ХІМІЯ ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНИХ СПОЛУК

Лекція 7

Хімічні властивості полімерів

План

1. Особливості хімічної поведінки макромолекул.
2. Полімераналогічні перетворення.
3. Реакції, що призводять до збільшення ступеня полімеризації.
4. Реакції, що призводять до зменшення ступеня полімеризації.

Типи реакцій полімерів

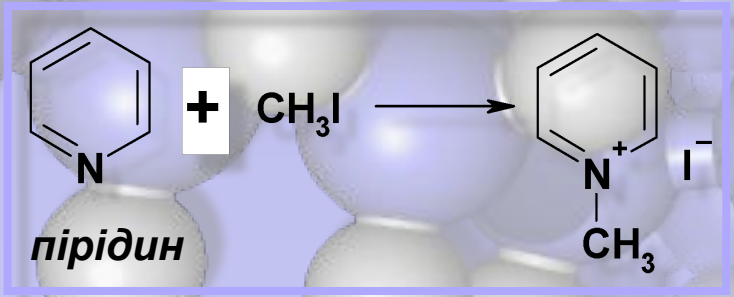
перетворення полімерів
(дія низькомолекулярних сполук, взаємодія макромолекул, нагрівання, опромінення, механічний вплив тощо)

реакції, що відбуваються **без зміни** ступеня полімеризації (полімераналогічні перетворення)

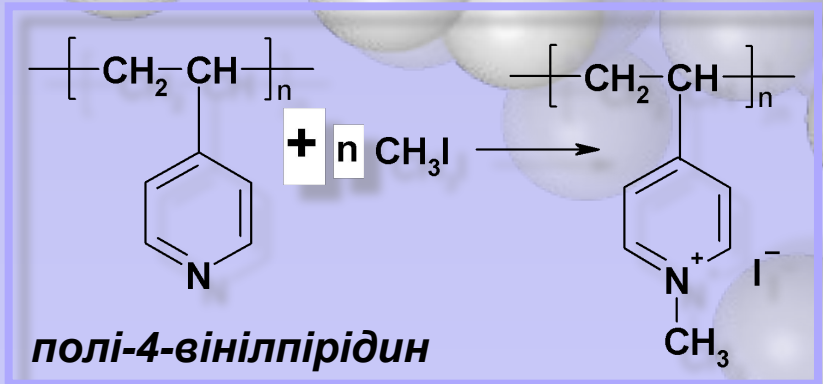
реакції, що призводять до **збільшення** ступеня полімеризації (структурування, блок- та щеплена кополімеризації)

реакції, що відбуваються зі **зменшенням** ступеня полімеризації (деструкція, деполімеризація)

1. Особливості хімічної поведінки макромолекул



- $k_{75°}$=10,7 · 10^{-6} л/моль·с
- E_a = 65,8 кДж/моль

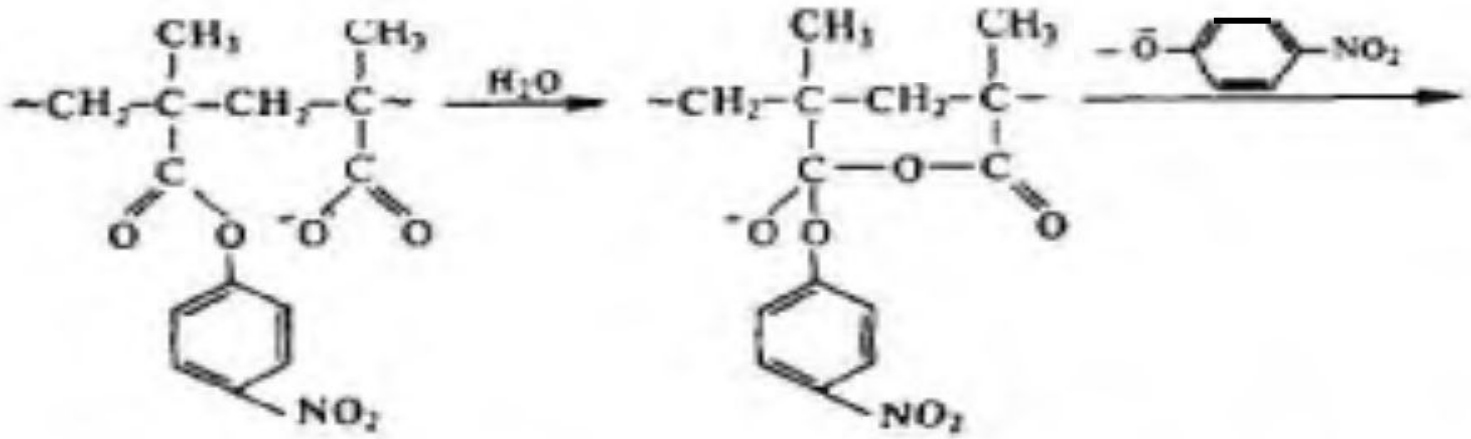


- $k_{75°}$= 7,8 · 10^{-6} л/моль·с
- E_a = 67,2 кДж/моль

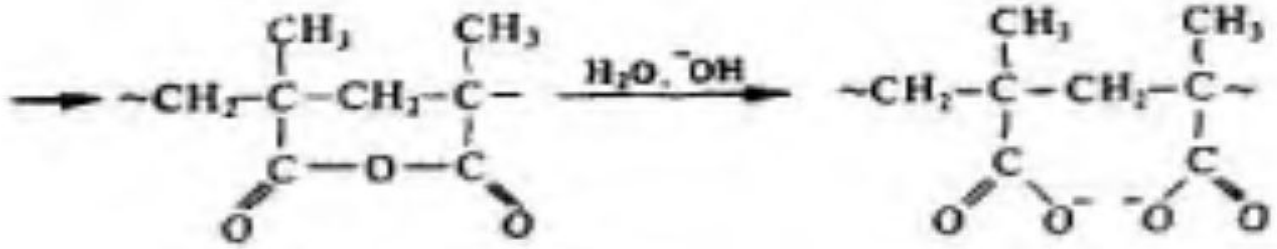
- ланцюгова деполімеризація
- внутрішньомолекулярні реакції, що спричиняють виникнення в макромолекулах спряжених зв’язків
- механізм реакції залежить від конфігурації ланцюгів

Ефект сусіда

У міру перебігу реакції змінюється оточення функціональних груп, внаслідок чого змінюється їх реакційна здатність.

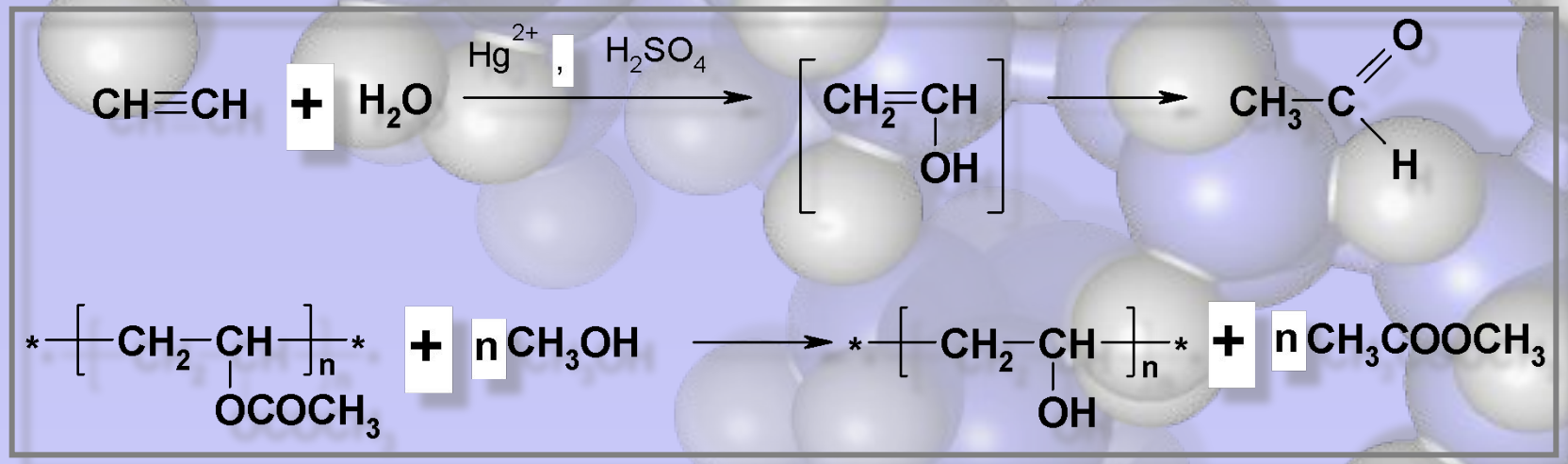


полі-п-нітрофенілметакрилат



2. Полімераналогічні перетворення

- Такі реакції призводять до зміни хімічного складу полімерів, не порушуючи структури їх основного ланцюга і в переважній більшості ступеня полімеризації.
- Використовуючи полімераналогічні перетворення можна добути полімери, які дуже важко, а іноді й неможливо синтезувати безпосередньо з мономерів.

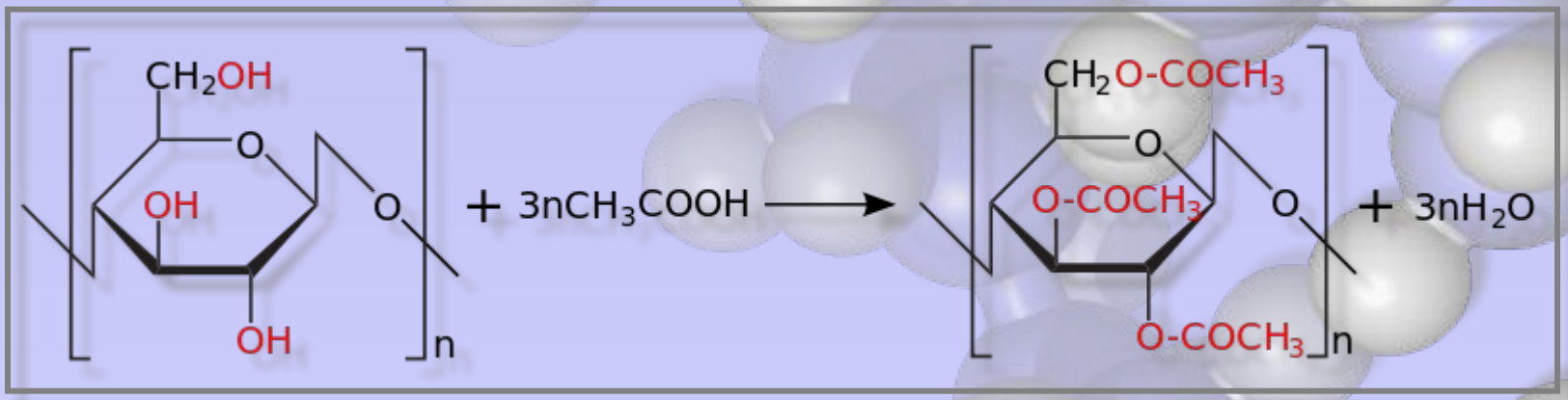


- Продукти полімераналогічних перетворень полівінілового спирту дуже широко використовують в промисловості (виготовлення багатошарового скла, лаків, волокна «вінол» тощо).

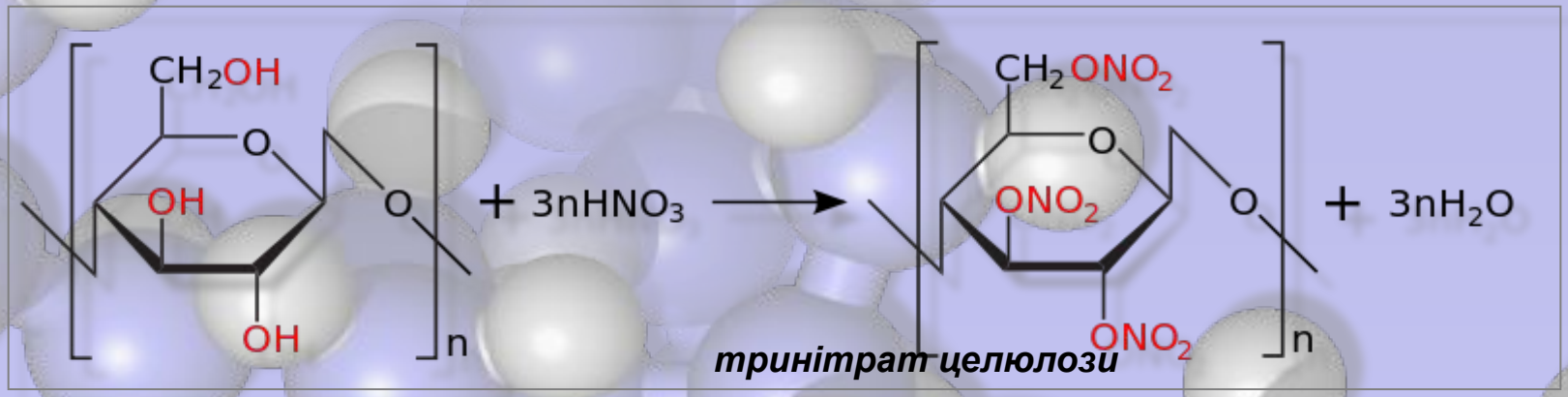
- **Целюлоза** - полімер природного походження. Її добувають із рослинної сировини - бавовни та деревини.
- Цінні полімерні матеріали із целюлози виробляють саме шляхом полімераналогічних перетворень.
- При обробці целюлози мінеральними і органічними кислотами, а також їх ангідридами та хлорангідридами, добувають естери целюлози. Найбільшого використання здобули ацетати та нітрати целюлози.

$$[C_6H_7O_2(OH)_3]_n + 3n\ CH_3{-}CO{-}O{-}CO{-}CH_3 \rightarrow$$
$$\rightarrow [C_6H_7O_2(O{-}CO{-}CH_3)_3]_n + 3n\ CH_3COOH$$

триацетатцелюлоза



- Використовують для виготовлення волокон, плівки тощо.



$$[C_6H_7O_2(OH)_3]_n + x\ HNO_3 \rightarrow [C_6H_7O_2(OH)_{3-x}(ONO_2)_x]_n + x\ H_2O$$

- ***Нітрати целюлози*** – *тверді волокнисті речовини білого кольору. Ступінь етерифікації (х), або ступінь заміщення (СЗ), змінюється в діапазоні 0-3. СЗ розраховують, за вмістом Нітрогену (% по масі).*
- *В залежності від СЗ розрізняють такі види нітратів целюлози:* ***колоксилин*** *(10,7-12,2%),* ***піроксилін 2*** *(12,2-12,5%),* ***піроколодій*** *(12,6-13,0%),* ***піроксилін1*** *(13,0-13,5%).*
- *Області застосування нітратів целюлози залежать від вмісту в них Нітрогену. Колоксилін використовують у виробництві нітроцелюлозних пластмас (етролів), целулоїду, нітролаків, нітроемалей, бездимного пороху, динаміту та інших вибухових речовин; піроксилін – у виробництві бездимного пороху.*
- *Основний недолік цих речовин - висока горючість (температура займання 141 °С), що обмежує можливості їх застосування.*

Добування нітратів целюлози в лабораторії

3. Реакції, що призводять до збільшення ступеня полімеризації

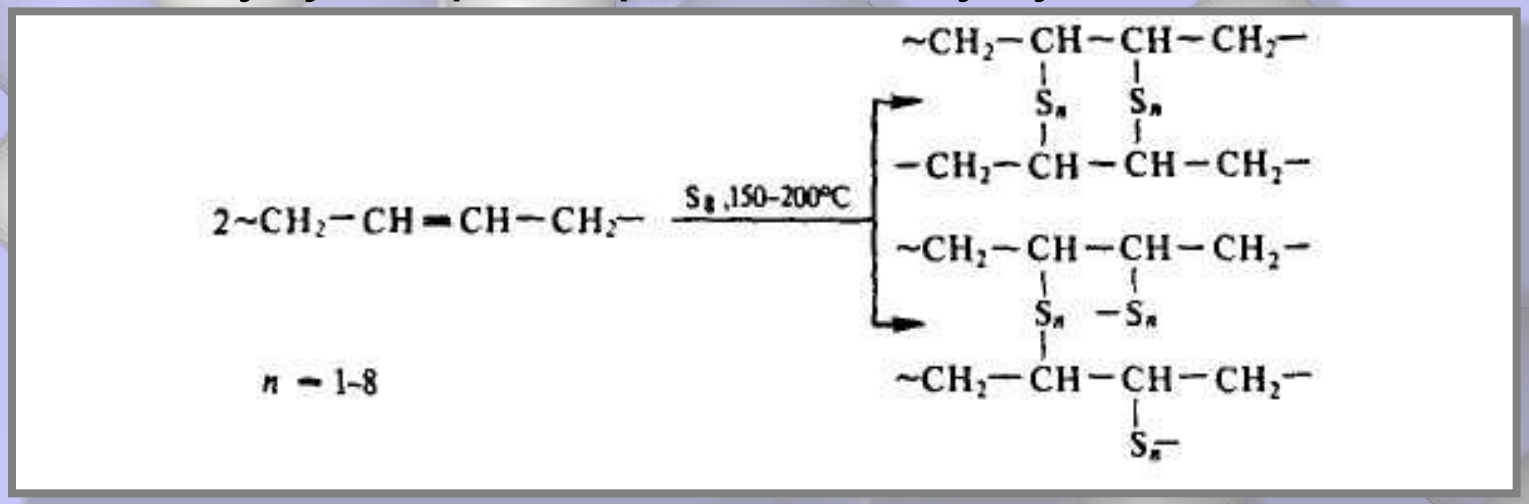
- Цей тип реакцій відносять до макромолекулярних перетворень, в результаті яких утворюються нові просторові структури і збільшується молекулярна маса полімерів.
- До збільшення ступеня полімеризації макромолекул приводять реакції:
  - *зшивання,*
  - *щепленої-кополімеризації,*
  - *блок-кополімеризації.*

Зшивання макромолекул

- Реакції “зшивання” ланцюгів характеризуються виникненням хімічних зв’язків між макромолекулами, що призводить до утворення сітчастої структури полімерів. Тому цей тип реакцій називають ще ***стуктуруванням***. Крім того, зшивання молекул рідкого полімеру або олігомеру спричиняє втрату текучості системи, тому цей процес ще називають ***твердненням***.
- Найвідомішими реакціями цього типу, що мають велике практичне значення, є реакції **вулканізації каучуків** та **тверднення епоксидних смол**.

Вулканізація каучуків

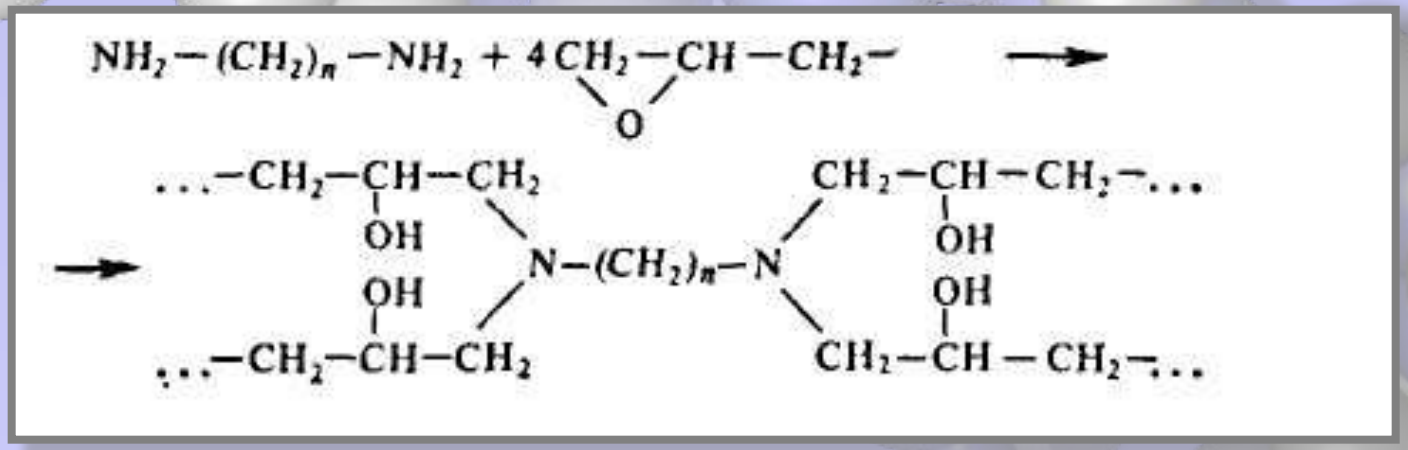
- ***Вулканізацією*** називають процес обробки каучуку сіркою та іншими хімічними агентами, в результаті якого каучук перетворюється в гуму.



- Ця формальна схема, не відображає всієї складності процесу, механізм якого до кінця ще не вивчений. Встановлено, що вулканізація сіркою - *ланцюгова реакція*, першою стадією якої є утворення активних центрів в результаті розкриття при нагріванні восьмичленних циклів сірки.
- Вулканізують суміш каучуку з іншими речовинами, зокрема з наповнювачами, пом’якшувачами, антиоксидантами тощо, які забезпечують необхідні властивості вулканізату.

Твердження смол

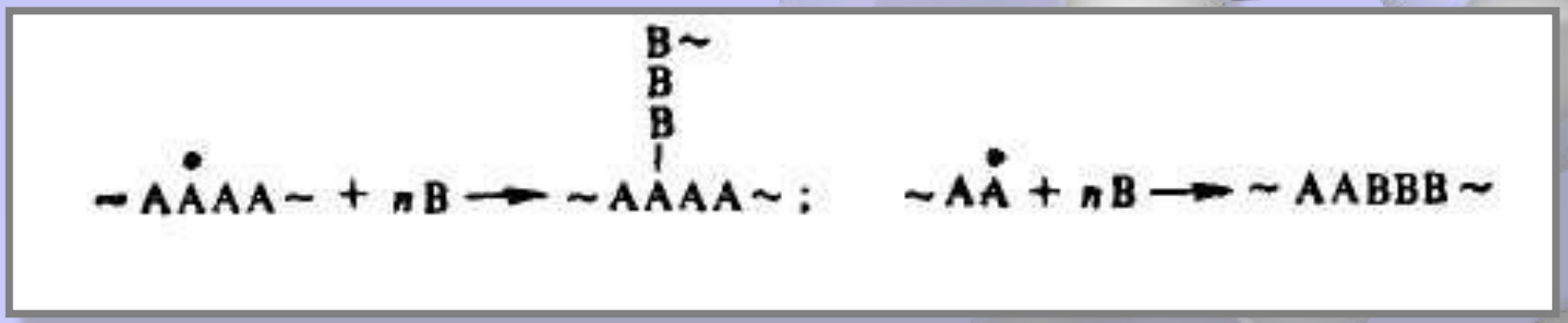
- У більшості випадків відбувається при зшиванні макромолекул за допомогою вільних функціональних груп, які можуть взаємодіяти безпосередньо між собою або з участю інших сполук.
- Реакція твердження епоксидних смол за участю найбільш поширеного твердника поліметилендіаміну – може бути представлена схемою:



- Наявність гідроксогруп у смолі сприяє підвищеній адгезії до інших матеріалів. Саме тому епоксидні смоли широко використовують як клеї.

Щеплена та блок-кополімеризація

- Реакції цього типу ініціюються радикальними та йонними центрами, пов’язаними з макомолекулами.
- Якщо активні центри містяться на кінці ланцюга, то в присутності нового мономеру утворюються блок-кополімери. Якщо активні центри віддалені від кінця ланцюга, то в результаті полімеризації при введенні нового мономеру утворюються щеплені кополімери:



4. Реакції, що призводять до зменшення ступеня полімеризації

- Цей комплекс хімічних перетворень відносять до деструкції полімерів (від латинського – *destructio* – руйнування).
- **Деструкція** – загальна назва процесів, що відбуваються з розривом хімічних зв’язків в макромолекулах і призводять до зменшення ступеня полімеризації (у разі розриву в основному ланцюгу), або молекулярної маси полімеру (відщеплення або руйнування замісників, бокових груп макромолекул).
- В залежності від місця розриву хімічного зв’язку розрізняють деструкцію в основному і бічному ланцюгу полімерів. ***Деструкція в основному ланцюгу*** може відбуватись випадково (рівноможливий розрив хімічних зв’язків в будь-якому місці макромолекули) і як ***деполімеризація*** – відщеплення елементарних ланок з кінців полімерного ланцюга.

- деструкція
  - фізична
    - механічна
    - термічна
    - фотохімічна
    - радіаційна
  - хімічна
    - окиснювальна
    - гідролітична
  - біологічна

Термічна деструкція

- Термічна деструкція полімерів відбувається під дією високих температур в інертній атмосфері або в вакуумі.
- При термічній деструкції розрив хімічних зв'язків між атомами Карбону в основному ланцюгу макромолекул часто зумовлює утворення мономерів, або продуктів, які за молекулярною масою близькі до них (димерів і тримерів).

Полімер	Т, °С	Глибина розкладу	Продукти розпаду, %		
			мономер	олігомер	вуглеводні
ПММА	300	60 % за 30 хвилин	**100**	сліди	сліди
ПС	336	50 % за 2 години	**39**	57	толуен – 3 інші – 1
ПЕ	330	34 % за 30 хвилин	**0,2**	96	бутен – 1 бутан – 0.8 інші – 2

Механічна деструкція

- Механічна (механохімічна) деструкція має місце при дії на полімери постійних (статичних) або перемінних механічних навантажень.
- Процеси розриву полімерного ланцюга відбуваються під впливом різних механічних дій – подрібнення, змішування, перемішування розплавів і розчинів полімерів, вальцювання, а також експлуатації виробів.
- Перша стадія деструкції – розрив ланцюга під дією напруги:

$$\sim CH_2–CH_2–CH_2–CH_2\sim \rightarrow \sim CH_2–CH_2^* + {}^*CH_2–CH_2\sim$$

- Утворення радикалів при механічній деструкції доведено за допомогою мічених атомів, методом електронного парамагнітного резонансу (ЕПР). Подальші процеси механодеструкції в полімері відбуваються аналогічно термічній деструкції.

Хімічна деструкція

Окиснювальна деструкція

- Це багатостадійний процес, що відбувається при дії на полімери кисню повітря, озону, пероксидів та інших окисників.
- Стійкість полімерів проти окиснення залежить у першу чергу від наявності в макромолекулах ненасичених зв’язків або груп, що легко окиснюються.

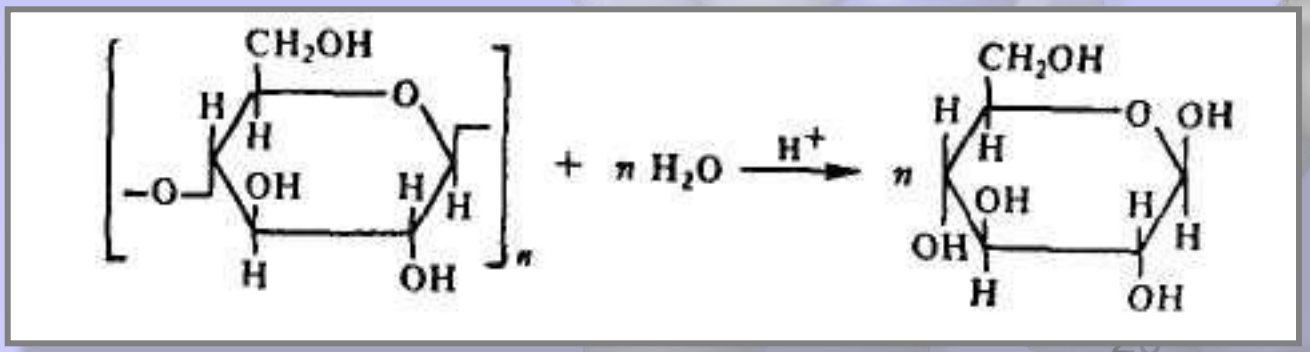
$$\sim CH_2 \sim + O_2 \rightarrow \sim \dot{C}H \sim + \dot{O}OH$$

$$\sim \overset{\overset{\displaystyle OO^{\cdot}}{|}}{C}H \sim + \sim CH_2 \sim \longrightarrow \sim \overset{\overset{\displaystyle OOH}{|}}{C}H \sim + \sim \dot{C}H \sim$$

- При одночасній дії кисню повітря і світла відбувається ***фотоокиснювальна*** деструкція. Її можна розглядати як окиснювальну деструкцію, яка ініціюється радикалами, що виникають під дією ультрафіолетового випромінювання (400>λ>180 нм) на полімер.

Гідролітична деструкція

- Гідролітична деструкція відбувається під впливом одночасної дії води та кислот або лугів. Цей вид деструкції є дуже поширеним і відіграє важливу роль в процесах переробки та засвоєння продуктів харчування живими організмами.
- Процеси гідролізу каталізуються йонами Н+ або ОН-; приводять до розриву зв’язків основного ланцюга у випадкових місцях.
- Цьому виду деструкції підлягають гетероланцюгові полімери - поліестери, поліаміди (білки), поліацеталі, полісахариди тощо.



Гідроліз целюлози

Біологічна деструкція

- Цей вид деструкції спричиняється ферментами, що виділяються живими організмами, зокрема мікроорганізмами, рослинами і тваринами.
- Особливе значення біологічна деструкція має в тканинах людини, оскільки всі метаболічні процеси носять ферментативний характер.
- Останнім часом зазначені процеси дуже широко використовують в біотехнології.
- Процес розкладання органічних речовин відмерлих організмів, який здійснюють редуценти (бактерії, гриби, дощові черви та ін.). В наземних екосистемах особливо важливе значення має цей вид деструкції в грунті, в результаті чого до кругообігу речовин залучаються органічні рештки, що мінералізуються та знову використовуються продуцентами.

Значення деструкції

- В більшості практично важливих випадків деструкція - **руйнівний** процес, що приводить до зміни властивостей полімерів і навіть до псування виробів з них.
- Однак у деяких випадках деструкція може мати і **позитивне** значення.
  - Контролюючи деструкцію, одержують деякі полімери, зокрема полівініловий спирт лужним гідролізом полівінілацетата.
  - Для регулювання технологічних властивостей каучуки піддають пластикації (багаторазовій деформації на вальцях в присутності повітря), в процесі якої відбувається механоокиснювальна деструкція.
  - Поверхневий гідроліз використовують для надання шорсткості виробам із синтетичних поліестерів, естерів целюлози та для зниження їх здатності електризуватися.
  - Гідролізом целюлози і крохмалю добувають цукри.
  - Деструкцію застосовують для визначення хімічної будови полімерів.

Завдання для самостійного опрацювання

- Добування та використання етерів целюлози.
- Стабілізація полімерів.

ДЯКУЮ ЗА УВАГУ!