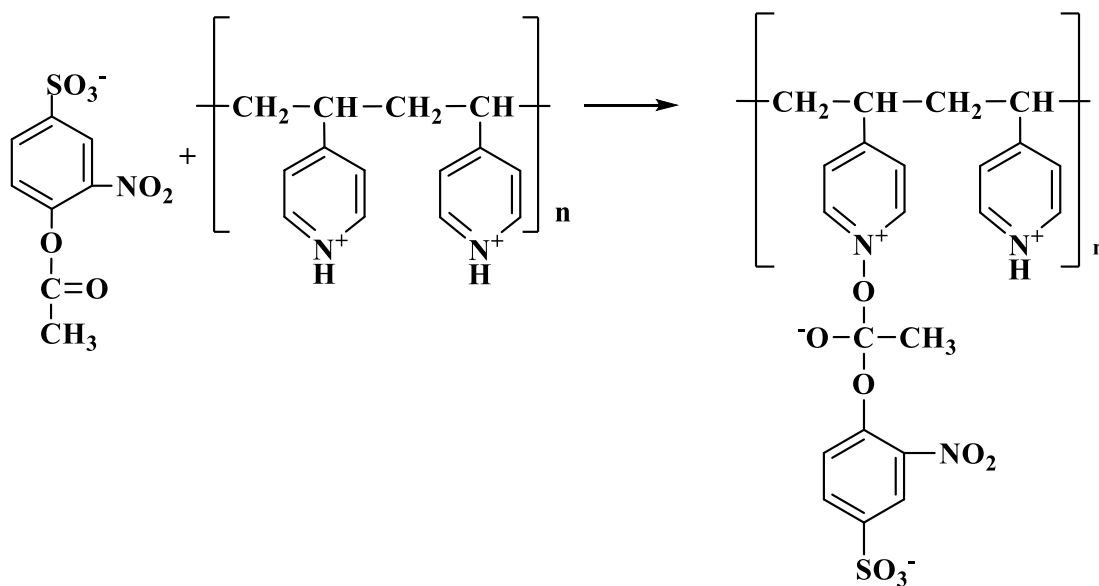
Осындай баяулататын әсерді **көлемдегі орынбасарлар** енгізгенде де байқауға болады. Көлемді орынбасарлар төменгі молекулалы реагенттің жақындап келуіне кедергі жасайды. Мысалы, малеин ангидридінің этиленмен сополимері малеин ангидридінің норборненмен сополимерімен салыстырғанда анилинмен жүз есе жылдам әрекеттеседі, себебі норборнен буындардың орналасу реті ТМҚ-тың қосылуын қиындатады.



Полимерлердің химиялық реакцияларының ерекшеліктері

4. Электростатикалық әсер. Макромолекулалардың функционалды топтарының реакцияға түсу қабілеттілігіне зарядталған макромолекуламен әрекеттесетін молекулалар арасындағы байланыста әсер етеді. Егер әрекеттесетін екі бөлшектің зарядтары әртүрлі болса, жылдамдық жоғарылайды.

Зарядтардың реакцияға түсу қабілеттілікке әсерін полимерлі реагент, мәселен, поли-4-винилпиридин қолданылған 3-нитро-4-ацетоксибензолсульфаттың гидролизі реакциясын талдап көрсетуге болады.



Полимерлердің химиялық реакцияларының ерекшеліктері

5. Конформациялық және молекуладан үлкен құрылымның әсері.

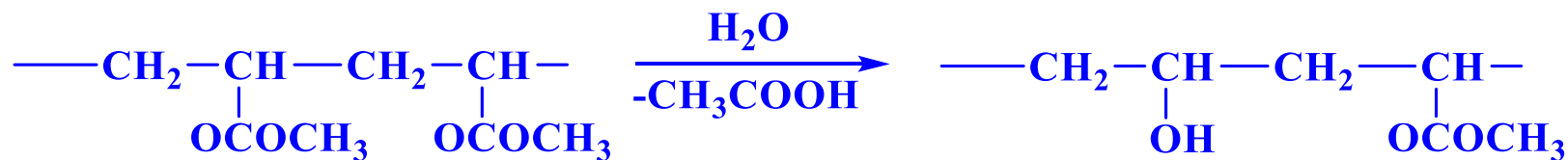
Полимерлердің химиялық реакцияларының жылдамдығына және тереңдігіне макромолекулалардың ерітіндідегі конформациясы мен олардың молекуладан үлкен құрылымының әсері де зор.

Макромолекуланың конформациясы өзгерген жағдайда тізбек бойымен орналасқан реакцияға түсе алатын топтар бір-бірінен қашықтау орналасуы мүмкін. Глобулалы түрден жазылған түрге ауысуы да топтардың сырттан келген реагентке жақындауын туғызады да, ал процестің жылдамдығы реагенттің функционалды топқа диффузиясымен белгіленеді.

Жақсы еритін полимерлер ерітіндіде ассоциаттар түрінде де болады. Төменгі молекулалы қосылыстар да ассоциаттар құра алады. Тек полимерлердің ассоциаттарының өмір сүру уақыты төменгі молекулалы ассоциаттарға қарағанда бір шама жоғары. Сондықтан төменгі молекулалы реагенттің полимердің функционалды топтарына диффузия жылдамдығы төмен болады. Мысалы, целлюлозаның функционалды топтары бойынша жүргізілетін реакциялар кезінде целлюлозаны алдымен «**активтендіру**» қажет. Целлюлозаны сумен өңдегенде ол ісінеді, сөйтіп, гидроксил топтары бойынша ацетилдеу реакциясын терең дәрежеде жүргізуге болады.

Полимерлердің химиялық реакцияларының ерекшеліктері

Мысалы, химиялық түрлендіру кезінде тізбектің жазылуына байланысты реакцияның жылдамдығы да артуы мүмкін. Мысалы, поливинилацетаттың гидролизін алуға болады:

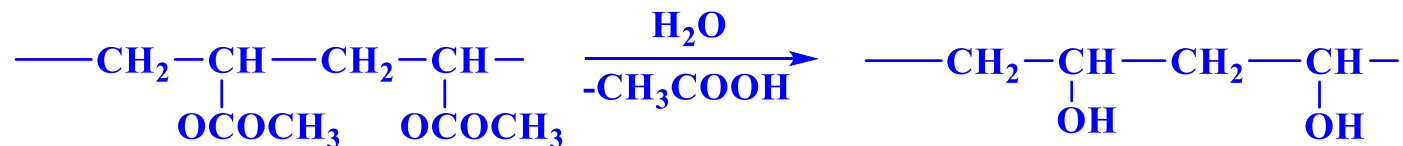


Полимерлену дәрежесі өзгермейтін реакциялар

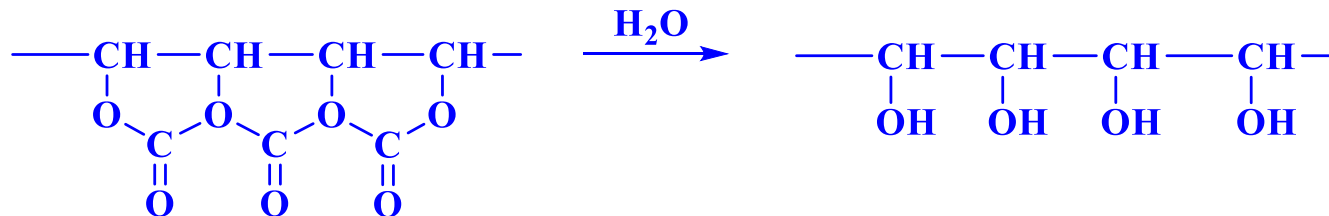
Полимерлену дәрежесі өзгермейтін реакцияларға **полимераналогты және ішкі молекулалық реакциялар** жатады.

1. 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.

Полимер алу. Мономері белгісіз n /се мономерлері полимерлеу реакциясына түсе алмайтын полимерлерді алу. Мысалы, поливинилацетаттан поливинил спиртін алу:



және поливинилкарбонатты гидролиздеу арқылы полигидроксиметиленді алу:

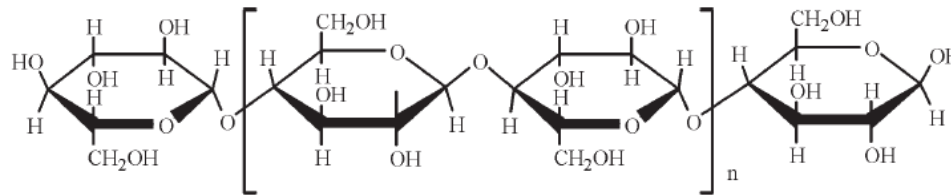


Алынған полимерлерге сәйкес келетін мономерлер – винил спирті мен винилгликоль жоқ. Сондықтан өнеркәсіптің көптеген салаларында қолданылатын бұл полимерлер тек полимераналогты түрлендіру әдісімен алынады.

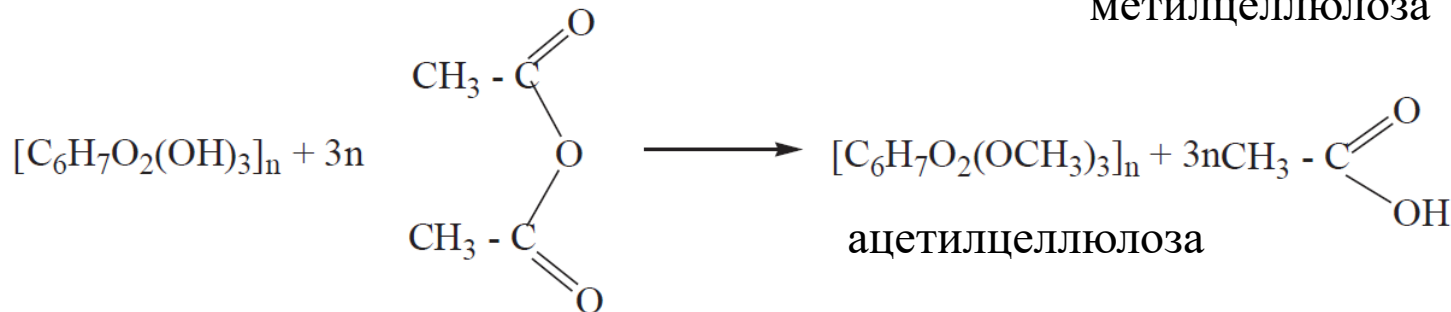
Полимерлену дәрежесі өзгермейтін реакциялар

Полимерлерді химиялық модификациялау – жаңа химиялық қасиеттері бар полимерлер алу. Полимерлерді модификациялау деп полимерлердің физика-химиялық және физика-механикалық қасиеттерін алдын ала болжап өзгерту процесін атайды.

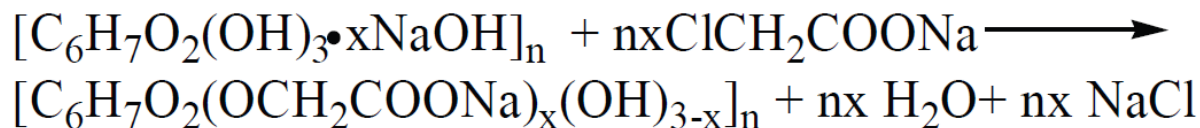
Мысалы, целлюлозаның әртүрлі туындыларын алу: ацетилцеллюлоза, нитроцеллюлоза, карбоксиметилцеллюлоза және т.б.



метилцеллюлоза



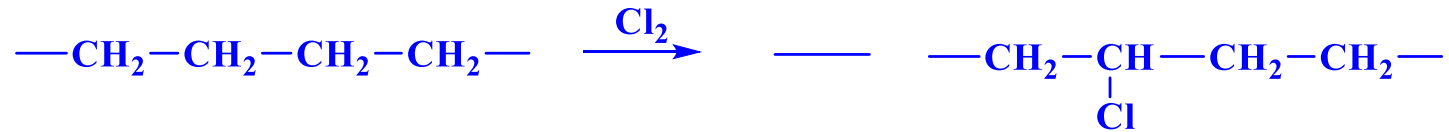
ацетилцеллюлоза



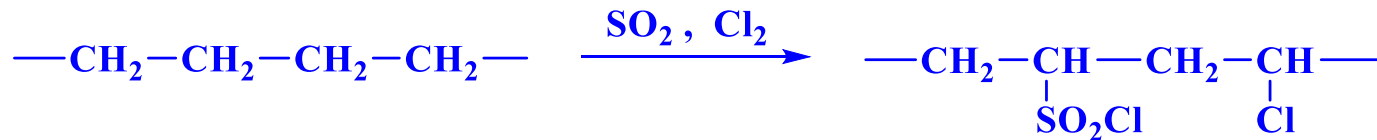
карбоксиметилцеллюлоза

Полимерлену дәрежесі өзгермейтін реакциялар

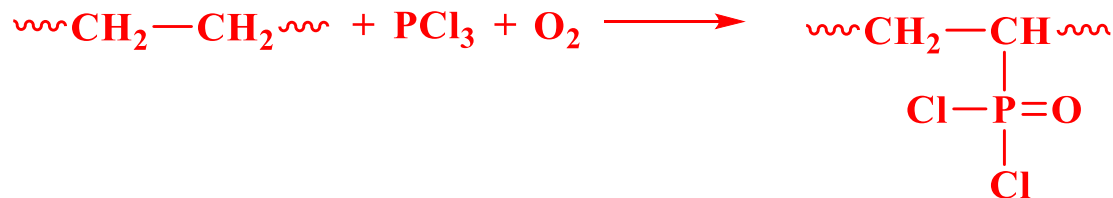
Өнеркәсіпте жүргізілетін полиэтиленді хлорлау процесін атауға болады.



Егер полиэтиленді сульфохлорлауға түсірсе, алынған полимер шытынамайтын болады, майларда ісінбейді. Сульфохлорланған полиэтилен отқа төзімді және вулкандануға бейім болады:

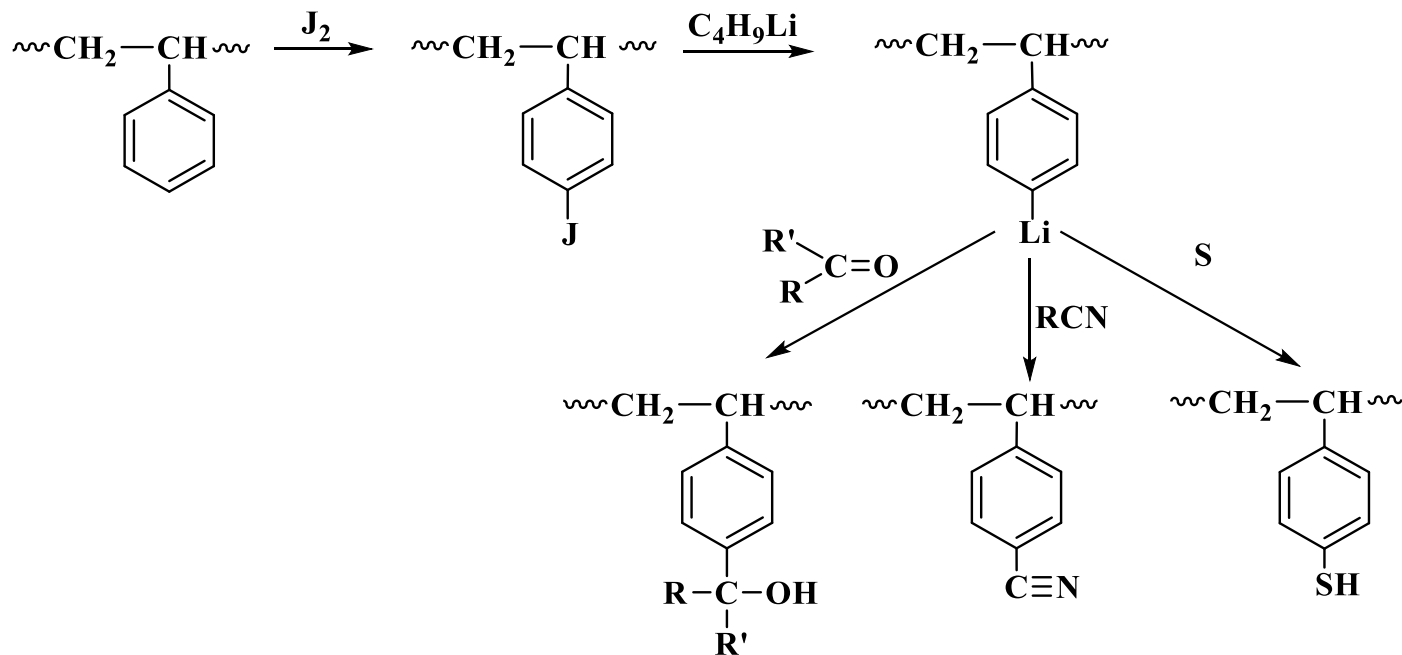


Фосфорхлорланған полиэтилен әрі химиялық белсенді, әрі отқа төзімді болады:



Полимерлену дәрежесі өзгермейтін реакциялар

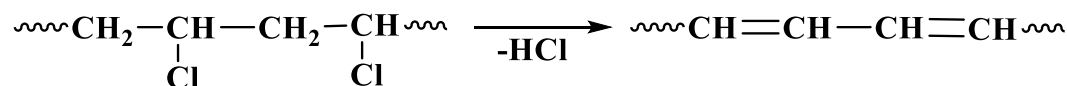
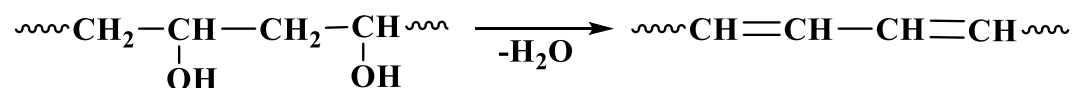
Химиялық реакциялардың нәтижесінде нейтралды полимерлерге белсенділігі жоғары топтар не элементтер енгізіп көптеген функционалды топтары бар полимерлер алуға болады. Мысалы, полистиролдың құрамына металл енгізу арқылы модификациялар жүргізуге болады:



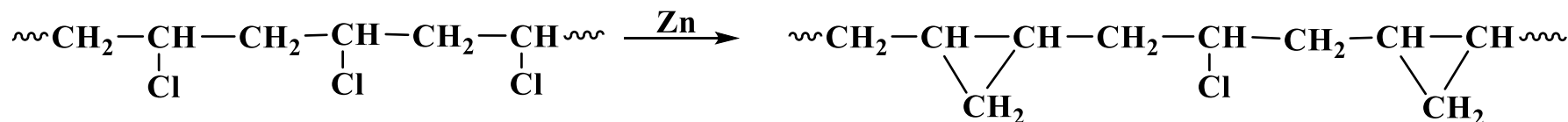
Полимерлену дәрежесі өзгермейтін реакциялар

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

Қанықпаған байланыстар түзетін реакциялар. Мысалы, поливинилспиртін дегидрлеу және поливинилхлоридті дегидрохлорлау кезінде су және гидрохлорид бөлініп шығады:

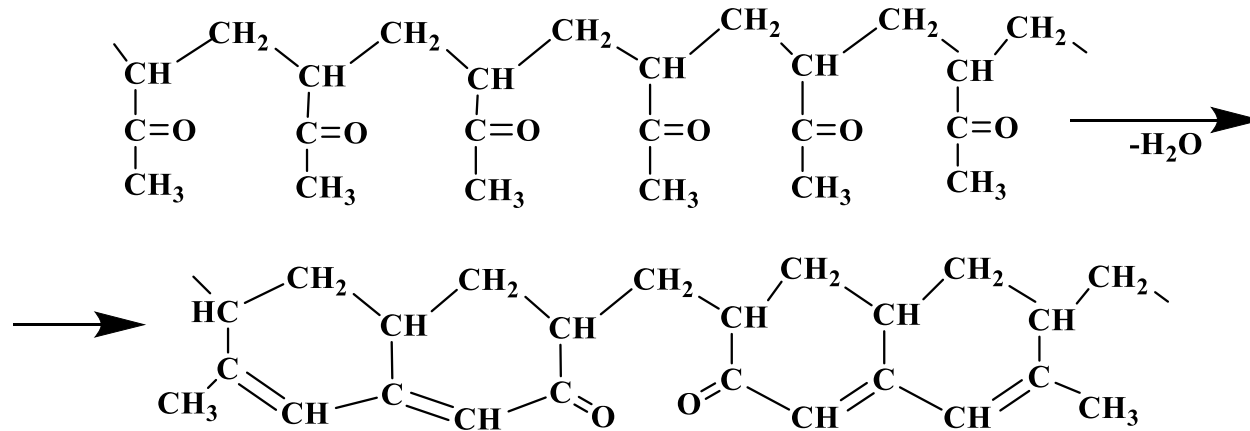


Сақина түзетін (циклдеу) реакциялар. Бұл реакциялар төменгі молекулалы қосылыстың қатысуымен және қатысуынсыз жүруі мүмкін. Мысалы, поливинилхлоридті мырыштың қатысуымен қыздырғанда:

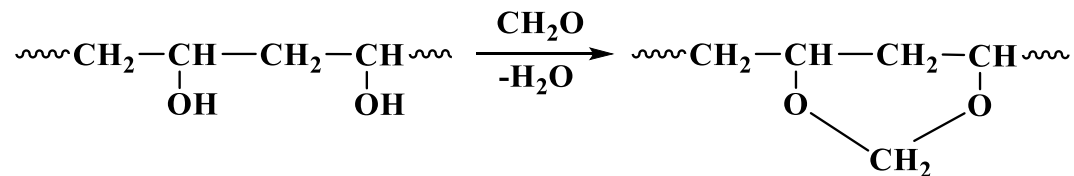


Полимерлену дәрежесі өзгермейтін реакциялар

төменгі молекулалы қосылыстың қатысуынсыз:

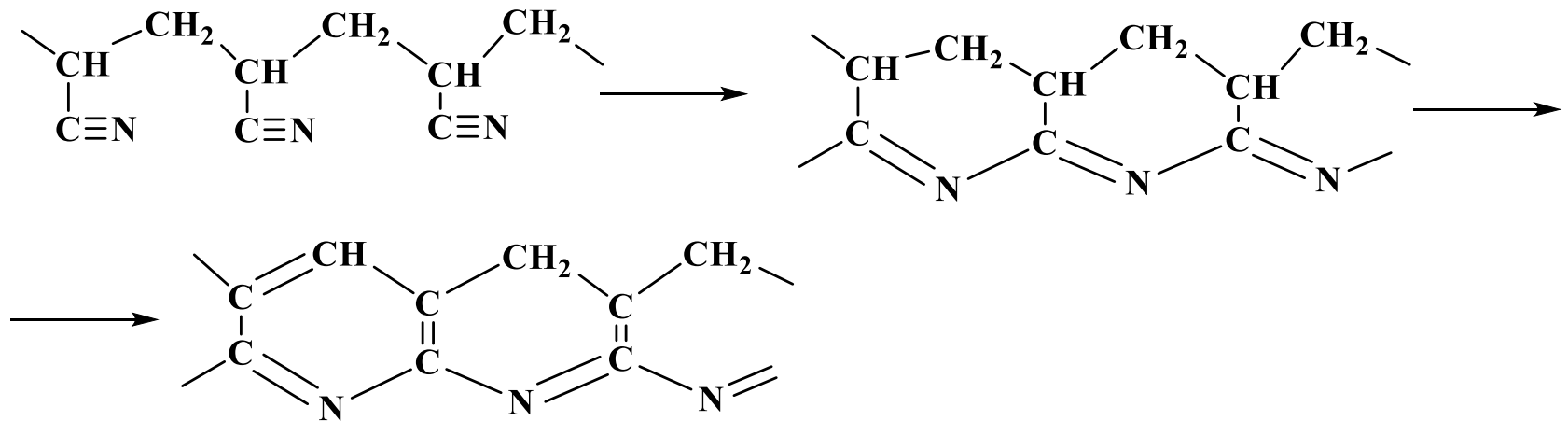


Поливинил спирті формальдегидпен әрекеттесіп, поливинилформаль түзеді:



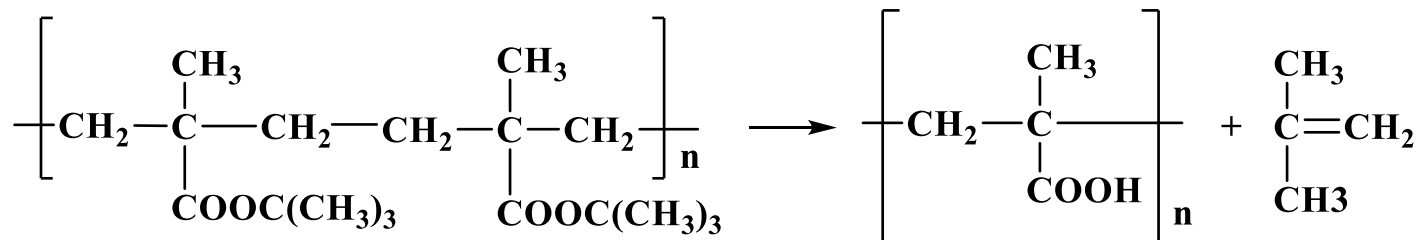
Полимерлену дәрежесі өзгермейтін реакциялар

Полиакрилонитрилді нуклеофильді реагенттің қатысуында ұзақ уақыт қыздырса «қара орлон» атты, түсі қара, өте жоғары температураға (800 °С) төзімді және жартылай өткізгіш қасиеті бар полимер алынады:



Полимерлену дәрежесі өзгермейтін реакциялар

Қос байланысты түзбей төменгі молекулалы қосылысты бөліп шығару реакциялары.



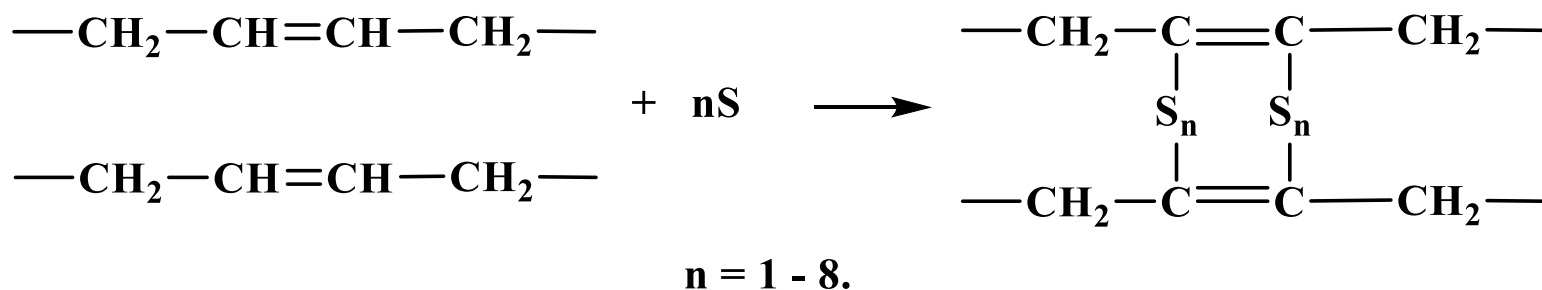
ПОЛИМЕРЛЕНУ ДӘРЕЖЕСІ ӨСЕТІН РЕАКЦИЯЛАР

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

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.

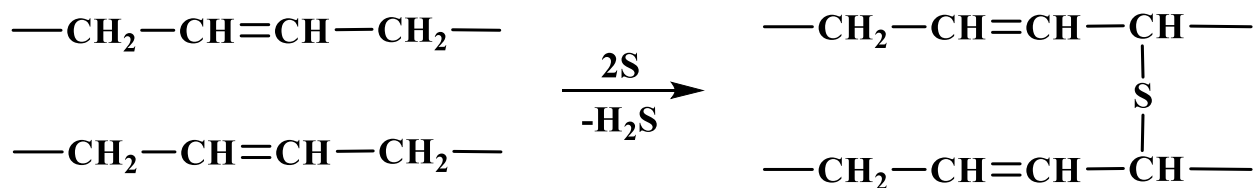
Күкіртпен вулкандау.

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

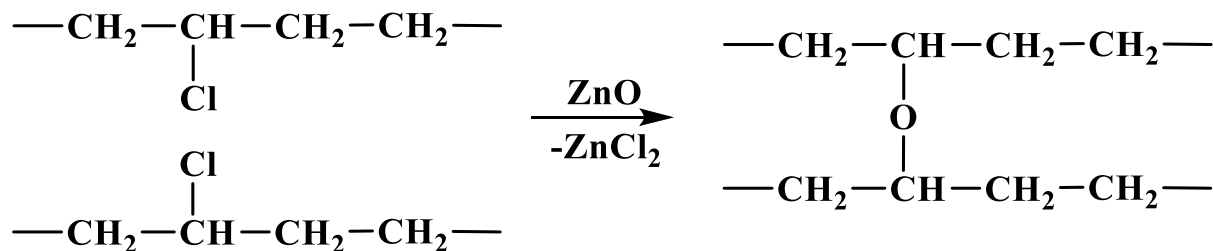


ПОЛИМЕРЛЕНУ ДӘРЕЖЕСІ ӨСЕТІН РЕАКЦИЯЛАР

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

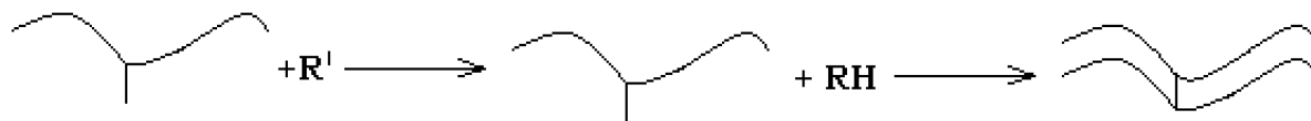


Күкіртсіз вулкандау құрамында қос байланысы жоқ каучуктер үшін жүргізіледі. Мысалы, хлорланған полиэтилен негізіндегі каучуктарды вулкандау металл оксидтерінің қатысында жүргізіледі:

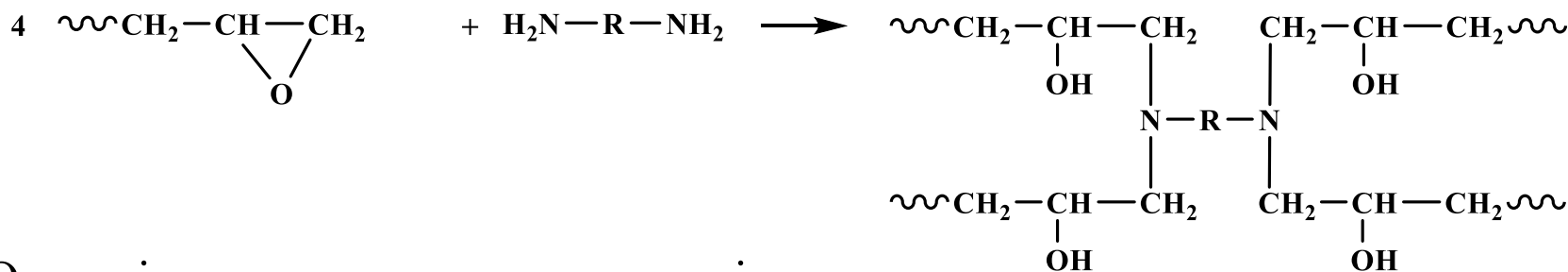


ПОЛИМЕРЛЕНУ ДӘРЕЖЕСІ ӨСЕТІН РЕАКЦИЯЛАР

Сәуленің әсерінен вулкандау (γ -сәулелену). Бұл реакцияның механизмі сәуленің әсерінен макромолекуланың тізбегінен қозғалғыш сутек атомының үзілуі, соның салдарынан тізбек бойында еркін радикалдар түзіліп, олардың рекомбинациясының нәтижесінде тігілген полимерлер пайда болады:



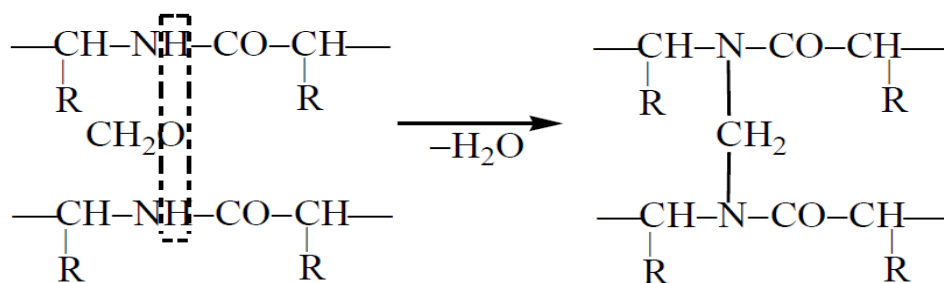
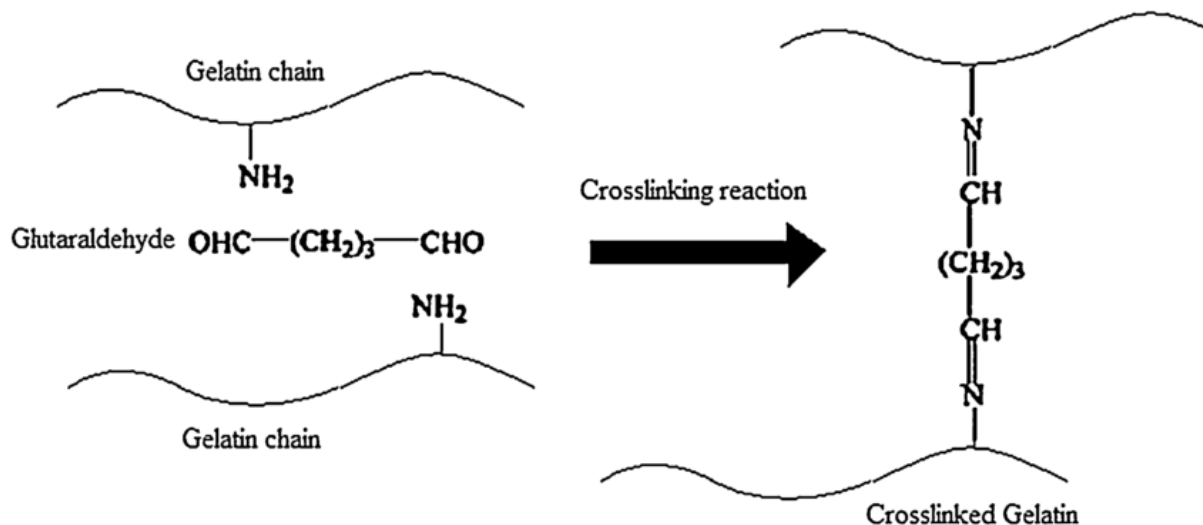
Кеңістік құрылымы бар полимерлер



Осы әдіспен алынған полимерлердің механикалық беріктілігі жоғары, желімдегіш қасиеттері болады. Бұл жағдайда реакция нәтижесінде ешқандай қосалқы зат бөлінбейді.

ПОЛИМЕРЛЕНУ ДӘРЕЖЕСІ ӨСЕТІН РЕАКЦИЯЛАР

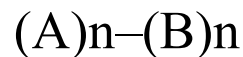
Молекулааралық реакцияға мысал ретінде ақуыздарды глутарьалдегидпен н/се формальдегидпен торлану процесін келтіруге болады:



Полимерлердің физика-механикалық қасиетін өзгерту үшін аздаған төменгі молекулалы реагентпен әрекеттесу жеткілікті, себебі макромолекулалар арасында тек қана бір көлденең байланыстың түзілуі тігілген құрылымды полимер бере алады.

ПОЛИМЕРЛЕНУ ДӘРЕЖЕСІ ӨСЕТІН РЕАКЦИЯЛАР

Блок- және жалғанған сополимерлеу



мұнда А, В және С – мономер буындары;

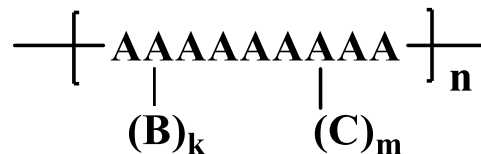
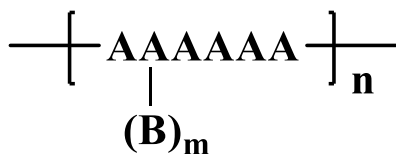
n, m, k – блоктағы буындар саны.

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



гомополимер (А) сополимер А және В

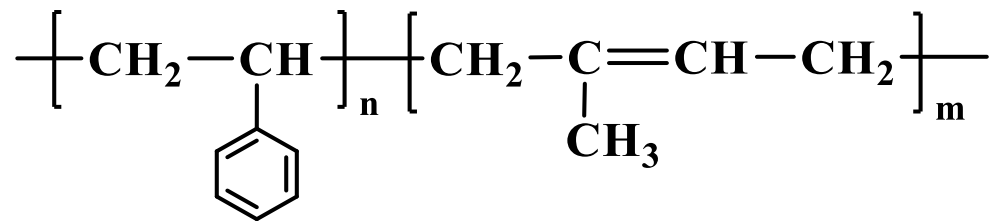
Жалғанған сополимерлер деп негізгі және қосалқы тізбектерден тұратын тармақталған жоғары молекулалық қосылыстарды атайды:



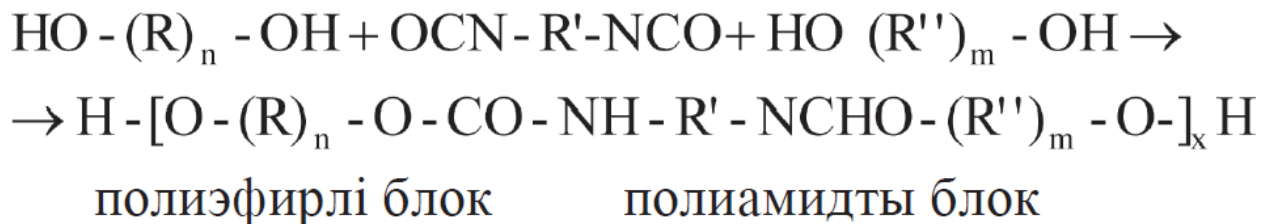
ПОЛИМЕРЛЕНУ ДӘРЕЖЕСІ ӨСЕТІН РЕАКЦИЯЛАР

Блок- және жалғанған сополимерлеу

Ең жиі қолданылатын әдіс – **аниондық полимерлену**. Анионды полимерленуде тізбек үзілмейді, мономер біткенде жүйеде “жанды” полимерлер қалады. Егер осы жүйеге жаңа мономер қосса, полимерлену үдерісі әрі қарай жалғасып кете алады. Мономерлерді алма-кезек ауыстыра отырып, блоксополимер алуға болады. Блоктың ұзындығын, санын және ретін оңай өзгертуге болады. Мысалы, **стирол мен изопреннің блоксополимерін** алуға болады:

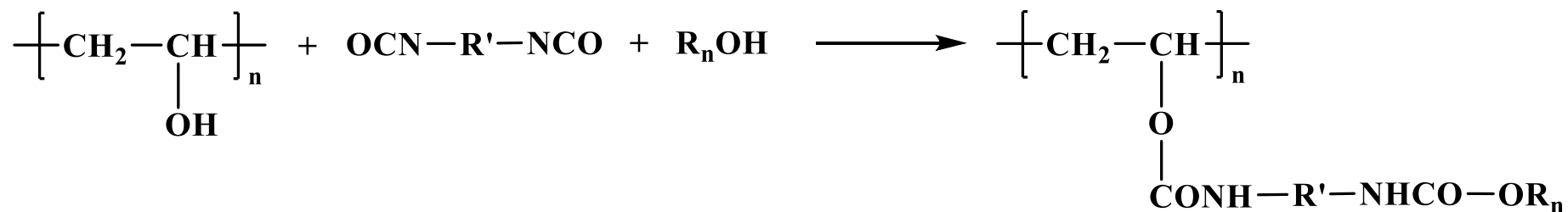
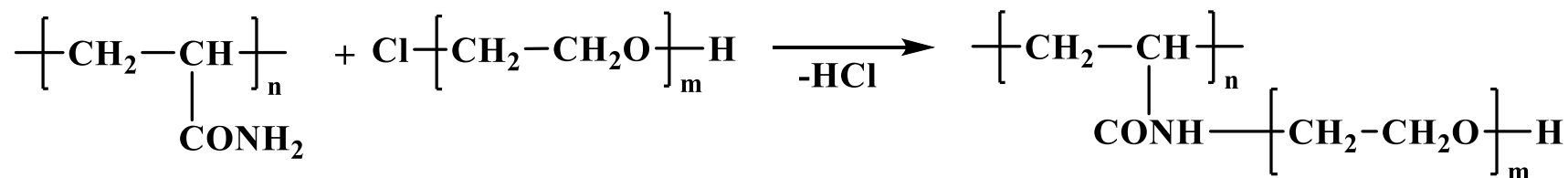


Поликонденсациялану механизмі бойынша әрекеттесуі арқылы да алуға болады:



ПОЛИМЕРЛЕНУ ДӘРЕЖЕСІ ӨСЕТІН РЕАКЦИЯЛАР

Жалғанған сополимерлер алу үшін бір полимерлі компонентте функционалды топ тізбектің соңында емес ортасында негізгі тізбектің элементіне жалғанып орналасуы қажет:



ПОЛИМЕРЛЕНУ ДӘРЕЖЕСІН ТӨМЕНДЕТІН РЕАКЦИЯЛАР

Полимерлену дәрежесін төмендететін реакциялар макромолекуланың негізгі тізбегінің байланыстарының үзілуімен жүретін реакциялар **деструкциялану** 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 (бұйым тозады).

Полимерлі тізбекті үзетін агенттің табиғатына байланысты деструкциялану **физикалық және химиялық** болып екіге бөлінеді.

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

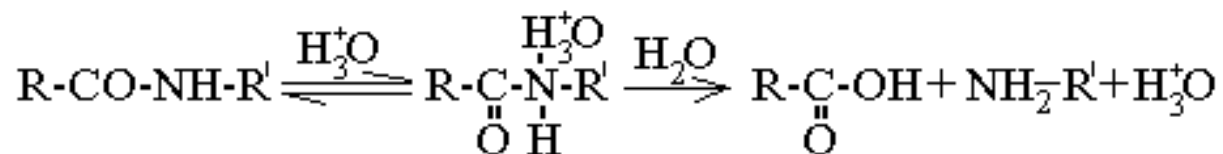
Химиялық бұзылу химиялық реагенттердің (тотығу, гидролиз, ацидолиз, аминализ, алкогольиз) және ферменттердің әсерінен болады.

ПОЛИМЕРЛЕНУ ДӘРЕЖЕСІН ТӨМЕНДЕТІН РЕАКЦИЯЛАР

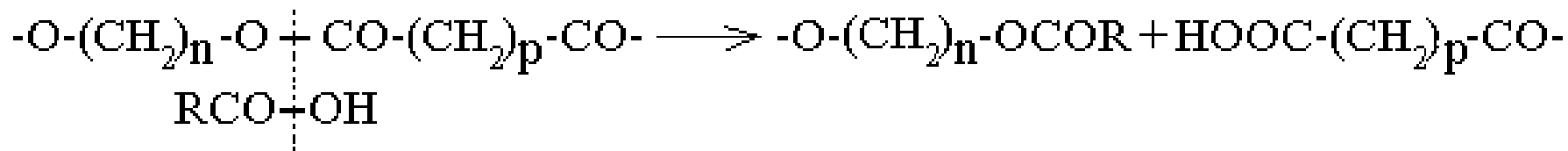
Химиялық деструкциясы: Карботізбекті полимерлер гидролизденбейді, ал гетеротізбекті полимерлердің гидролиттік деструкцияға төзімділігі мына қатар бойынша жоғарылайды:

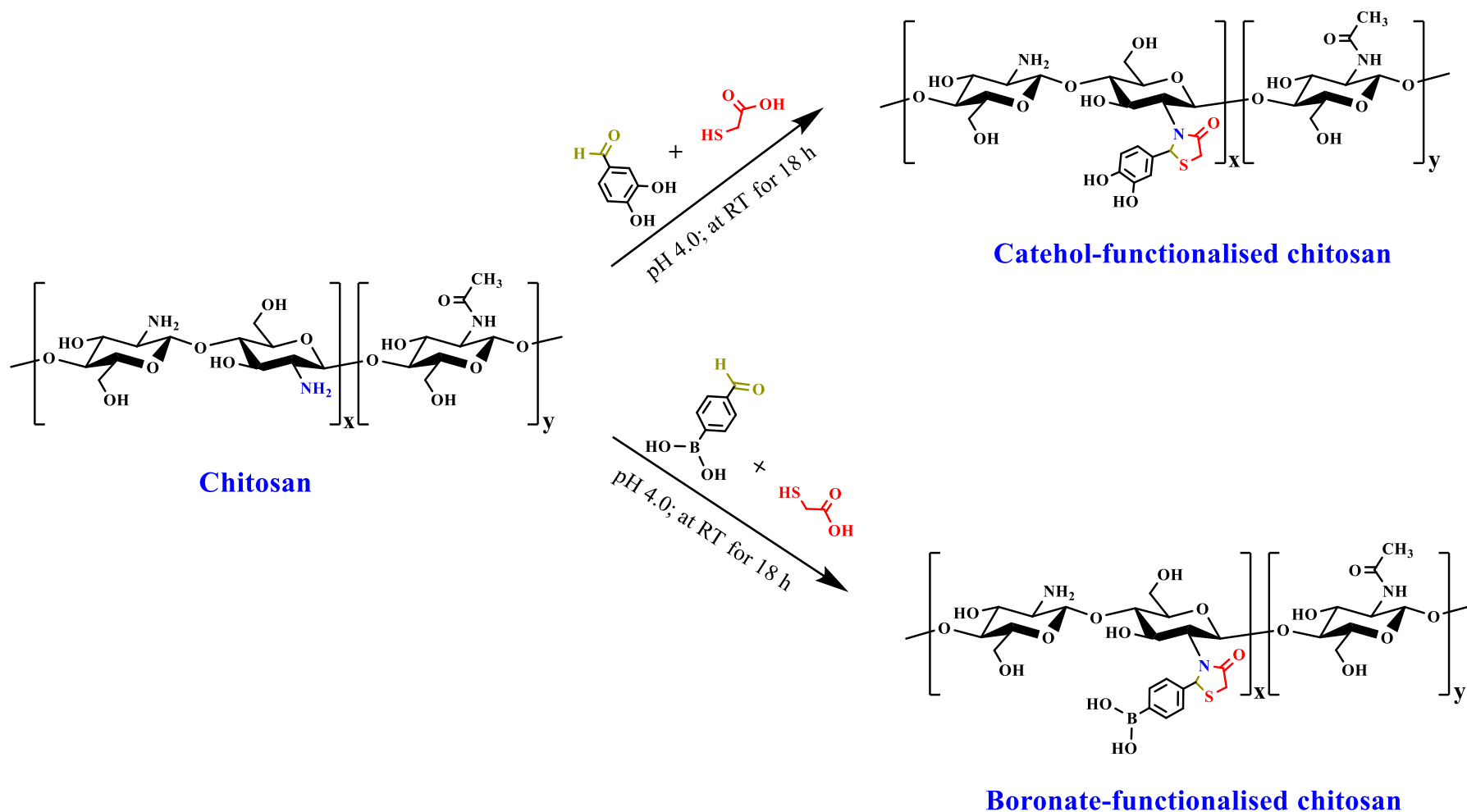
Полиацетальдар ($\begin{smallmatrix} \text{-CH-} \\ | \\ \text{O} \end{smallmatrix}$), полиамидтер (-CO-NH-), күрделі (-COOC-) және жай (-COC-) полиэфирлер.

Гидролиз. Амид, күрделі эфир және ацеталь топтары бар полимерлер қышқылдар немесе сілтілер қатысында оңай гидролизденеді. Сонда полимердің негізгі тізбегі ыдырайды.

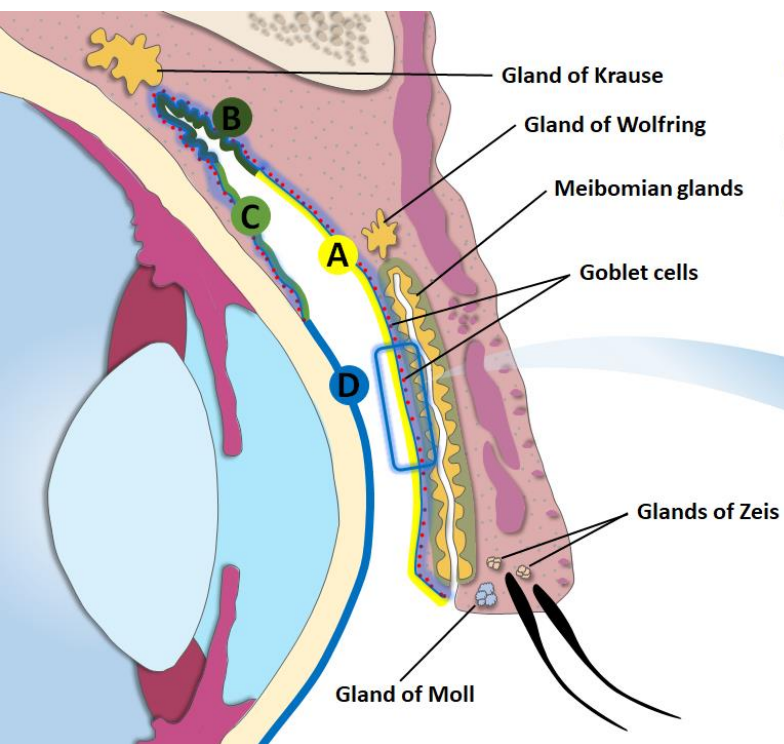
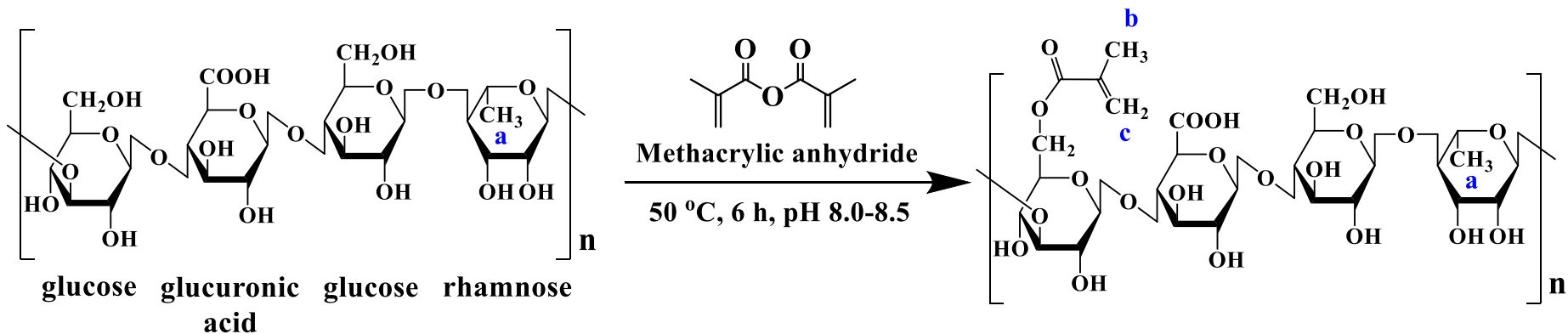


Полимерлердің химиялық деструкциясы карбон қышқылдарының, спирттердің, аминдердің және басқа да әсерден жүреді де соған сәйкес **ацидолиз** деп аталады:





Scheme 1. Schematic representation of functionalisation of chitosan with catechols and boronates *via* “clickable” mercaptoacetic acid locking imine (MALI) reaction.



- A** Palpebral conjunctiva
- B** Conjunctival fornix
- C** Bulbar conjunctiva
- D** Surface of cornea

