

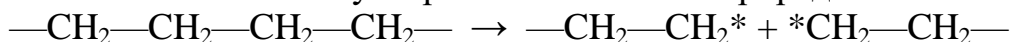
ХІМІЧНІ ПЕРЕТВОРЕННЯ ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНИХ СПОЛУК

Всі реакції хімічних перетворень полімерів можна умовно розділити на два основні типи: реакції, які відбуваються зі зміною молекулярної маси полімеру (зшивання, деструкція, макромолекулярні реакції, прищеплена кополімеризація) та реакції, які відбуваються без зміни молекулярної маси полімеру (полімераналогічні перетворення).

За допомогою хімічних перетворень можливо отримувати нові класи високомолекулярних сполук на основі існуючих полімерів, а деякі полімери, наприклад полівініловий спирт, отримуються виключно реакціями хімічних перетворень.

Реакціями деструкції називають такі реакції, які відбуваються з розривом хімічних зв'язків головного ланцюга макромолекули. Залежно від природи чинника, який викликає деструкцію ланцюга, відрізняють фізичну, хімічну і біологічну деструкцію. На практиці різні типи хімічних реакцій в полімерах відбуваються одночасно, часто прискорюючи одна одну. Фізична деструкція поділяється на термічну, механічну і радіаційну (фото-, рентген-і плазма-опромінення). Хімічна деструкція відбувається під дією різних хімічних чинників: окисна і термоокисна деструкція під дією кисню й озону часто разом з дією тепла; гідроліз (під дією води спільно з лугом або кислотою), алкоголіз (під дією спиртів), ацидоліз (під дією кислот), аміноліз (під дією амінів) тощо.

Часто на практиці ці зовнішні фактори діють разом. Залежно від типу хімічного зв'язку в ланцюзі можливі три механізми деструкції полімеру: радикальний, йонний і йонно-радикальний. За наявності ковалентних зв'язків між атомами головного ланцюга деструкція макромолекули відбувається за радикальним механізмом з утворенням вільних макрорадикалів:



Радикали, які утворилися в результаті деструкції, можуть вступати в різні реакції як між собою, так і з низькомолекулярними речовинами з утворенням кінцевих продуктів лінійної, розгалуженої або просторової будови. При цьому за наявності інших компонентів в системі (кисень, вода, амоніак тощо) хімічний склад продуктів реакції деструкції може значно відрізнятися від початкового. Макрорадикали можуть також ініціювати реакцію деструкції початкових макромолекул. Якщо утворені макрорадикали насичуються низькомолекулярними компонентами системи, то утворені ланцюги мають меншу молекулярну масу. Залежно від тривалості й інтенсивності дії зовнішнього агента можна одержати макрорадикали різного розміру, тобто можливий різний ступінь деструкції полімеру. В ряді випадків деструкція полімеру супроводжується відщепленням молекул мономеру. Цей процес називається деполімеризацією.

Термічна деструкція.

Нагрівання полімерів без дії інших зовнішніх чинників до температури вище критичної, при якій внаслідок інтенсивного теплового руху ланок

макромолекули (енергія цього руху співрозмірна з енергією хімічного зв'язку), відбувається розрив ланцюга – призводить до термічної деструкції полімеру. Ця температура є ознакою термостійкості (термостабільності) полімеру. Реакції термічної деструкції можуть відбуватися як з розпадом головного ланцюга, так і без його розриву. Очевидно, що дуже важливим фактором, який визначає термостабільність полімеру, є величина енергії хімічного зв'язку між атомами в головному ланцюзі.

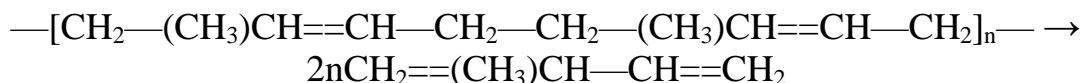
Наприклад, алмаз, який складається тільки з атомів Карбону, в кристалічному стані має дуже високу термічну стабільність; дещо нижча термостабільність графіту і ще нижча термостабільність технічного вуглецю (сажі), які характеризуються наявністю поверхневих функціональних груп і домішок різної природи. Так введення атомів Гідрогену, хімічно зв'язаних з атомами Карбону головного ланцюга (наприклад, в поліолефінах), призводить до стрімкого зниження їх термостійкості у порівнянні з чисто карбоновими матеріалами.

Розрив хімічних зв'язків між атомами Карбону може відбуватися за двома механізмами:

1) внутрішньомолекулярна міграція атомів Карбону з утворенням двох фрагментів ланцюга, один з яких з насиченою кінцевою ланкою, а інший – з ненасиченою. Такі випадкові термічні розриви ланцюга характерні, наприклад, для поліетилену:

—[CH₂—CH₂—CH₂—CH₂—CH₂]_n— → m—CH₂—CH₃ + xCH₂=CH—CH₂—

з розривом не будь-де, а на кінцях макромолекули з утворенням мономеру або продуктів, близьких за молекулярною масою до мономеру (олігомерів). Така деструкція властива для полієнових полімерів, полістирену, поліметилметакрилату. Наприклад, деструкція поліізопрену відбувається за реакцією:



З цими двома типами розриву ланцюгів пов'язаний склад продуктів деструкції насичених полімерів у глибокому вакуумі.

Так, поліметилметакрилат повністю розпадається до мономера, полістирен утворює 65% мономера, поліетилен – приблизно 1%.

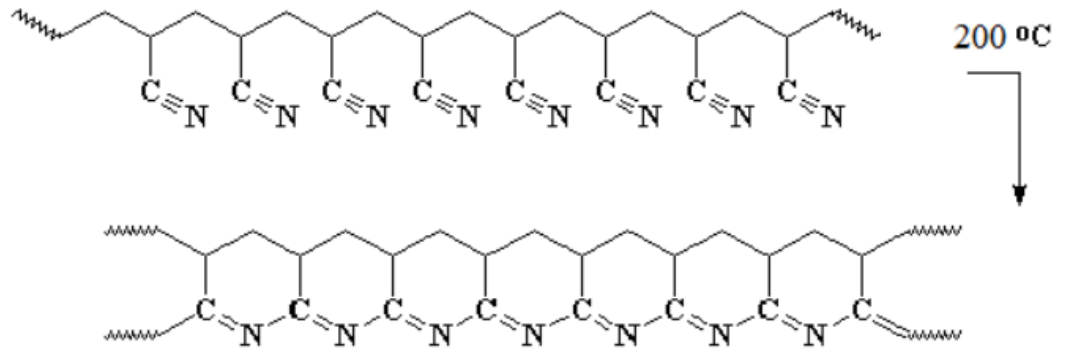
На термічну стабільність карболанцюгових насичених полімерів впливає ступінь розгалуженості, оскільки енергія зв'язку з третинним атомом Карбону менша, ніж між С–С-зв'язками в головному ланцюзі. Тому розгалужені полімери завжди менш термостійкі, ніж лінійні. Ізотактичні полімери більш термостійкі, ніж атактичні.

Великий вплив на термостабільність полімерів мають число і природа замісників. Так, зі збільшенням числа СН₃-груп енергія С–С-зв'язку зменшується і термостабільність полімерів знижується від поліетилену до поліпропілену і поліізобутилену.

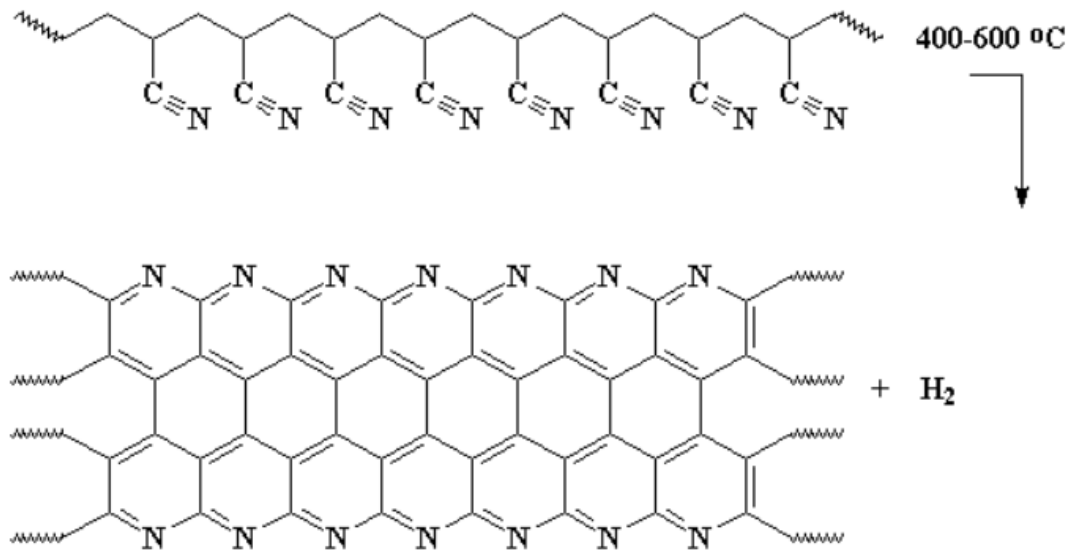
Однак у випадку таких замісників як флор або великих радикалів (фенільних) термостійкість полімерів зростає. За наявності в полімері, особливо в головному ланцюзі, атомів Оксигену швидкість термічної деструкції полімеру різко зростає. Наприклад, оксиди поліетилену і поліпропілену менш термостійкі, ніж поліетилен і поліпропілен.

При нагріванні ряду полімерів не спостерігається розщеплення головного ланцюга, а лише з відщеплення бокових груп з утворенням більш термостійких продуктів. Наприклад, при термодеструкції хлорпохідних вуглеводнів (полівінілхлорид, полівніліденхлорид тощо) відбувається відщеплення HCl, а полімер поступово втрачає розчинність як за рахунок зшивання, та утворення в головному ланцюзі спряжених подвійних зв'язків. Процес відщеплення бокових груп відбувається за радикальним механізмом. За реакцією внутрішньомолекулярного відщеплення бокових груп відбувається термічна деструкція полівінілацетату, яка супроводжується відщепленням ацетатної кислоти з утворенням подвійного зв'язку, який активує сусідню метиленову групу в молекулі полівінілацетат з утворенням системи спряжених подвійних зв'язків.

Зовсім інакше відбувається термічна деструкція нітрильних похідних. Так, при нагріванні поліакрилонітрилу до температури вище 180°C відбувається виділення незначних кількостей амоніаку і синильної кислоти з утворенням забарвленого полімеру і поступовим переходом від жовтого до червоного, коричневого й чорного кольорів і зі зменшенням розчинності полімеру. Це викликано тим, що при підвищених температурах нітрильні групи можуть реагувати між собою внутрішньомолекулярно з утворенням циклів:



або міжмолекулярно з утворенням просторових структур:



Внутрішньомолекулярне утворення циклів не супроводжується втратою розчинності полімеру і на цій реакції ґрунтується одержання ПАН-волокна і тканини з особливо високими міцністю й вогнестійкістю.

Механічна деструкція (механокрекінг) полімерів – реакція розриву ланцюга під впливом механічної дії на полімер в процесах його подрібнення, вальцювання, екструзії, змішування. Деструкція може відбуватися і під впливом ультразвукових коливань високої частоти. При дії механічних полів спостерігається помітне зменшення молекулярної маси полімеру. Механічна деструкція полімеру зумовлена локалізацією механічної енергії на окремих ділянках ланцюга і виникненням внутрішніх напружень, співрозмірних з енергією хімічного зв'язку, в результаті чого він розривається з утворенням активних вільних макрорадикалів, здатних до різноманітних реакцій, в тому числі і до ініціювання полімеризації мономерів. Механо-хімічні перетворення мають істотне значення при переробці і модифікуванні полімерів, а також при їх експлуатації (явище втоми і старіння полімерів). Радіаційна деструкція полімерів.

Процес деструкції під дією УФ-проміння одержала назву фотохімічної деструкції (або при виділенні мономеру – фотолізу). Ступінь фотохімічної деструкції залежить від довжини хвилі (енергії квантів), інтенсивності опромінення, умов досліду і будови досліджуваного полімеру. Велике значення має вивчення деструкції під дією випромінювань високої енергії (рентгенівське випромінювання, α -, β -і γ -випромінювання). При радіаційному опроміненні утворюються як вільні радикали, так і йони (йон-радикали). Тривалість існування йонів надзвичайно мала, тому в різноманітні реакції вступають в основному вільні радикали. Залежно від умов опромінення і будови полімеру продуктами радіаційної деструкції можуть бути полімери лінійної, розгалуженої або просторової будови. Процес радіаційного зшивання поліетилену та інших полімерів дає змогу одержати матеріали з підвищеною термостійкістю, нерозчинні в органічних розчинниках, що має важливе практичне значення, наприклад, при облагороджуванні низьких сортів деревини в меблевій промисловості.

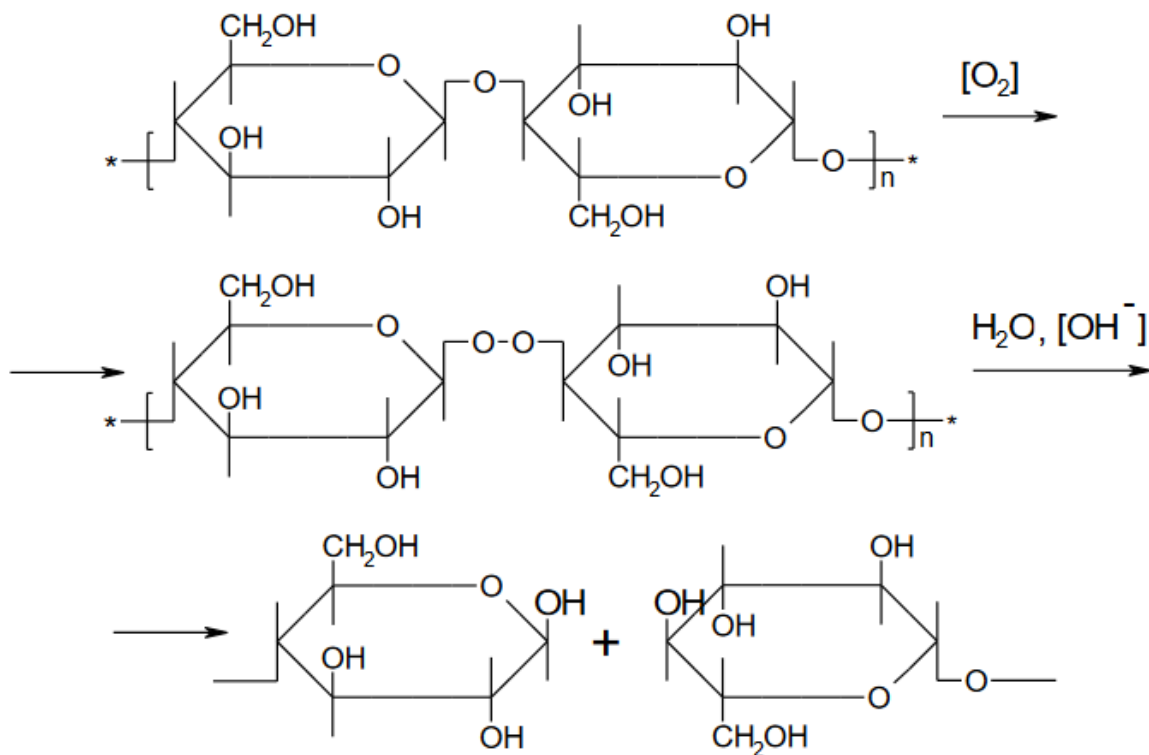
Радіаційно-хімічні перетворення використовують також для одержання прищеплених та блок-кополімерів.

Хімічна деструкція полімерів відбувається під дією різних хімічних агентів, таких як вода, кислоти, луги, аміни, спирти, кисень тощо. Найважливішими видами хімічної деструкції є окиснювальна деструкція і деструкція під дією протонівмісних речовин.

Окиснювальна деструкція полімерів – це деструкція під дією кисню повітря та інших окиснювачів. Стійкість полімерів до окиснення залежить від їх будови, перш за все від наявності в них груп атомів і зв'язків, які легко окиснюються. Процес термоокиснення пов'язаний з утворенням пероксидних і гідропероксидних груп, які легко розпадаються з утворенням вільних радикалів. З карболоанцюгових полімерів найлегше окиснюються ненасичені вуглеводні, наприклад натуральний і бутадієновий каучуки. Причому виявилось, що подвійні зв'язки в основному ланцюзі більш схильні до окиснення, ніж в бокових вінільних групах. Тому окиснювальній деструкції найбільш піддаються полієтилен лінійної будови. Карболоанцюгові насичені полімери більш стійкі до окиснення.

Так, поліетилен, поліізобутилен, полістирол практично не окиснюються киснем повітря при кімнатній температурі. Вони інтенсивніше розпадаються під дією кисню при нагріванні, тобто при термоокисній деструкції. Під дією озону, а також на світлі термоокисна деструкція полімерів відбувається більш інтенсивно. При введенні в полімери атомів хлору, і особливо флуору, їх стійкість до окиснення зростає. Яскравий приклад таких полімерів – політетрафлуоретилен.

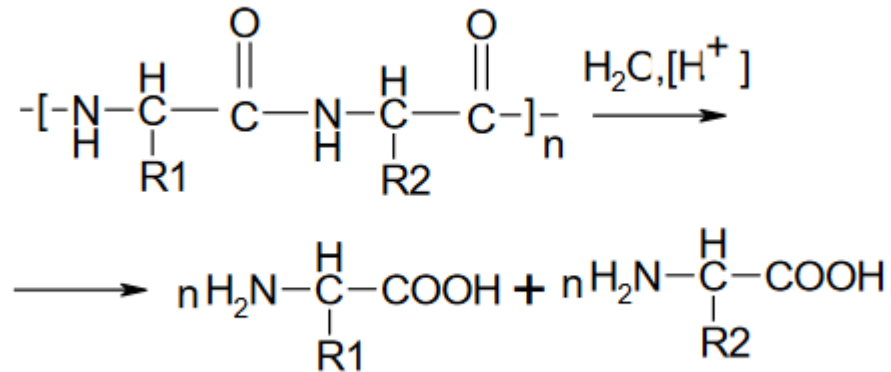
Гетероланцюгові полімери під впливом окиснювачів також деструктують, особливо полімери, які мають ацетальні зв'язки, наприклад целюлоза, яка деструктує навіть під дією кисню повітря, особливо в присутності лугів:



Гідролітична деструкція – це здатність деяких полімерів до гідролізу. Ця деструкція відбувається під дією води і водних розчинів кислот, лугів, солей, спиртів, фенолів, аміаку та супроводжується приєднанням молекул води за місцем розриву хімічного зв'язку. З гетероланцюгових полімерів найменш стійкими до гідролізу є полімери, які містять ацетальні, амідні, етерні та естерні зв'язки. За схильністю до гідролізу ці зв'язки розташовуються в ряд:

ацетальні > амідні > естерні > етерні

Отже, найбільшою мірою гідролізу піддаються целюлоза і її похідні (ацетальний зв'язок), особливо під впливом водних розчинів лугів, і білки (амідний зв'язок). Найактивнішими гідролізуючими агентами є сульфатна, хлоридна, фторидна кислоти, які здатні омилювати целюлозу до глюкози. При дії на поліаміди концентрованих розчинів сульфатної, хлоридної або форміатної кислот відбувається гідроліз амідного зв'язку з утворенням вихідних амінокислот:

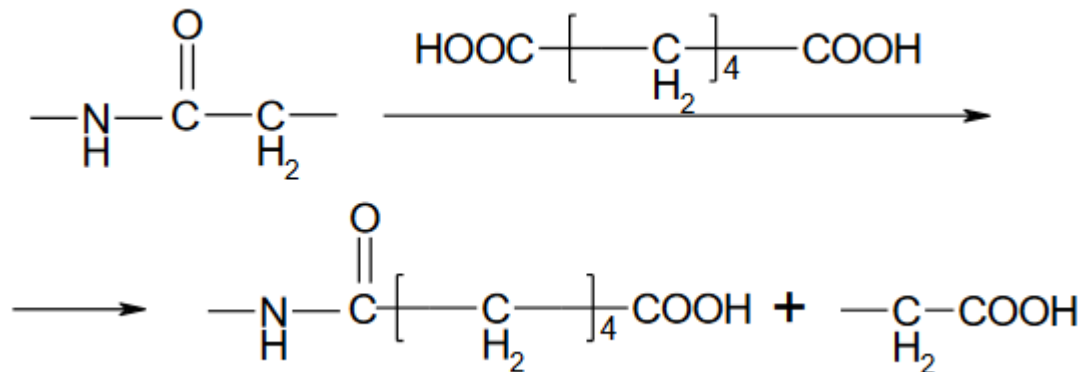


Елементоорганічні і кремнієорганічні полімери також піддаються гідролізу. Встановлено, що під дією концентрованої HCl стійкість груп знижується в такому порядку:



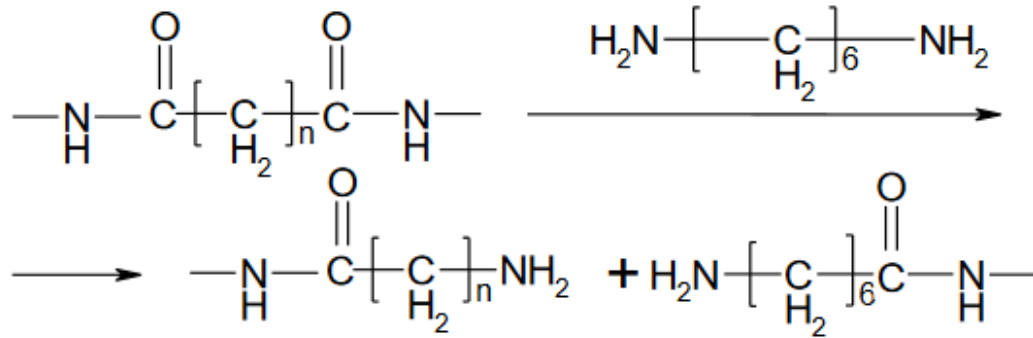
Ацидоліз і аміноліз.

Ацидоліз – це деструкція під дією карбонових кислот, яка відбувається з утворенням більш низькомолекулярних продуктів:



Ступінь ацидолізу прямо пропорційна кількості взятої для реакції дикарбонової кислоти.

Аміноліз – це деструкція, яка відбувається під дією амінів. Прикладом може бути взаємодія поліамідів при нагріванні з гексаметилендіаміном:



У реакціях амінолізу ступінь деструкції полімеру прямо пропорційний кількості взятого для реакції діаміну.

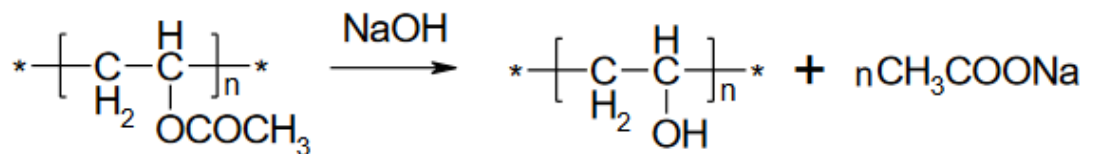
Біологічна деструкція полімерів – це реакції, які відбуваються під дією ферментних систем, мікроорганізмів та продуктів їх метаболізму. Полімери, особливо природного походження, є субстратом для життєдіяльності мікроорганізмів. За рахунок деструкції хімічних зв'язків до більш низькомолекулярних продуктів мікроорганізми беруть енергію для життєдіяльності. Найбільш схильні до біодеструкції гідрофільні і високо гідрофільні полімери.

Реакції функціональних груп.

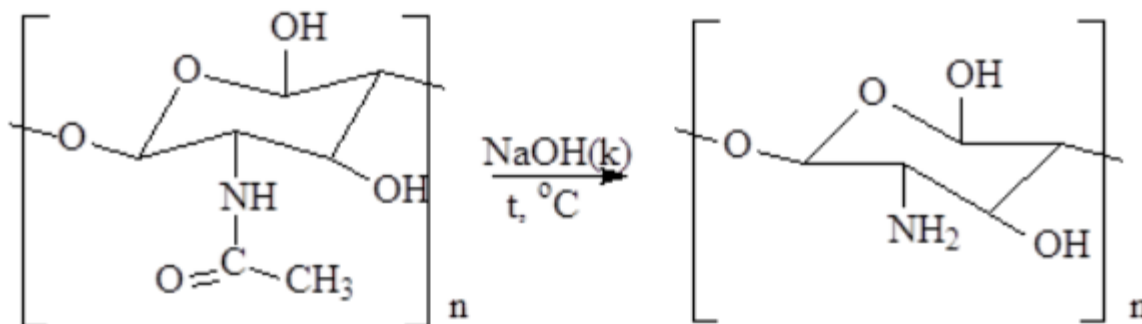
Ряд полімерів не може бути синтезований прямим шляхом, тобто полімеризацією або поліконденсацією. Тому особливого значення набувають синтези полімерів з інших високомолекулярних сполук, які містять функціональні групи. Умовою для такого синтезу повинно бути запобігання деструкції головного ланцюга макромолекул початкового полімеру. Тоді в результаті хімічних реакцій відбувається зміна хімічного складу полімеру без суттєвого зменшення ступеня полімеризації. Такі реакції називаються полімераналогічними перетвореннями.

На цих хімічних реакціях ґрунтуються промислові способи одержання багатьох полімерів, наприклад, естерів целюлози (ацетатів, нітратів). При цьому ОН-групи целюлози заміщуються на $-\text{OCOCH}_3$ і $-\text{ONO}_2$ -групи відповідно.

Типовим прикладом синтезу полімерів полімераналогічними перетвореннями є отримання полівінілового спирту. Адже, відомо, що вінілового спирту у вільному стані не існує і полівініловий спирт одержують з уже готового полівінілацетату кислотним або лужним його омиленням:



Прикладом полімеру, який отримують хімічним модифікуванням природного полімеру є хітозан – поліаміносахарид, який одержують діацетилюванням хітину:



Таким чином, полімераналогічні перетворення дають можливість створити нові класи полімерів і в широкому діапазоні змінювати їх властивості та галузі використання.

При проведенні реакцій полімераналогічних перетворень не варто використовувати високі температури, концентровані луги та кислоти, а також окисники, щоб запобігти побічним реакціям. Реакції внутрішньомолекулярних перегрупувань в макромолекулах.

До таких реакцій належать реакції дехлорування хлорвінілових полімерів які призводять до утворення полівініленів, реакції внутрішньомолекулярної циклізації поліакрилонітрилу та інші реакції, які відбуваються за рахунок перегрупувань всередині самого ланцюга полімеру.

Реакції зшивання полімерів: вулканізація каучуків і отвердіння термопластів.

Реакціями зшивання називаються реакції утворення поперечних хімічних зв'язків між макромолекулами, які призводять до утворення полімерів просторової будови. При синтезі полімерів зшивання ланцюгів є в більшості випадків небажаним процесом, оскільки при цьому утворюються нерозчинні і неплавкі продукти, видобування яких з реактора дуже ускладнене. У процесах переробки полімерів у готові вироби часто спеціально проводять реакції зшивання, які в гумовій промисловості називаються вулканізацією, в промисловості пластичних мас – отвердінням.

При невеликій кількості поперечних зв'язків одержують м'які еластичні продукти; збільшенням числа місткових зв'язків жорсткість полімерного матеріалу зростає аж до утворення цілком твердих матеріалів. Поперечні хімічні зв'язки в полімерах можуть утворюватися безпосередньо між атомами вуглецю сусідніх макромолекул без додавання будь-яких речовин або при допомозі різних хімічних речовин, які спеціально введені в систему. Такі речовини називаються вулканізуючими агентами або отверджувачами. Полімери, які утворюють

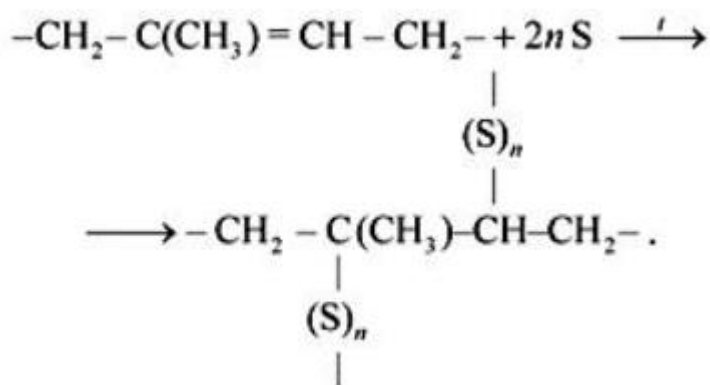
просторові сітки, прийнято називати термореактивними або термоотверджуваними.

Полімери, які при нагріванні не утворюють поперечних хімічних зв'язків і які при певній температурі розм'якшуються і переходять з твердого у в'язкоплинний (або пластичний) стан, називають термоплавкими або термопластичними полімерами (термопластами).

Вулканізація каучуків.

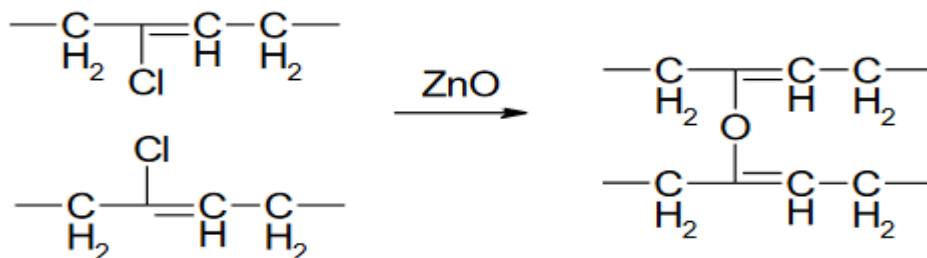
Відомі природні і синтетичні каучуки не є термореактивними полімерами, а тому для надання їм просторової структури використовують їх взаємодію зі спеціальними агентами вулканізації (зазвичай сіркою).

При взаємодії сірки з двома молекулами каучуку відбувається приєднання сірки за місцем розкриття подвійних зв'язків з утворенням так званого сірчаного містка:

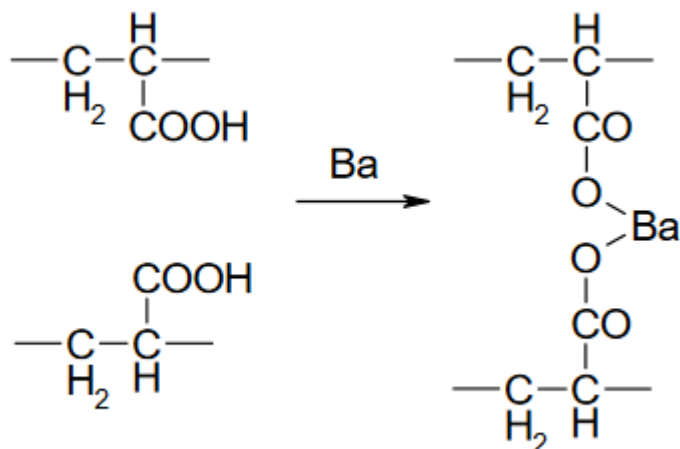


Як вулканізуючі агенти використовують також селен, телур, кисень. На практиці для вулканізації натурального і синтетичного ізопренового, бутадієнового, бутадієн-стирольного, бутадієн-нітрільних каучуків, бутилкаучуку використовується сірка. При невеликому вмісті сірки (2-3%) можна отримати м'які еластичні гуми, при вмісті сірки 32% утворюється твердий продукт – ебоніт.

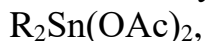
Реакції зшивання можуть відбуватися і без розкриття подвійного зв'язку (реакції заміщення). Прикладом такої реакції може бути вулканізація поліхлорпрену цинк оксидом:



Таким чином, при вулканізації поліхлорпрену ненасиченість полімеру не змінюється. Вулканізація карбокислатних каучуків оксидами металів або металами відбувається за рахунок утворення сольових містків:



Кремнієорганічні каучуки, які є насиченими, сіркою не вулканізуються. Ці каучуки зшиваються трьома способами: пероксидом бензоїлу, радіаційне зшивання, зшивання при звичайних температурах за допомогою тетраетоксисилану і оловоорганічних сполук загальної формули



де R – етильний чи бутильний замісник, Ac – ацетил, каприл-або стерильний замісник.

Отвердження термопластів.

На практиці отверджують продукти поліконденсації або полімеризації лінійної будови і невисокої молекулярної маси (епоксидні, фенол-формальдегідні, меламіно-формальдегідні, сечовинно-формальдегідні, поліефірні смоли). Такі продукти при підвищених температурах є рідинами, які при охолодженні переходять у крихкий твердий матеріал. Одержаний матеріал подрібнюють і завантажують у форму. При нагріванні цього порошку з додаванням отверджувачів і часто з одночасним пресуванням зшивають з утворенням неплавких і нерозчинних продуктів. Так, фенол-формальдегідні або епоксидні смоли з додаванням отверджувачів при нагріванні легко переходять спочатку в еластичні продукти з рідкою просторовою сіткою, які при подальшому нагріванні перетворюються у тверді продукти з густою просторовою сіткою. Для одержання зшитих полімерів часто використовують процес радикальної кополімеризації вінільних мономерів (наприклад, стирену) з невеликою добавкою (2-8%) біфункціонального ненасиченого мономеру (наприклад, дивінілбензолу). Такими методами одержують пористі полімерні сорбенти (полісорби) і йонообмінні смоли.

Синтез прищеплених кополімерів є одним з перспективних методів створення нових полімерних матеріалів з цінними та специфічними властивостями. Властивості утвореного кополімеру можна варіювати залежно від складу прищепленого кополімеру, довжини та кількості прищеплених ланцюгів.

Контрольні запитання

1. Що спільного і відмінного в реакціях полімераналогічних та внутрішньомолекулярних перетворень? Наведіть приклади реакцій кожного типу.

2. Які ви знаєте реакції, що призводять до збільшення або зменшення молекулярної маси полімерів?

3. В чому різниця між деструкцією та деполімеризацією? Як впливає структура полімеру на механізм реакції?

4. Що таке процес вулканізації? Які полімери здатні до вулканізації? Назвіть основні агенти вулканізації. Напишіть схему реакції зшивання поліізопрену з використанням сірки.

5. Поясніть, чому швидкість гідролізу поліметилакрилату більша, ніж поліфенілметилакрилату. Напишіть відповідні схеми реакцій.

6. Чому епоксидні смоли використовуються в клейових композиціях?

7. Який тип деструкції поліестерів відбувається при дії на полімер карбонових кислот: а) гідроліз; б) алкоголіз; в) ацидоліз; г) амоноліз? Наведіть приклад такої реакції.

8. Який механізм процесу термоокиснювальної деструкції? Які сполуки при цьому утворюються? Наведіть основні методи захисту полімерів від термоокиснювальної деструкції.