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

<u>химического строения</u> либо <u>надмолекулярной структуры</u>

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

Химические превращения

Преследуемая цель: изменение химического состава макромолекул

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

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

Способы реализации

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*

Модификация на стадии синтеза полимера

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

Модификация полимеров

Особенности:

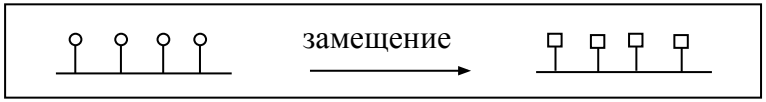
1. **Протекает не полностью**
2. **Сопровождается побочными реакциями**
3. **Необходимость многократной обработки полимера**
4. **Существенную роль играют специфические эффекты**

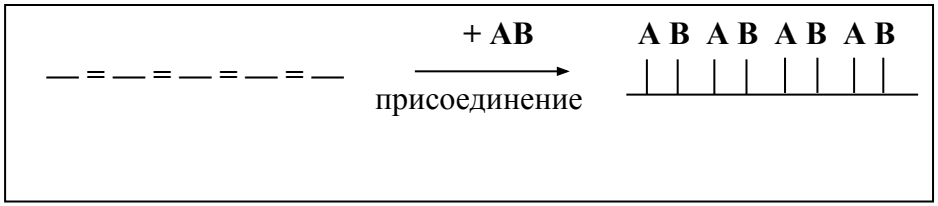
Специфические эффекты:

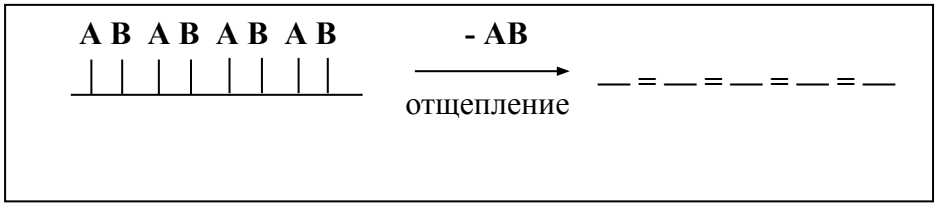
1. **Физическая структура исходного полимера (*пленка, волокна, гранулы, хлопья*)**
2. **Надмолекулярная структура полимера**
   (*оба эти эффекта <u>особенно</u> проявляются при проведении реакции <u>в гетерогенной системе</u>*)
3. **Совместимость полимеров (*несовместимость может вызывать разделение 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*)**

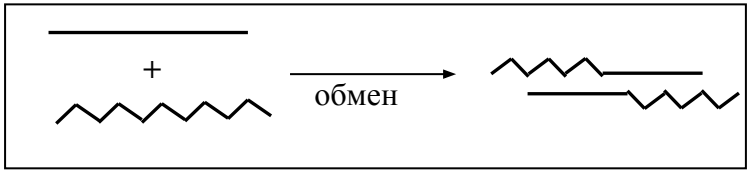
Модификация полимеров

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
- стойкостью к воздействию солнечного света, атмосферного озона и к усталостному старению

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;*

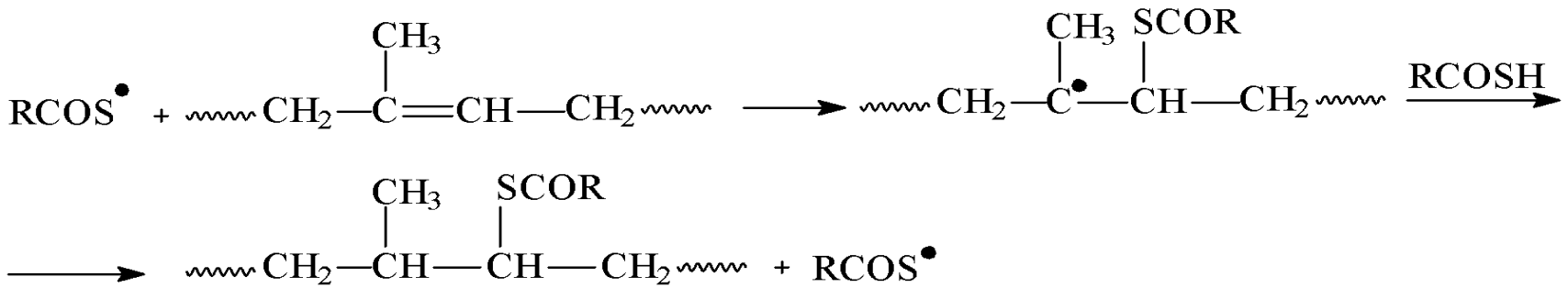
Глубина реакции зависит от концентрации раствора полимера, в разбавленных растворах (менее 0,3 мас.%) глубина выше

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

$$X^{\bullet} + RCOSH \longrightarrow HX + RCOS^{\bullet}$$

где R: C_6H_5- или CCl_3-

0,5 – 2 mol 1 basis-mol



Результат:

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

Модификация полимеров

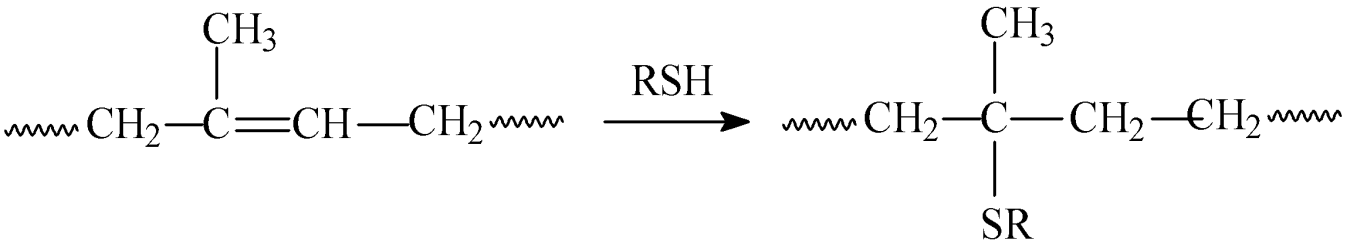
2. Модификация жидких каучуков путем взаимодействия с меркаптанами

Механизм - *свободнорадикальный*

Реализация – *обработка стереорегулярного бутадиенового или изопренового каучука*

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

$$X\bullet + RSH \rightarrow XH + RS\bullet$$



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 α-метиленовых группах

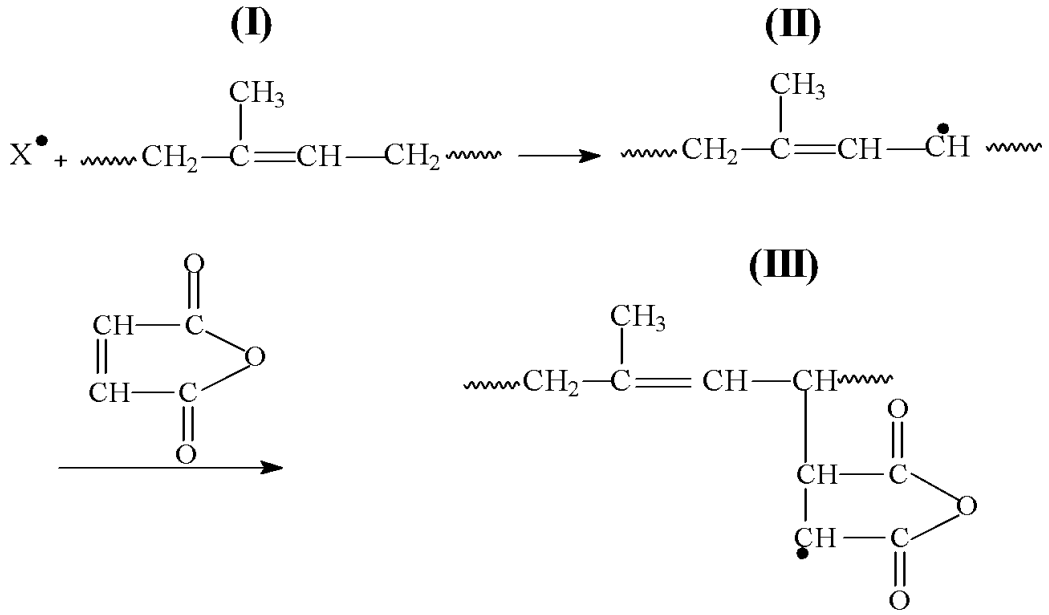
Механизм - *свободнорадикальный*

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

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

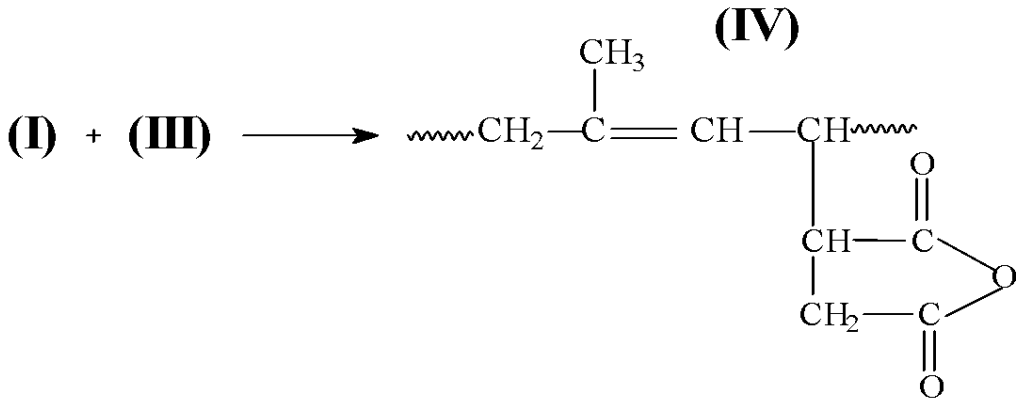
Например, модификация олигобутадиена м/б осуществлена при 100-130 °С и ниже в массе или в среде растворителей (ароматические углеводороды).

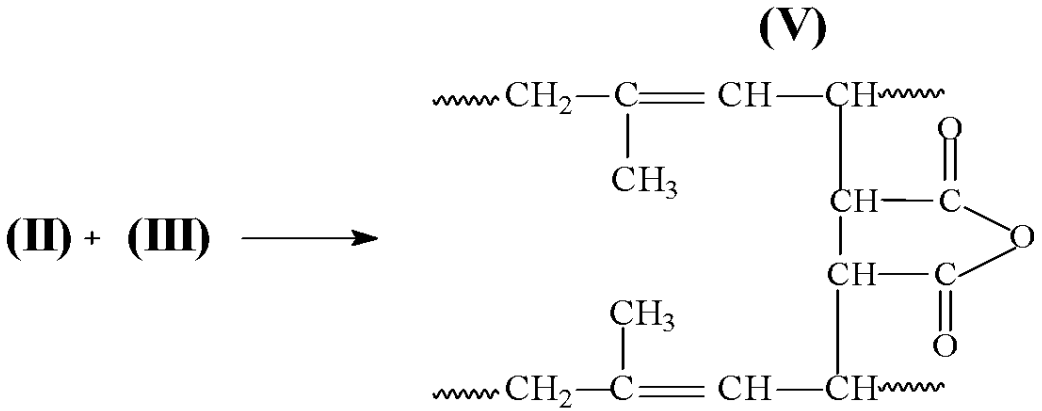
Для предотвращения гель-образования в систему вводят ингибитор, третбутилфенол.



Модификация полимеров

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





Результат:

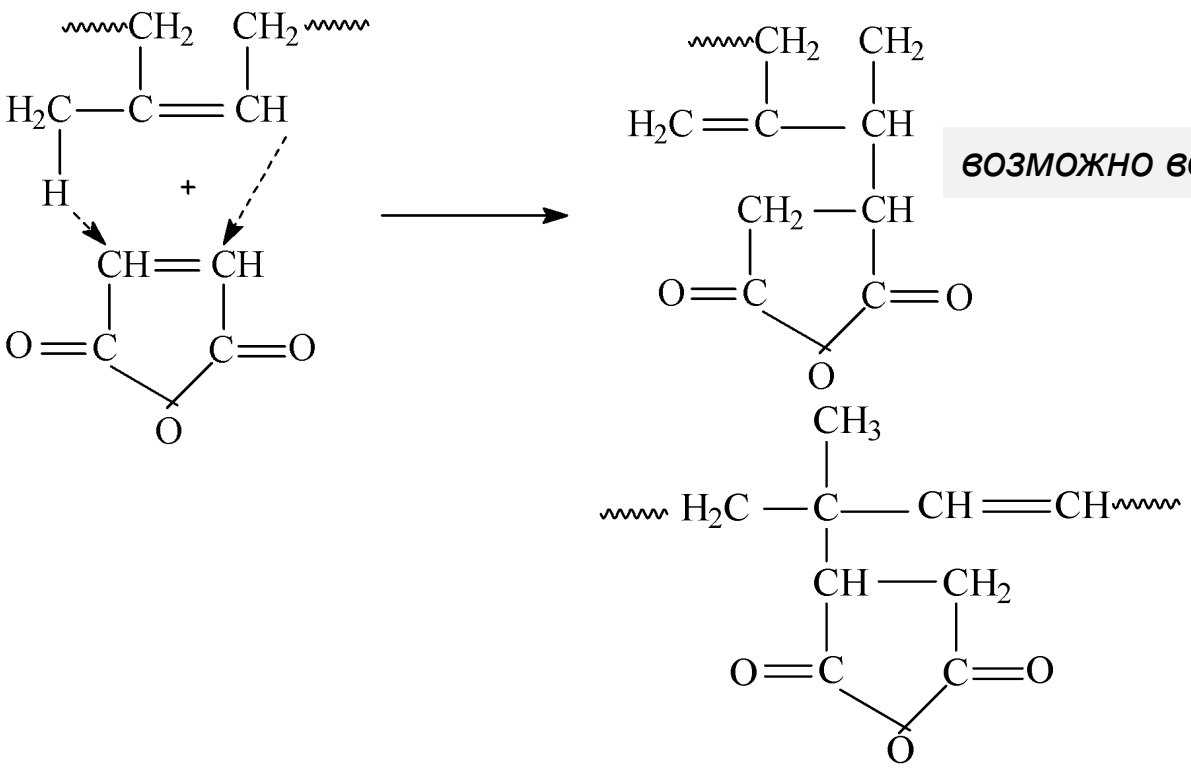
- *повышенная адгезия к металлу;*
- *повышается атмосферо- и химическая стойкость каучука;*
- *получают разнообразные покрытия.*

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°С*

Реализация - *присоединение малеинового ангидрида к олигобутадиену*



возможно возникновение и других структур

Результат:

сохранение общей ненасыщенности полимерной цепи и перемещение двойных связей

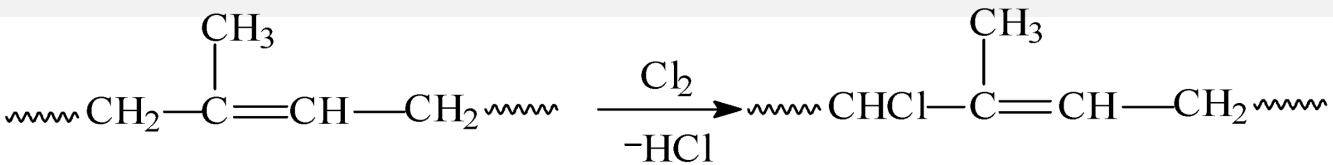
Модификация полимеров

4.1. Хлорирование жидких каучуков:

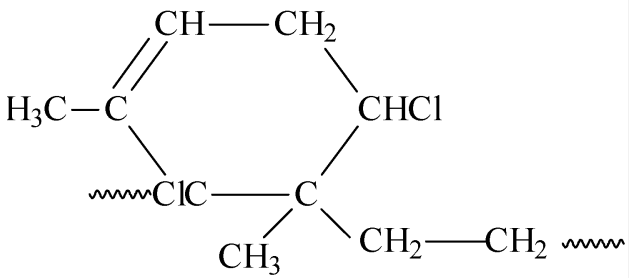
Механизм - *замещение атома водорода α-метиленовой группы*

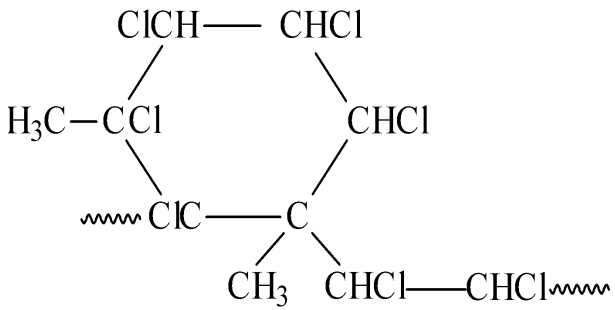
Реализация – *пропускание газообразного хлора в раствор пластифицированного натурального каучука в среде четыреххлористого углерода при 80 °С.*

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 **$[C_{10}H_{11}Cl_7]_n$** *, содержит 68 % хлора.*

Результат:

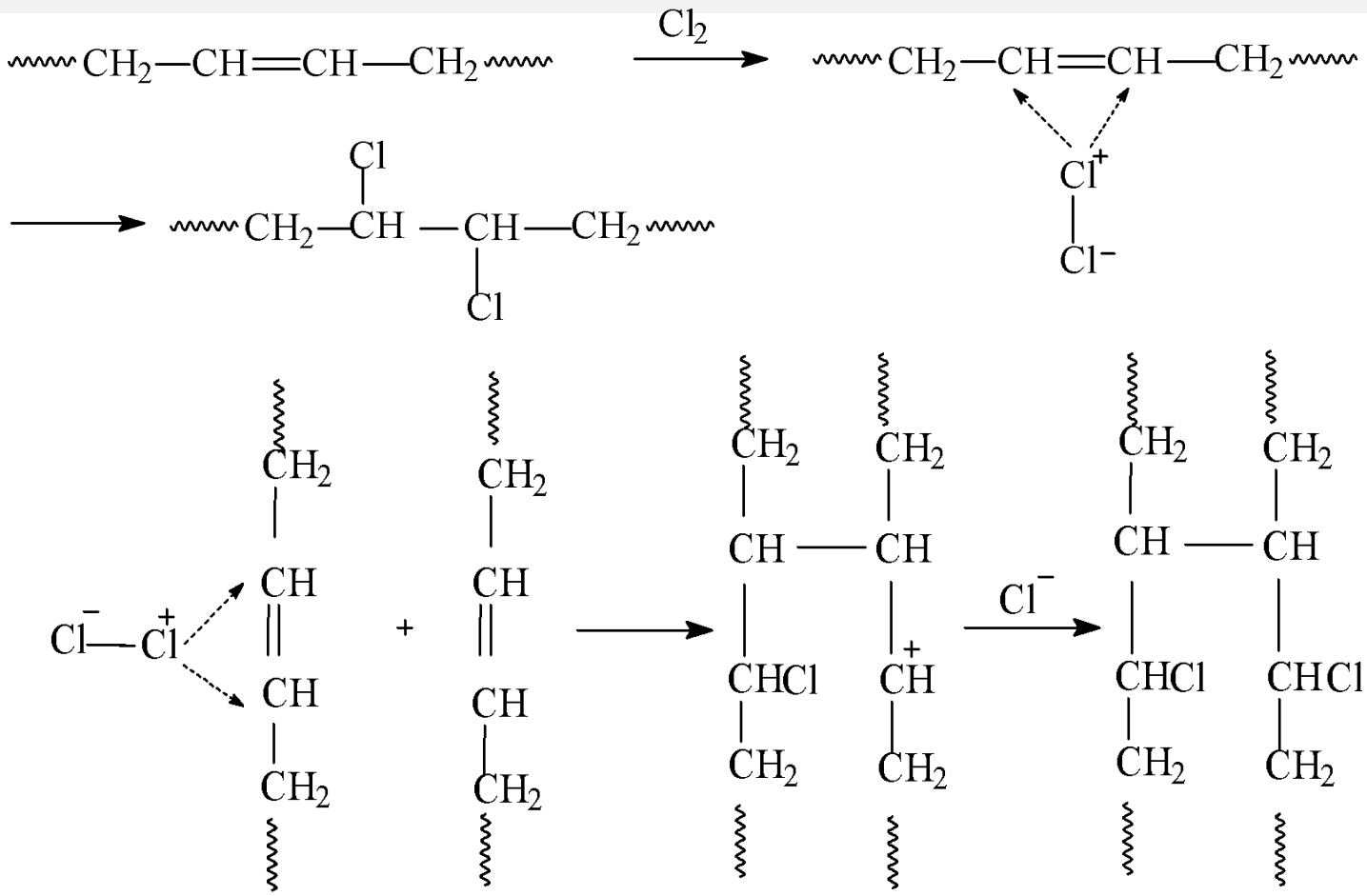
- *повышается температура стеклования*
- *растворимость сохраняется, не растворяется только в бензине;*
- *негорюч, стоек к кислотам, щелочам, солям, медленно реагирует с аминами;*
- *используют для антикоррозионных покрытий и огнестойких пропиточных составов;*
- *Получают высококачественные клеи для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



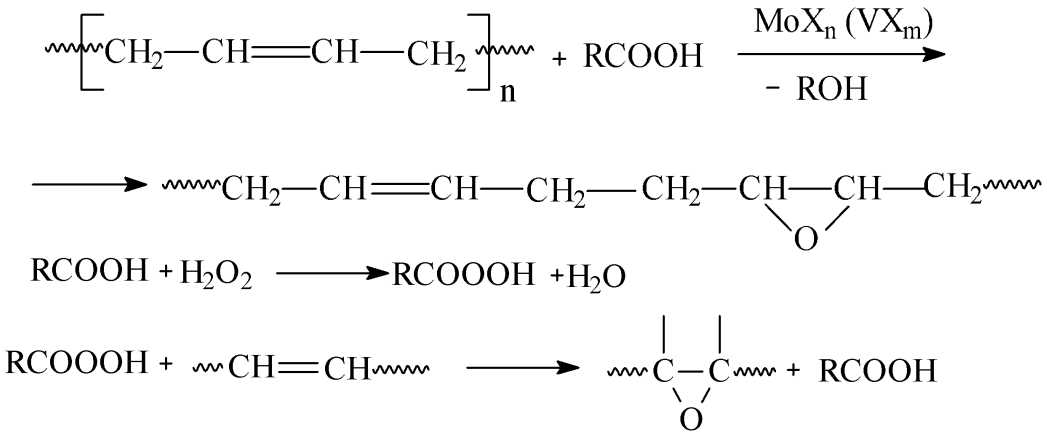
Модификация полимеров

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.%



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.

Результат:

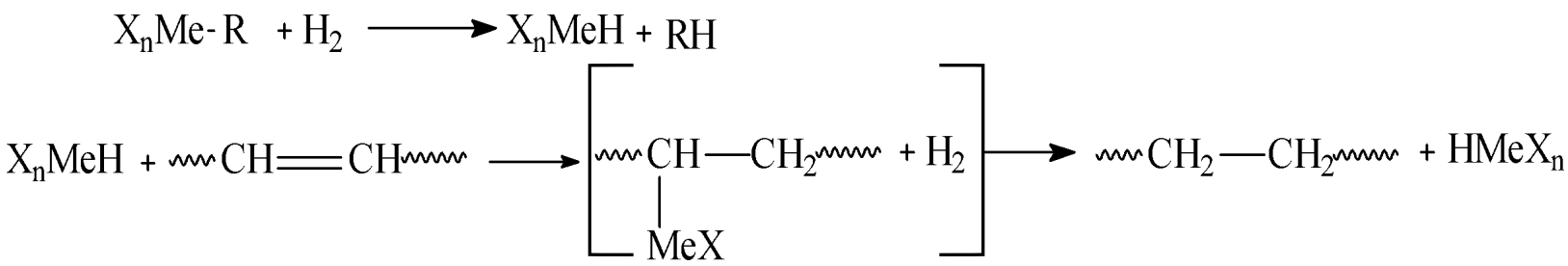
- *глубина эпоксидирования не более 80 %;*
- *высокие прочностные и диэлектрические характеристики;*
- *высокая адгезия к металлам;*
- *применяют в качестве покрытий для металлов и пластмасс, адгезивов, заливочных компаундов в электротехнике, замазки.*

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
гетерогенное	60-260	20	***на основе никеля, платины, палладия в большом (10-50%) количестве***	***Углеводородные растворители: алифатические или ароматические***
гомогенное	не выше 150	не более 5	***координационного типа, катализаторы Циглера-Натта (Ni, Co, Fe, Ti, Cr) + олефины или алкины или сам каучук***	

Результат:

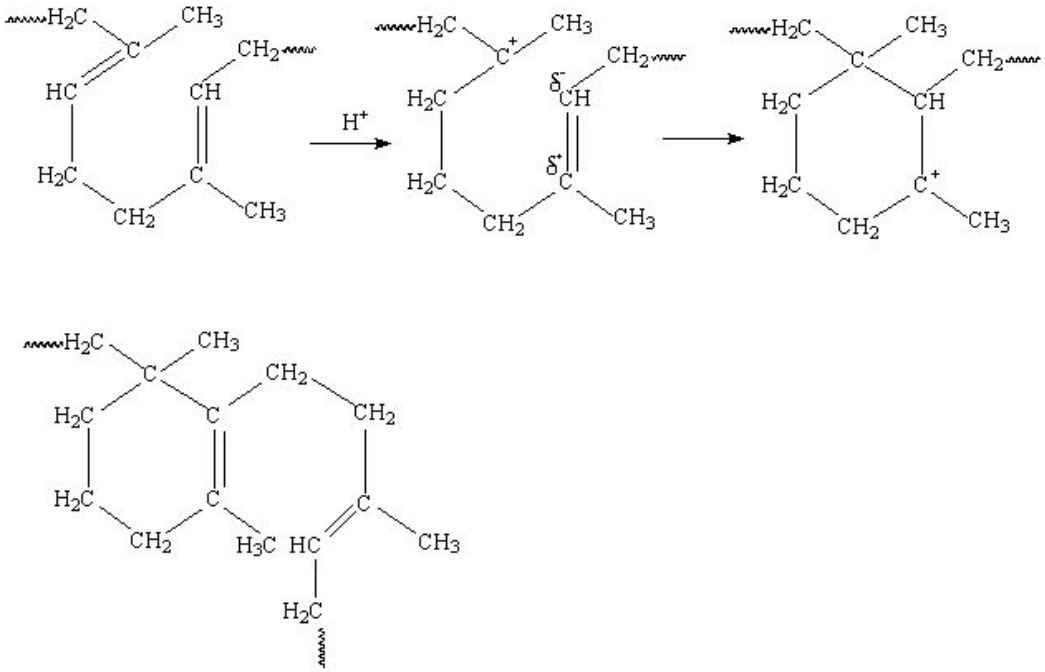
- *повышенная термо-, химическая и окислительная стойкость.*

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 °С.*



Результат:

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