

**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 химического строения либо надмолекулярной структуры 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

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

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

Химические превращения

Преследуемая цель: изменение химического состава макромолекул

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

Способы реализации

Модификация на стадии синтеза полимера

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

Модификация полимеров

Особенности:

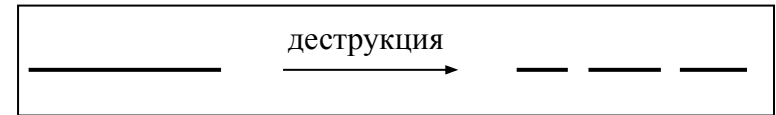
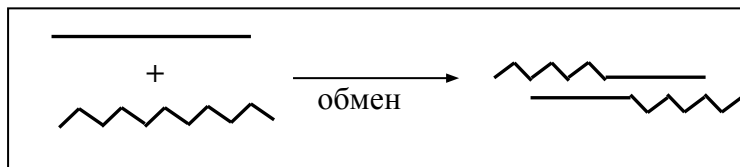
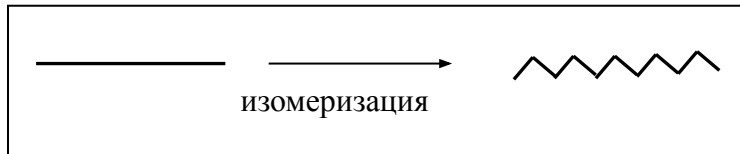
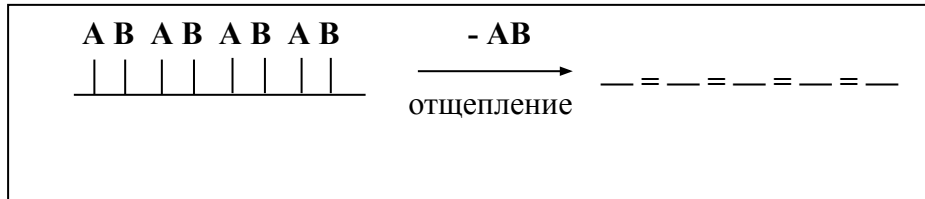
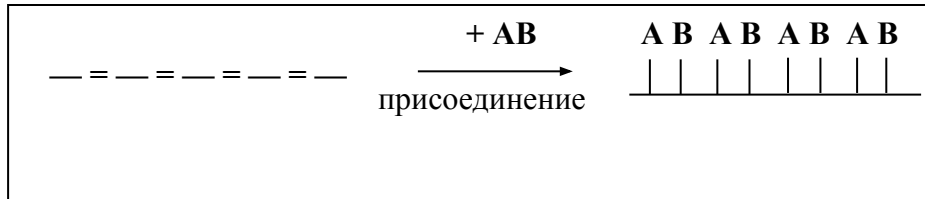
1. Протекает не полностью
2. Сопровождается побочными реакциями
3. Необходимость многократной обработки полимера
4. Существенную роль играют специфические эффекты

Специфические эффекты:

1. Физическая структура исходного полимера (*пленка, волокна, гранулы, хлопья*)
2. Надмолекулярная структура полимера
(*оба эти эффекта особенно проявляются при проведении реакции в гетерогенной системе*)
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)

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

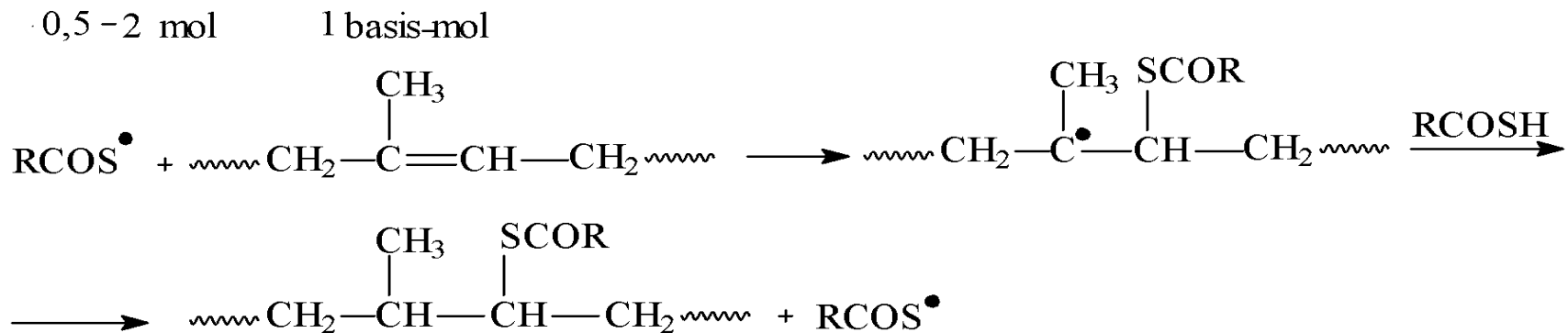
Модификация полимеров

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



Результат:

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

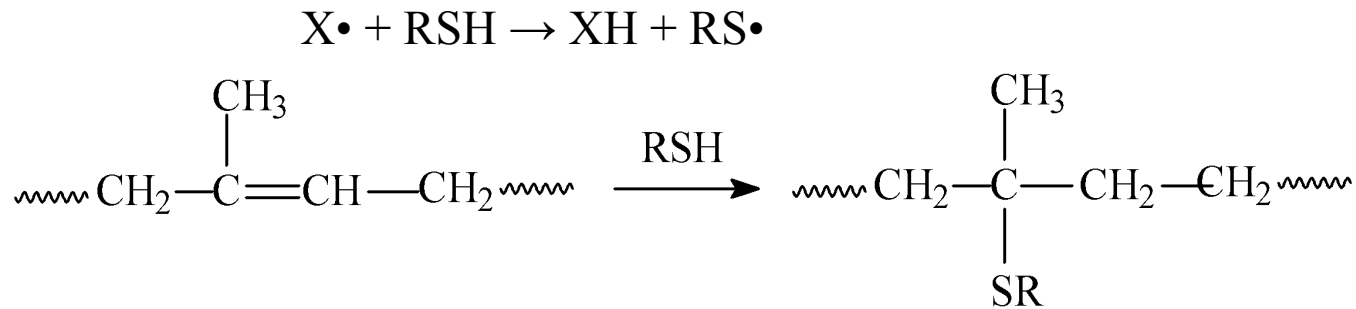
Модификация полимеров

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)



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

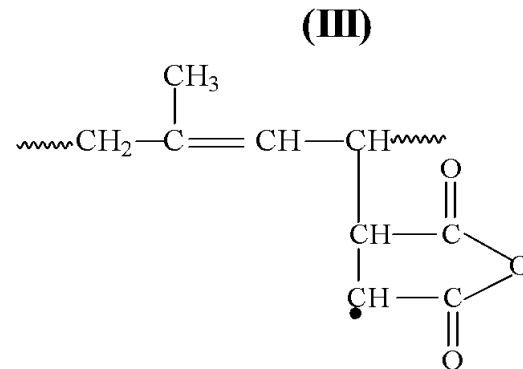
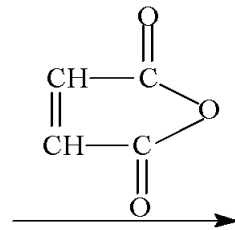
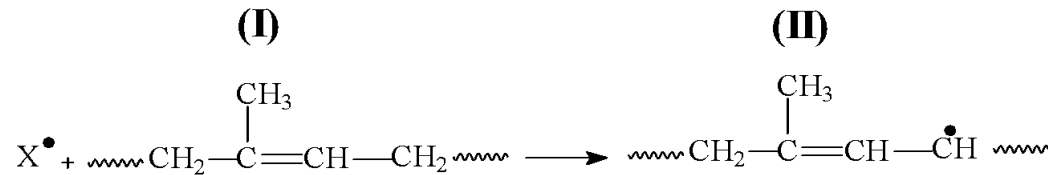
Механизм - свободнорадикальный

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.%

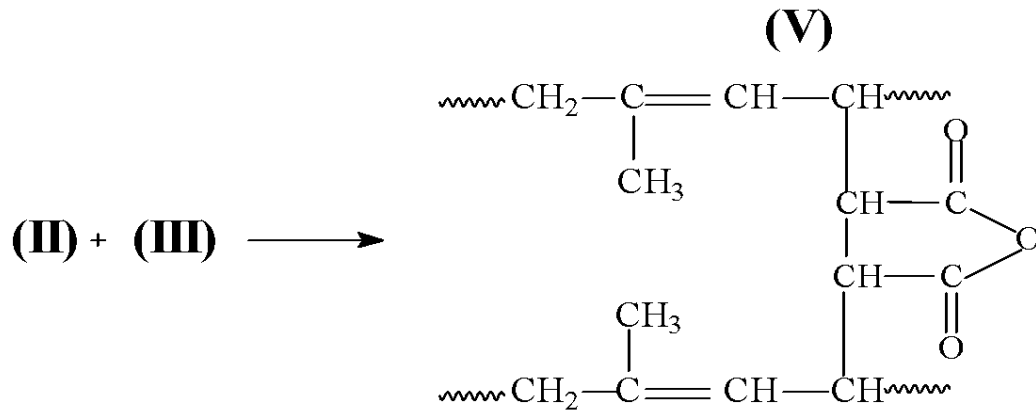
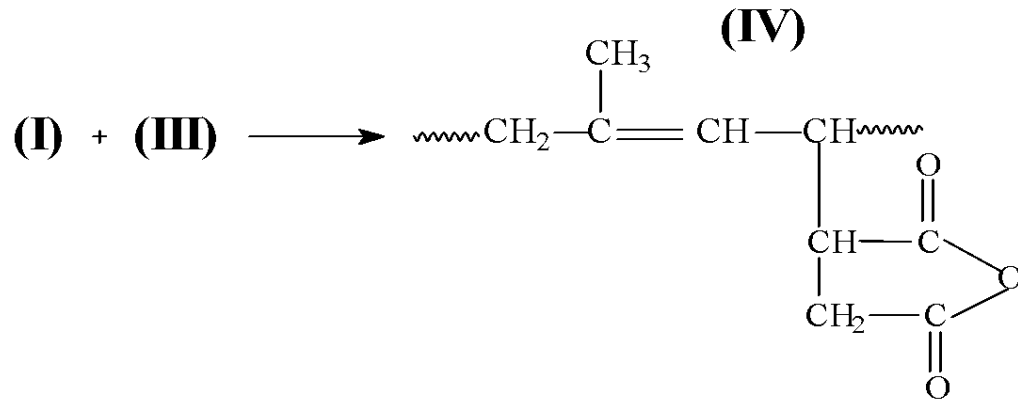
Например, модификация олигобутадиена м/б осуществлена при 100-130 °С и ниже в массе или в среде растворителей (ароматические углеводороды).

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:

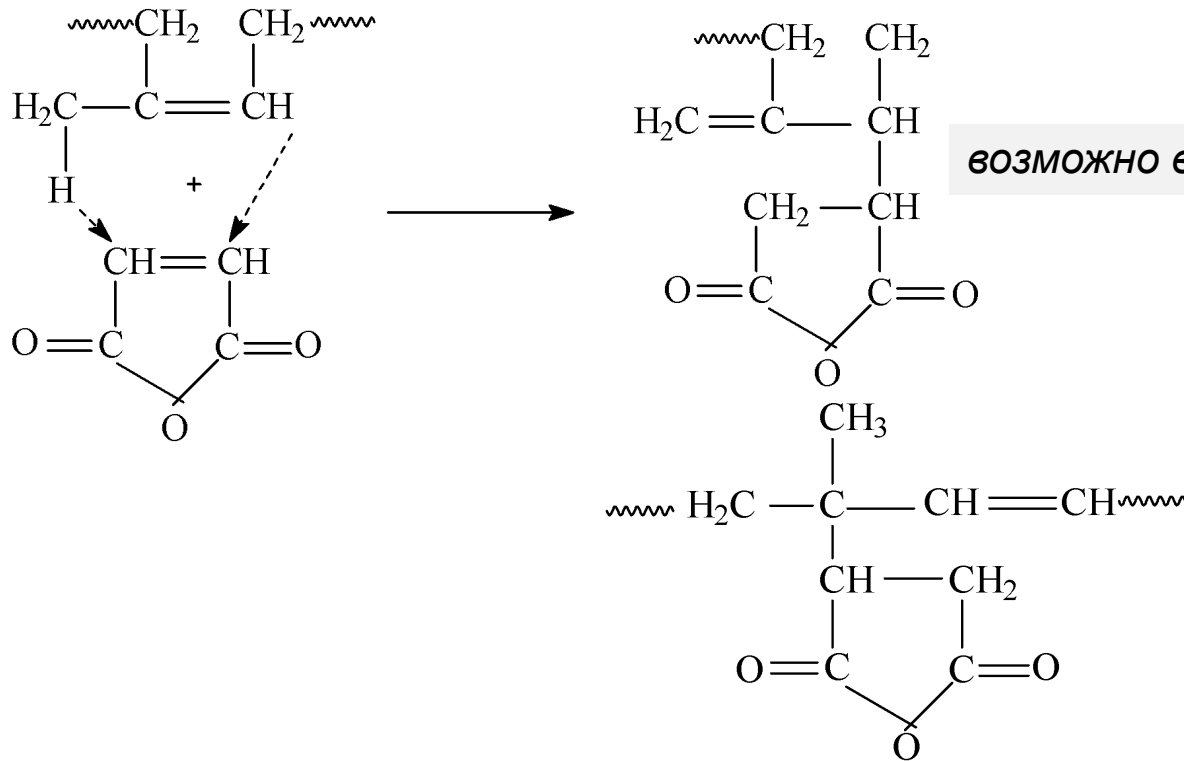
- повышенная адгезия к металлу;
- повышается атмосферо- и химическая стойкость каучука;
- получают разнообразные покрытия.

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°C

Реализация - присоединение малеинового ангидрида к олигобутадиену



Результат:

сохранение общей ненасыщенности полимерной цепи и перемещение двойных связей

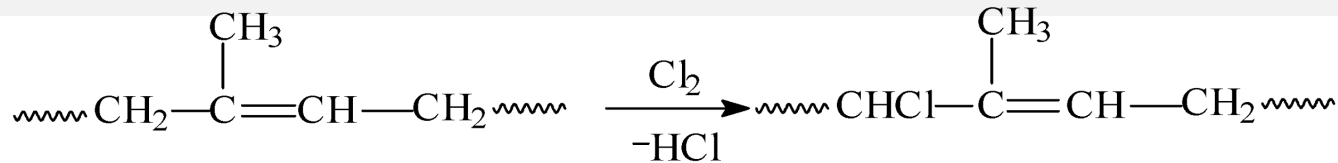
Модификация полимеров

4.1. Хлорирование жидких каучуков:

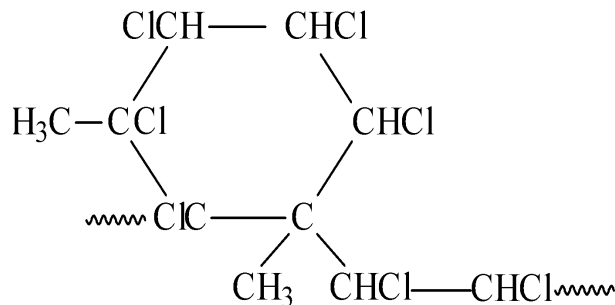
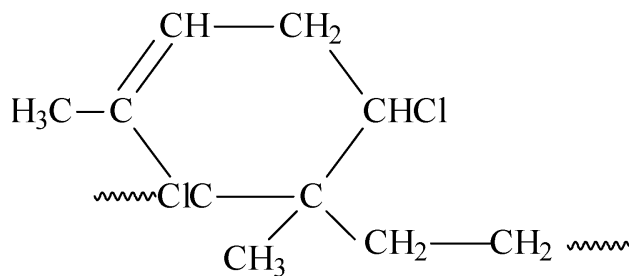
Механизм - замещение атома водорода α -метиленовой группы

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 $[\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{Cl}_7]_n$, содержит 68 % хлора.

Результат:

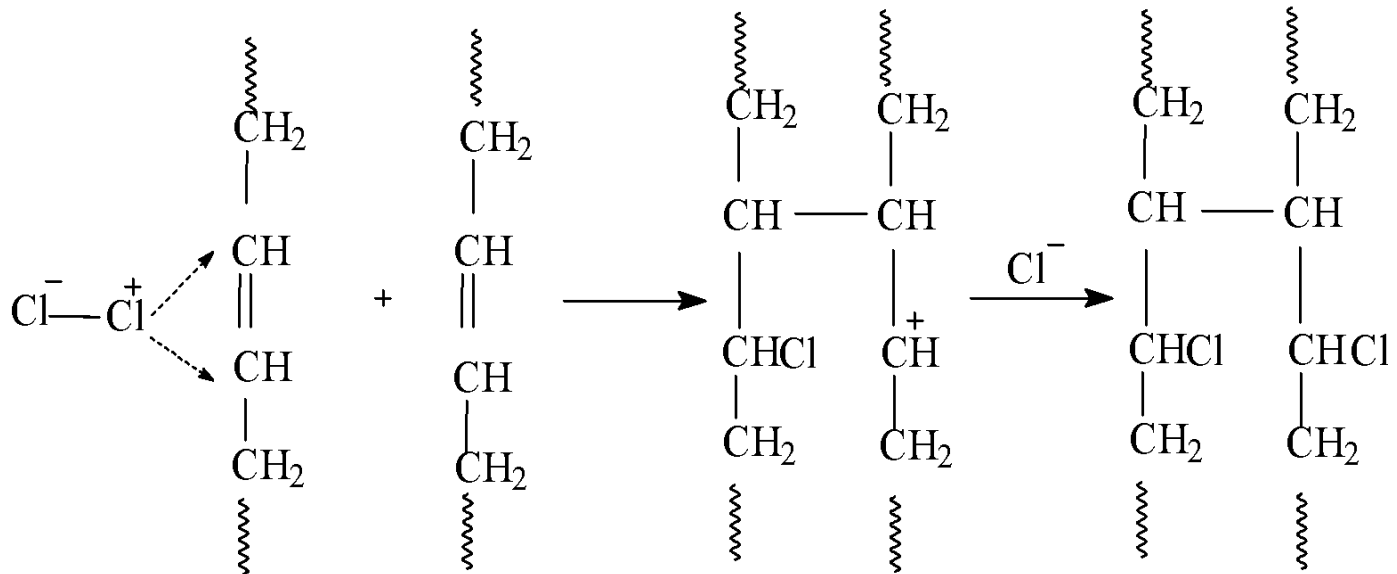
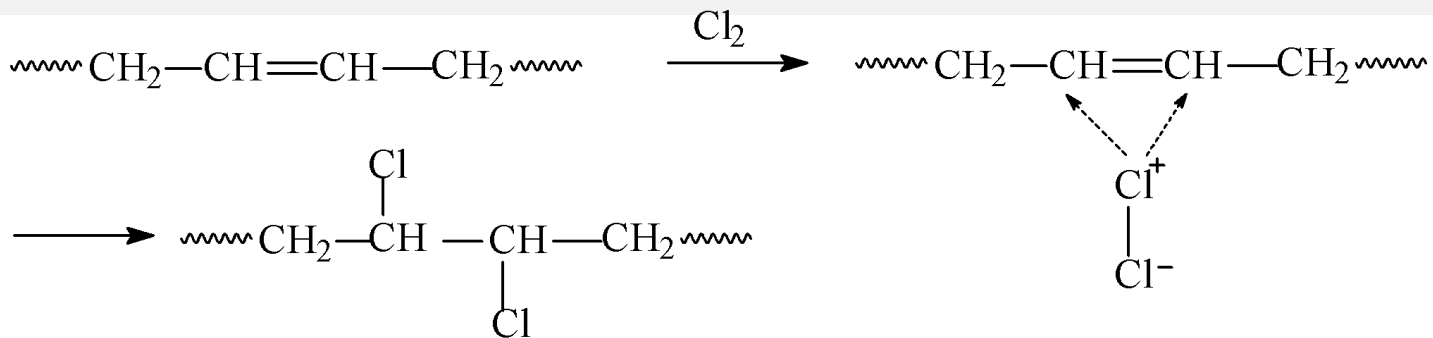
- повышается температура стеклования
- растворимость сохраняется, не растворяется только в бензине;
- негорюч, стоек к кислотам, щелочам, солям, медленно реагирует с аминами;
- используют для антикоррозионных покрытий и огнестойких пропиточных составов;
- Получают высококачественные клеи для крепления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



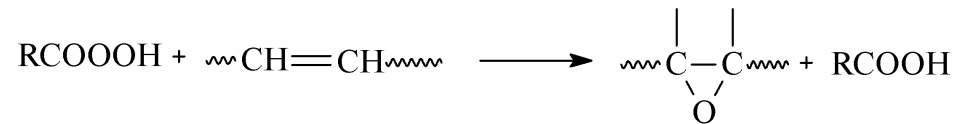
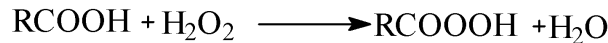
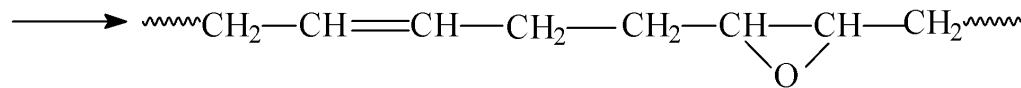
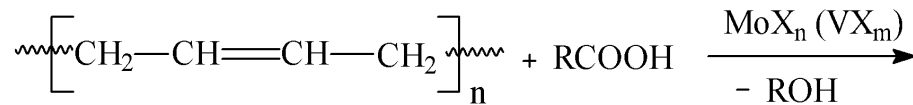
Модификация полимеров

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.%



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.

Первоначально процесс получения эпоксидных каучуков вели:

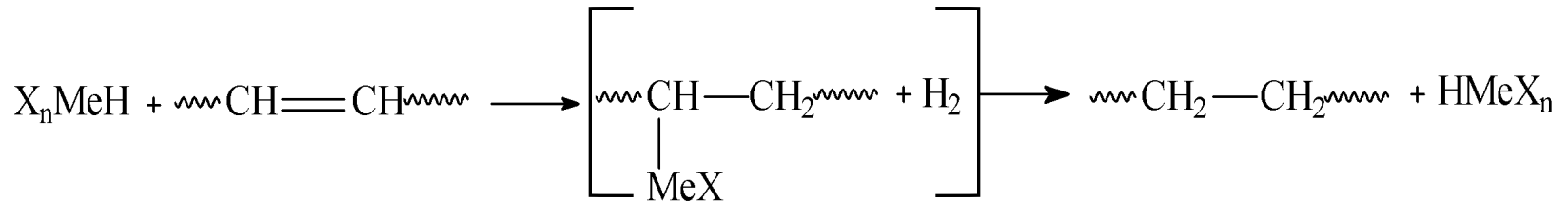
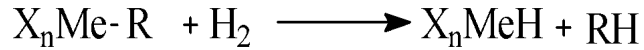
в среде растворителя путем введения в раствор жидкого каучука расчетного количества надкислоты (надмуравьиной, надуксусной или надбензойной) в среде растворителя (бензол, хлороформ) с добавлением ацетата или бикарбоната натрия.

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

Результат:

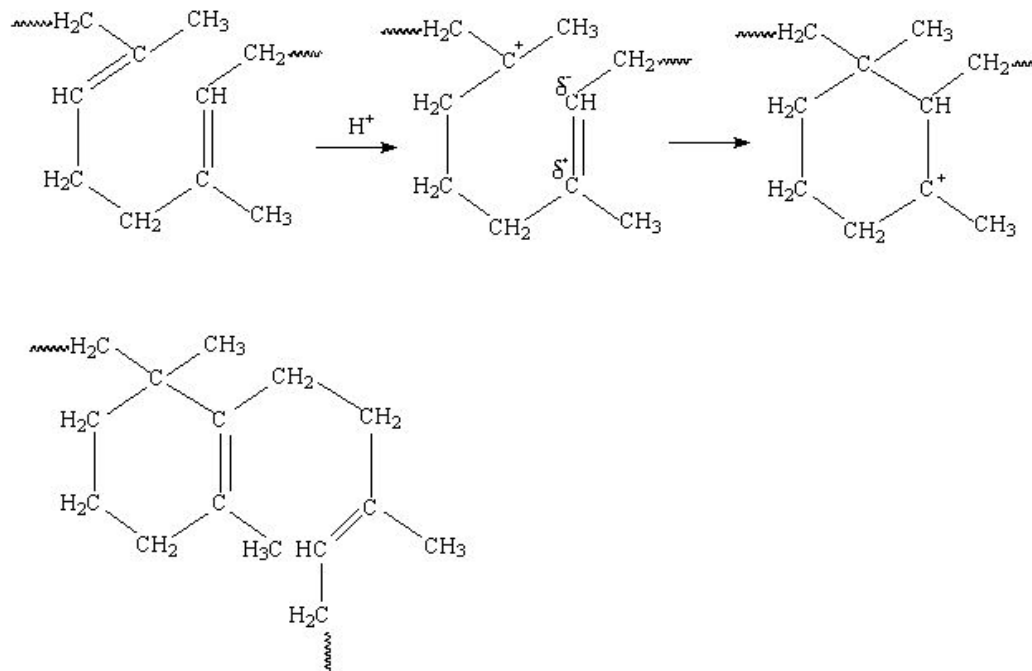
- *повышенная термо-, химическая и окислительная стойкость.*

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 $100\text{ }^\circ\text{C}$.



Результат:

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