

КАЗАХСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ АЛЬ-ФАРАБИ
КАФЕДРА ХИМИИ И ТЕХНОЛОГИИ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ, ПРИРОДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ И ПОЛИМЕРОВ

Химические превращения полимеров, их особенности

Лекция 7

КЕНЕСОВА З.А.

- 1) Реакции, протекающие без изменения степени полимеризации (внутримолекулярные и полимераналогичные превращения),
- 2) Реакции, приводящие к увеличению степени полимеризации (сшивание и отверждение полимеров, получение блок- и привитых сополимеров),
- 3) Реакции, приводящие к уменьшению степени полимеризации (деструкция полимеров).

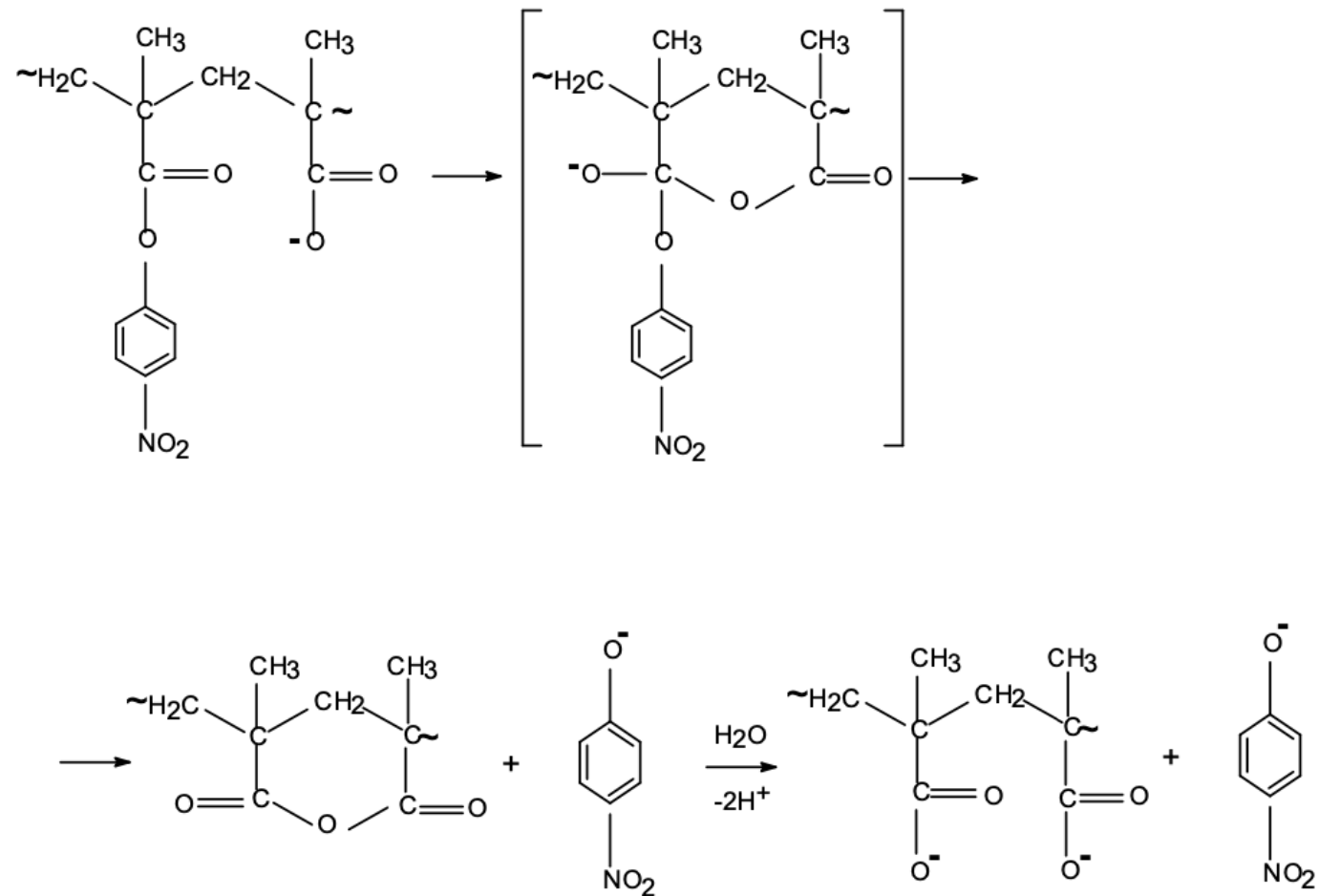
Основными отличиями реакций полимеров от реакций низкомолекулярных соединений являются:

- Для полимеров возможны реакции, не присущие низкомолекулярным соединениям, например, деполимеризация. Деполимеризация – это последовательное отщепление от цепи звеньев мономера.
- В отличие от реакций низкомолекулярных соединений, когда конечные и промежуточные продукты реакций можно отделить от исходных соединений, в случае реакций полимеров конечные и промежуточные продукты входят в состав одной и той же макромолекулы и их невозможно разделить.
- наличие эффектов

Конфигурационные эффекты

К о н ф и г у р а ц и о н н ы й э ф ф е к т - это различие в окружении функциональных групп полимера в начале и в конце реакции, которое отражается на направлении и завершенности реакции, на кинетике и механизме реакции.

В полимерах изменение реакционной способности функциональных групп или звеньев под влиянием уже прореагировавшей группы, расположенной по соседству в данной называется “эффектом соседа”.



Пример: гидролиз поли-*n*-нитрофенилметакрилата, скорость которого в 10^4 раз больше скорости гидролиза низкомолекулярного *n*-нитрофенилового эфира изомасляной кислоты

Конформационные эффекты

Первый тип предполагает необходимость сближения функциональных групп данной макромолекулы, разделенных большим числом звеньев, для осуществления какой-либо реакции, так как вероятность протекания реакции зависит от вероятности реализации необходимой для этого конформации и от времени ее «жизни». Эффекты такого рода вызывают изменение скорости реакций в $10^4 \div 10^6$ и характерны для ферментативных процессов.

Второй тип конформационных эффектов связан с изменением конформации макромолекулы в процессе химического превращения, поскольку при этом изменяются химический состав, энергия внутри- и межмолекулярного взаимодействия, потенциальные барьеры внутреннего вращения звеньев в полимерной цепи и т.д.

Концентрационные эффекты

Изменение скорости реакции с участием полимера может быть связано с изменением локальной концентрации реагирующих групп вблизи макромолекулы в растворе по сравнению с их средней концентрацией в объеме.

Электростатический эффект. Такие эффекты проявляются при взаимодействии заряженной макромолекулы с заряженным низкомолекулярным реагентом. Скорость реакции возрастает при взаимодействии разноименно заряженных реагентов и уменьшается для одноименно заряженных реагентов.

1. Химические превращения полимеров без изменения степени полимеризации

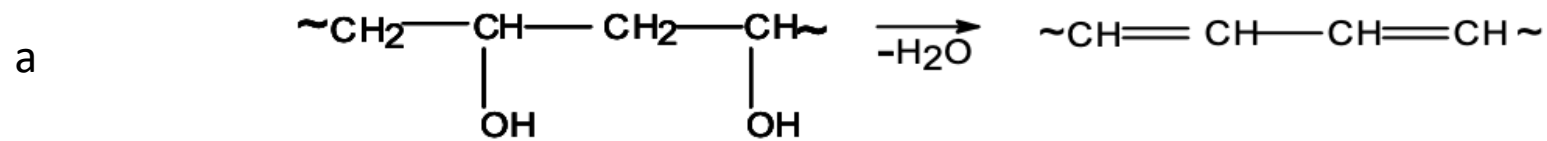
Внутримолекулярные превращения

Внутримолекулярные превращения - это реакции функциональных групп или атомов одной макромолекулы, которые приводят к изменению строения макромолекул. Внутримолекулярные превращения осуществляются под действием химических реагентов, тепла, света, излучений высокой энергии.

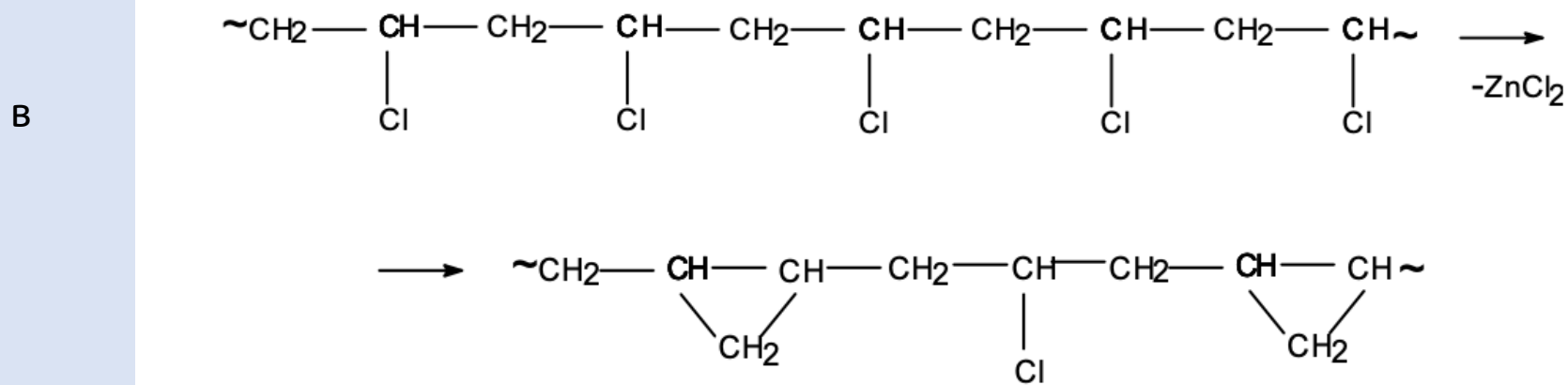
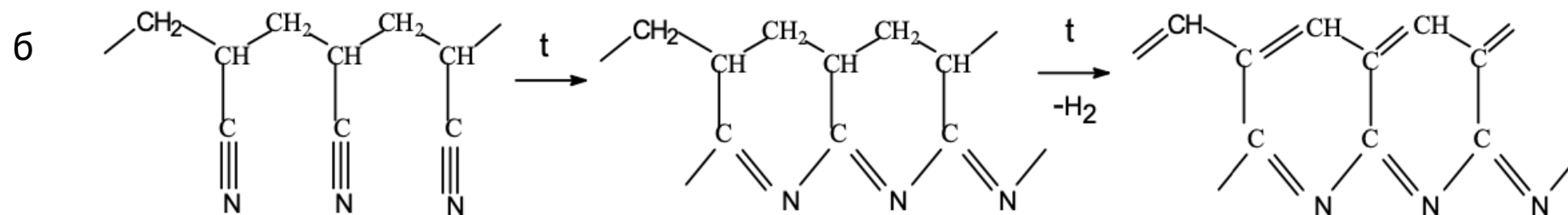
(перегруппировка боковых групп, перегруппировка в основных цепях, изомерные превращения (циклизация, цис-транс-изомеризация, миграция двойных связей в основной цепи, образование ненасыщенных связей, сложные превращения).

Полимераналогичные превращения – это химические реакции макромолекул с низкомолекулярными соединениями, которые не изменяют длины и строения основной цепи, но изменяют природу функциональных групп.

Внутримолекулярные превращения

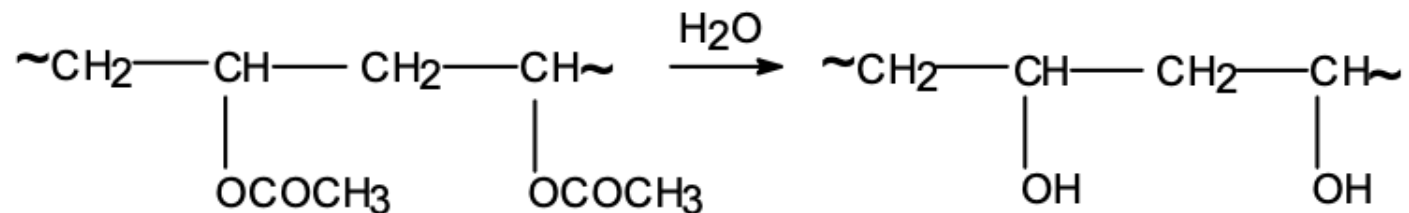


Поливинилен



Полимераналогичные превращения

1. Получение полимеров, которые не могут быть синтезированы непосредственно из мономеров из-за того, что соответствующие мономеры либо неизвестны, либо не способны вступать в реакцию полимеризации. Например, поливиниловый спирт получают гидролизом поливинилацетата:



2. Получение полимеров с новыми свойствами за счет химических превращений функциональных групп макромолекул (химическая модификация полимеров). Классическим примером такого рода является получение разнообразных производных целлюлозы (ацетата целлюлозы, нитрата целлюлозы и др.)

2. Химические превращения с увеличением степени полимеризации

1. Сшивание макромолекул

2. Межмолекулярные реакции (Вулканизация каучука) - процесс образования трёхмерных продуктов в результате сшивания макромолекул поперечными связями. Вулканизация может осуществляться под действием сшивающих агентов (например, серы) и под действием излучений и радикалов.

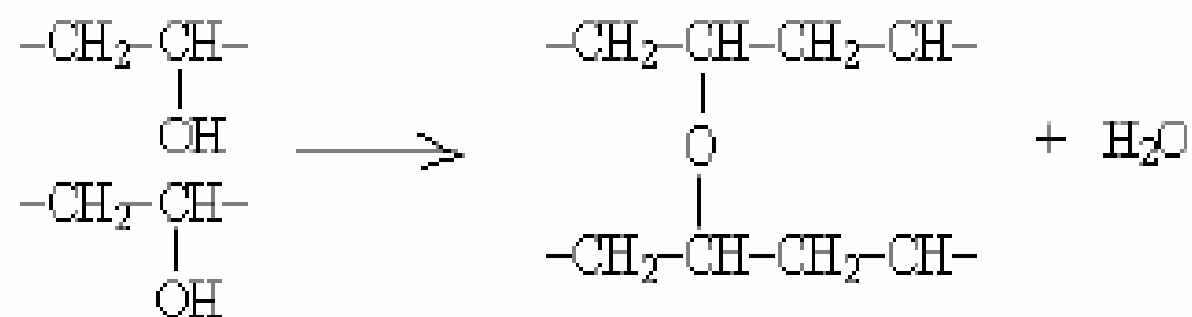
3. **Отверждение полимеров**— это процесс необратимого превращения жидких реакционноспособных олигомеров в твёрдые, нерастворимые и неплавкие трёхмерные полимеры. Отверждение широко используется для получения густосетчатых полимеров в производстве пластиков, лаков, герметиков, клеев. Образование сшитых и отвержденных полимеров приводит к большому увеличению степени полимеризации, т.к. образуется гигантская макромолекула.

Сшивка макромолекул

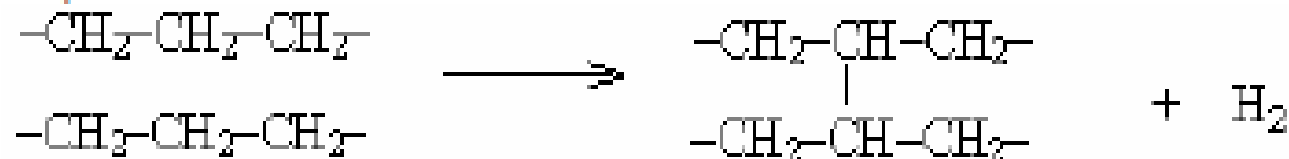
Сшивка макромолекул проводится двумя основными путями:

- 1) путем взаимодействия функциональных групп или атомов у различных макромолекул,
- 2) при обработке линейных полимеров «сшивающими агентами» - низкомолекулярными соединениями.

Примером реакций первого типа является получение сшитых полимеров из ПВС (при нагреве в присутствии H_2SO_4)



Другой пример, сшивание ПЭ (или ПВХ) под действием γ -излучения:



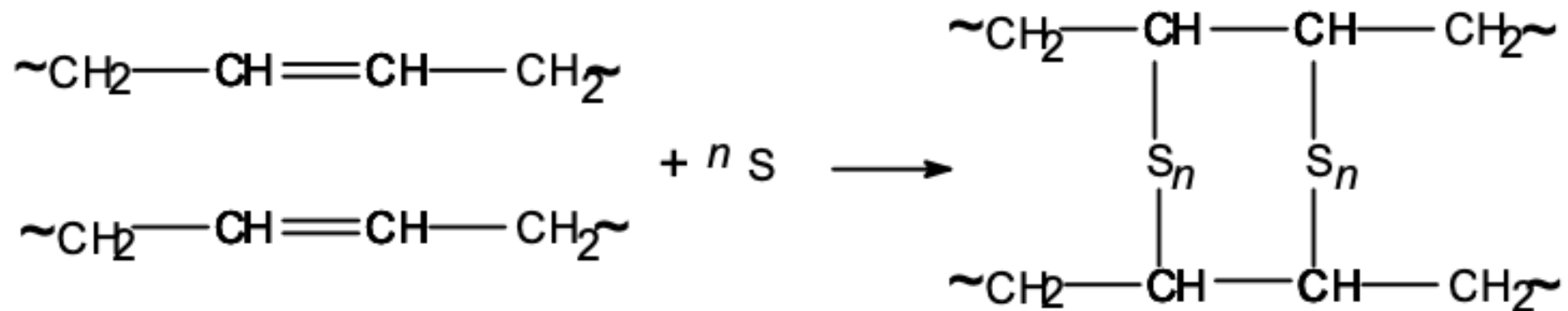
Вулканизация каучуков

Вулканизацией – называется процесс образования трёхмерных продуктов в результате сшивания макромолекул поперечными связями. Вулканизация может осуществляться под действием сшивающих агентов (например, серы) и под действием излучений и радикалов. Различают серную и бессерную вулканизацию.

1) Серная вулканизация.

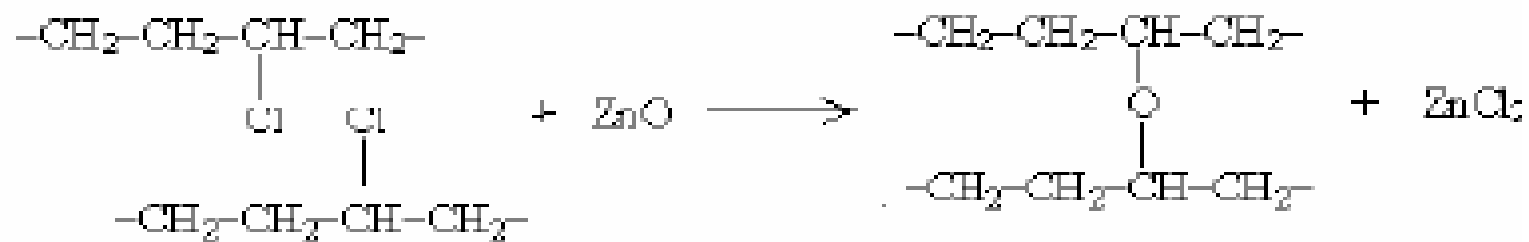
Серную вулканизацию проводят при нагревании смеси каучука (содержащего двойные связи) с серой при 130-160°C.

Реакция вулканизации полибутадиена протекает по схеме:

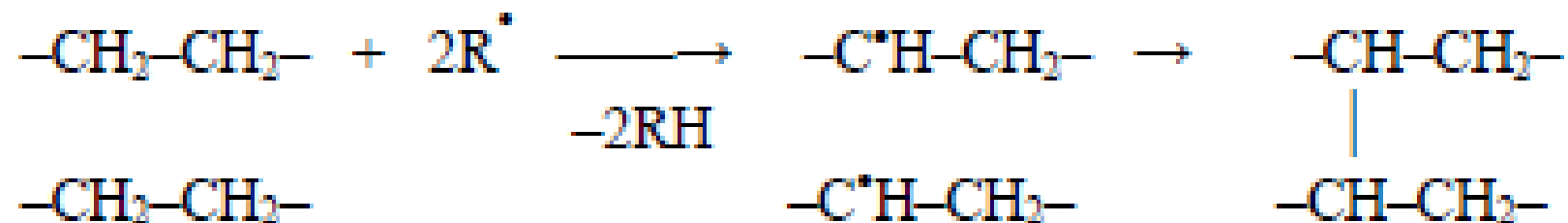


2) Бессерная вулканизация.

Пример, вулканизация хлорированного полиэтилена в присутствии оксидов металлов.



3) Вулканизация может вызываться действием радикальных инициаторов или γ -излучением. Механизм реакции заключается в отрыве подвижного атома (например, водорода) от макромолекулы с образованием макрорадикала. Дальнейшая рекомбинация макрорадикалов приводит к сшитым структурам:

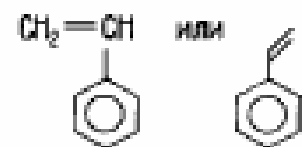


Отверждение

а. Структура форполимера:



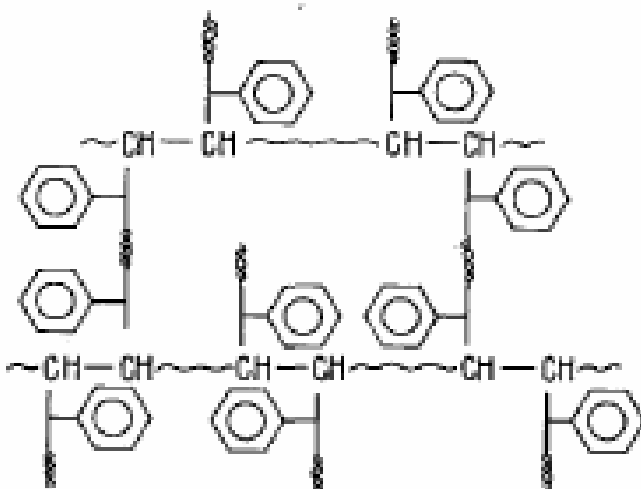
б. Структура отвердителя:



в. Реакция отверждения:



г. Сшитая сетчатая структура:

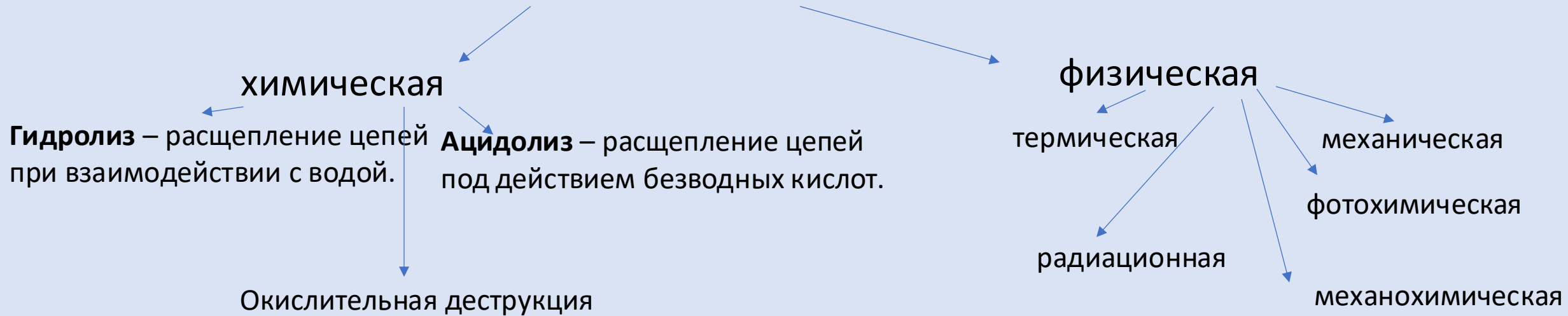


~~~~~ - цепь полимера

~~~~~ - цепь полистирола


3. Химические превращения с уменьшением степени полимеризации

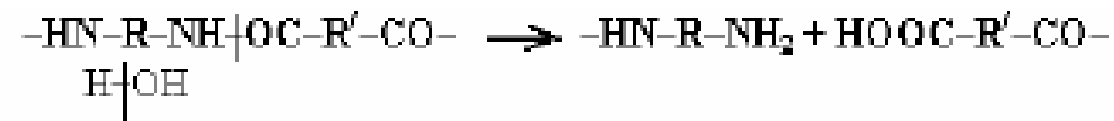
Деструкция – это разрушение макромолекул под действием физических и химических агентов.



Деполимеризация – это частный случай деструкции – процесс последовательного отщепления мономерных звеньев от цепи.

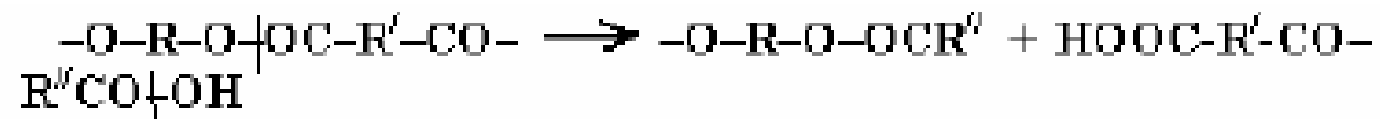
Гидролиз – это расщепление цепей при взаимодействии с водой. Катализаторами являются водородные и гидроксильные ионы. Гидролиз некоторых полимеров ускоряется природными катализаторами – ферментами.

Пример, гидролиз полнамида:



Ацидолиз – это расщепление цепей под действием безводных кислот.

Пример, ацидолиз сложных полиэфиров под действием карбоновых кислот.



Алкоголиз – расщепление цепей под действием спиртов. Реакция характерна для сложных полиэфиров и полисахаридов.

Пример:

