

КУРТА С.А. ХІМІЯ ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНИХ СПЛУК

Лекція №11

Тема 11. Хімічні реакції полімерів. Полімераналогічні перетворення.

Мета: представити сучасні хімічні реакції високомолекулярних органічних та неорганічних речовин, полімер аналогічні перетворення основних класів високомолекулярних сполук їх використання, як найважливіших представників в галузях науки і техніки, і в побуті;

План:

- Полімераналогічні перетворення.
- Хімічні реакції полімерів.
- Затвердження ненасичених складних полієфірів.
- Вулканізація сіркою.
- Зшивання поліолефінів і полісилоксанів.
- Привиті полімери.

Зміст лекції

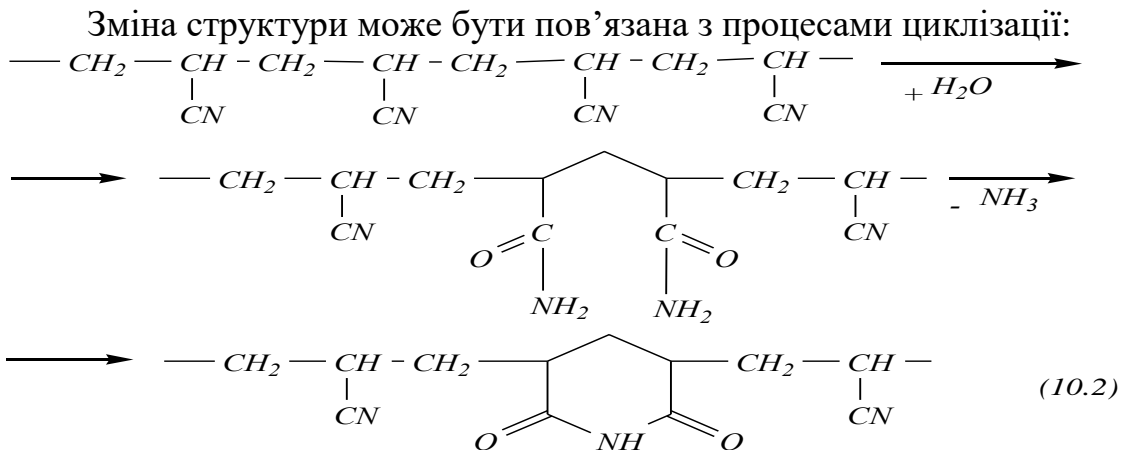
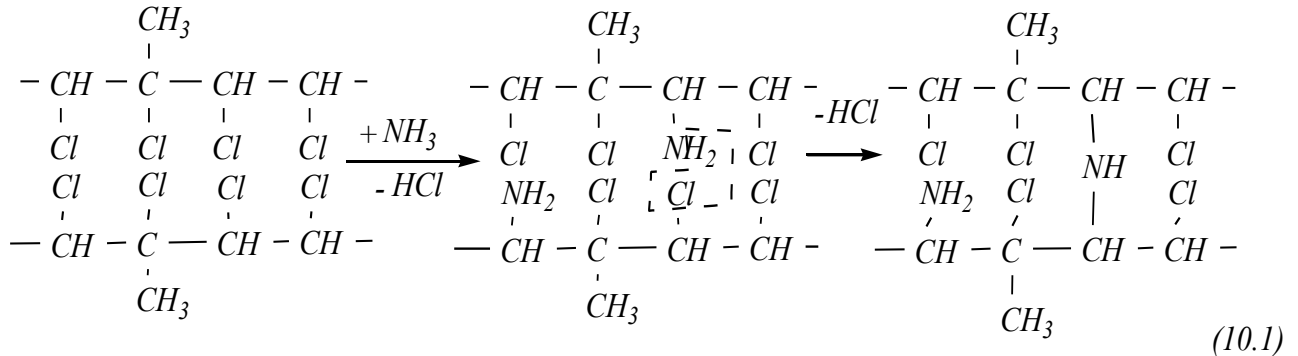
РОЗДІЛ 11. ХІМІЧНІ ПЕРЕТВОРЕННЯ ПОЛІМЕРІВ

Задовго до виникнення хімії ВМС як науки велике практичне значення мали процеси хімічної переробки полімерів, особливо природних (целюлоза, білки, каучук). Після того, як на початку 30-х рр. ХХ ст. були розроблені методи синтезу полімерів, дослідники почали вивчати хімічні перетворення штучних ВМС. На першому етапі ставилось за мету тільки вивчення будови за допомогою хімічних реакцій. На другому етапі продукти хімічної переробки полімерів набули самостійного значення для виробництва пластмас, лаків, синтетичних волокон та ін. Сюди, зокрема, належать хлорування ПВХ і каучуку, гідроліз ПВА до ПВС, сульфування, нітрування співполімерів стиролу у виробництві іонітів.[20]

Шляхом хімічного перетворення можна ввести в макромолекулу полімеру фтор, аміни, нітрильні, оксидні та інші групи, регулювати довжину й форму полімерної молекули, одержувати блок-співполімери, привиті співполімери, зшивати лінійні макромолекули в тривимірні. Деякі мономерні з функціональними групами важко полімеризуються, нерідко синтез їх складніший, ніж введення цих самих груп у готовий полімер. Такі полімери, як ПВС, узагалі не можна приготувати з відповідного мономера у зв'язку з його нестабільністю.

Хоча немає принципової різниці між хімічними перетвореннями ВМС і НМС, усе-таки реакції ВМС своєрідні, що пов'язано з великими розмірами макромолекули та її поліфункціональністю. Велике значення для реакцій ВМС має спосіб чергування функціональних груп, форма макромолекули, її гнучкість, неоднакова доступність реагента до всіх функціональних груп. Хімічні перетворення, у результаті яких не відбувається зміни ступеня полімеризації або структури основного ланцюга, називаються полімераналогічними, а продукти, що при цьому утворюються, – полімераналогами. До таких перетворень належать реакції атомів або функціональних груп полімеру з НМС (хлорування, нітрування, ацетилювання і т.д.)

Інший тип реакцій полімерів пов'язаний зі зміною структури й ступеня полімеризації. До перетворень цього типу належать різні типи деструкції; утворення полімеру сітчастої будови з лінійних, одержання блок-співполімерів і привитих співполімерів. Такий поділ має дещо умовний характер тому, що полімераналогічні перетворення нерідко супроводжуються зміною структури полімеру. Наприклад, у результаті обробки хлорованого поліізопрену аміаком у розчині має місце в основному заміщення хлору аміногрупою. Зі зростанням температури, тиску й концентрації зростає ймовірність зіткнення макромолекул, що призводить до їх розгалуження і зшивання:



Особливості реакцій хімічних перетворень:

У результаті будь-яких хімічних перетворень полімерів унаслідок легкості протікання окиснювальної і термічної деструкції макромолекул утворюються нові функціональні групи й змінюється структура окремих ланок ланцюга. Інтенсивність окиснювальної деструкції зростає, якщо реакція проводиться в розчині з перемішуванням, тому при цьому полегшується доступ O_2 до макромолекул. У зв'язку з цим хімічні перетворення полімерів бажано проводити протягом короткого часу в атмосфері інертного газу, за якомога нижчих температур.

Інша особливість хімічних перетворень полімерів пов'язана з малою рухливістю громіздких макромолекул. Уже 2–3% розчини настільки в'язкі, що переміщення макромолекул обмежене. Збільшення температури збільшує рухливість макромолекул, однак одночасно посилює деструкцію. Суттєве значення має взаємне розміщення реакційноздатних функціональних груп. У нерегулярних полімерів це розташування може бути досить хаотичним, тобто на одних ділянках макромолекули функціональних груп буде більше, на інших – менше. Залежно від взаємного розташування різко змінюється їх здатність вступати в різні реакції.

Наприклад, в разі близько розміщених функціональних груп можлива велика кількість побічних реакцій, що протікають паралельно з основною (циклізація, утворення містків, кратних зв'язків тощо).

У результаті хімічного перетворення утворюються ВМС, що відрізняються не тільки кількістю прореагованих функціональних груп, але й розташуванням цих груп, що призводить до появи величезної кількості ізомерів. Малоімовірно, що в реакцію вступають усі функціональні групи, бо одні з них є в кращих умовах, а інші – у гірших. Той факт, що швидкість хімічних реакцій перетворень полімерів, повнота реакції й однорідність одержуваних продуктів значною мірою залежать від фізичного стану полімеру, дає підставу стверджувати, що дифузія відіграє важливу роль у хімічній переробці полімерів. На користь цього говорить наявність зворотно пропорційної залежності між швидкістю іонообміну й величиною зерен катіоніту і порівняно невелике прискорення реакції в разі нагрівання. У той час, як константа швидкості хімічної реакції зростає на 10 % за збільшення температури на 1 °С, коефіцієнт дифузії збільшується всього на 1–3 %. Для реакцій ненабухаючих твердих полімерів велике значення має ступінь їх подрібнення, пористість. Для кристалічних полімерів, порівняно з аморфними, дифузія є більш затрудненою.

11.1. Полімераналогічні перетворення

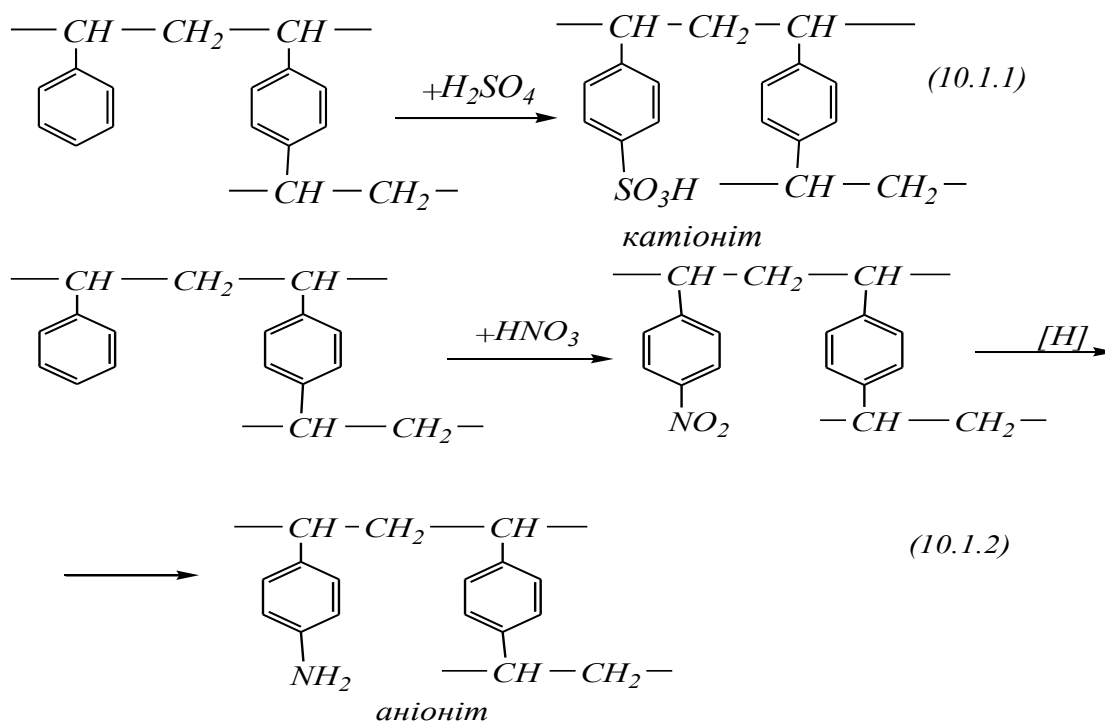
Найбільш детально вивчені полімераналогічні перетворення целюлози. Вивчення швидкості заміщення водню гідроксильних груп целюлози на дейтерій показало, що значна частина цих груп не реагує навіть у разі значного збільшення часу реакції. Сповільнення або зупинка реакції заміщення після того, як прореагувала тільки частина ланок, пояснюється тим, що:

Швидкість дифузії реагента в окремих ділянках волокна різна – деколи реагент зовсім не проникає в найбільш орієнтовані поляризовані області, в яких ОН-групи з'єднані водневими зв'язками. Реакційна здатність первинних і вторинних гідроксильних груп різна, нерідко реакція зупиняється після того, як прореагували найбільш активні групи. [20]

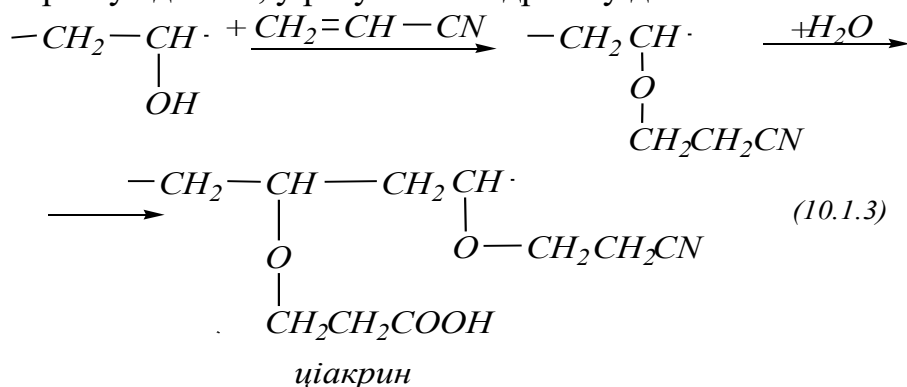
Під час етерифікації целюлози швидкість реакції більша від швидкості дифузії. Для покращення однорідності продуктів реакції необхідно зменшити різницю у швидкостях дифузії й самої реакції, тому намагаються прискорити дифузію або сповільнити хімічні перетворення. Другий спосіб може бути частково здійснений за рахунок використання різної температурної залежності швидкості реакції й дифузії, однак зручніший і легкодоступний – перший.

Для збільшення швидкості дифузії збільшують концентрацію етерифікуючого агента в реакційній суміші (швидкість дифузії пропорційна різниці концентрацій у двох фазах) або піддають целюлозу попередньому набуханню з метою ослаблення міжмолекулярної взаємодії. У гомогенному середовищі, коли швидкість дифузії перестає бути лімітуючим фактором, одержують більш однорідні за хімічним складом ефіри, але має значення різна реакційна здатність первинних і вторинних гідроксильних груп.

Велике практичне значення мають полімераналогічні перетворення ряду синтетичних полімерів. Наприклад, велике практичне значення мають полімераналогічні перетворення співполімерів стиролу і дивінілбензолу з метою одержання іонітів:



Ціаноетилкові ефіри полівінілового спирту мають підвищену водостійкість, хорошу адгезію, у результаті гідролізу дають кислоти:



11.2. Хімічні реакції полімерів

У попередніх розділах були розглянуті полімеризаційні й поліконденсаційні методи синтезу полімерів. Крім них, для одержання нових полімерів використовується метод хімічної модифікації відомих полімерів, що включає такі реакції, як одержання складних і простих ефірів целюлози, гідроліз полівінілацетату, хлорування поліетилену, а також зшивання ненасичених складних поліефірів, 1,4-полідієнів-1,3 і полісилоксанів. Розглядові таких реакцій присвячений цей розділ, причому основна увага буде приділена реакціям, що знайшли практичне застосування. Не будуть обговорюватися різні реакції деструкції (хімічні, термічні, фотолітичні, радіаційні), що мають велике, але самостійне значення в хімії полімерів.

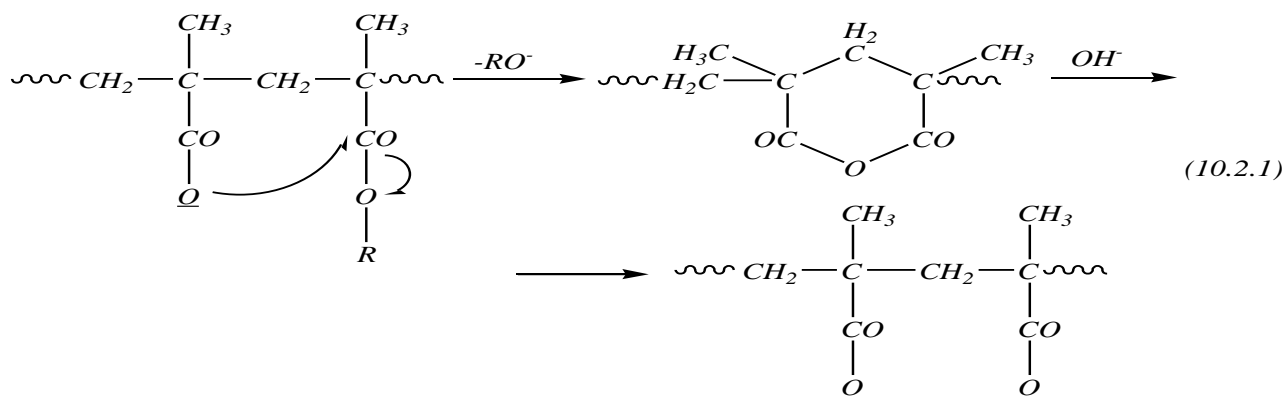
Полімери вступають у ті самі реакції, що й їхні низькомолекулярні гомологи. Ацетилювання гідроксильних груп целюлози протікає практично так само, як і ацетилювання етилового спирту; хлорування поліетилену підкоряється тим же закономірностям, що й хлорування гексану. Звичайно вважають, що реакційна здатність функціональних груп у полімері і низькомолекулярній сполуці однакова. Це вже знайома нам концепція незалежності реакційної здатності функціональних

груп від розміру молекули, на якій заснований аналіз кінетики поліконденсації. Однак, можна навести багато прикладів реакцій, у яких швидкість і максимальний ступінь перетворення для функціональних груп полімерів істотно відрізняються від таких для відповідних гомологів низької молекулярної маси. Як правило, у реакціях полімерів швидкість і ступінь перетворення нижчі, хоча відомі й зворотні явища.

Залежність реакційної здатності функціональної групи від розміру молекули визначають певні фактори. [20] . Кристалічність. Під час проведення реакції в умовах, що сприяють збереженню кристалічної фази в полімері, реакційноздатні функціональні групи тільки аморфної частини полімеру. Функціональні групи в кристалічній фазі, як правило, недоступні хімічним реагентам, і реакція лімітується аморфними областями. Полімер і його низькомолекулярний гомолог реагують однаково за визначених температур у розчині відповідних розчинників.

Зміна розчинності. Аномальна поведінка іноді спостерігається в реакції з полімером у гомогенних умовах, що супроводжується зміною системи. У результаті реакції може виходити полімер, уже нерозчинний у реакційному середовищі або утворюючий дуже в'язку систему. У такому разі ступінь перетворення досягає деякої максимальної, граничної величини, причому з ростом ступеня завершеності реакції швидкість її може навіть зменшуватися. Деколи спостерігалось й підвищення швидкості реакції під час зменшення розчинності полімеру в ході процесу, що викликано специфічними особливостями визначених реакцій.

Ізоляція функціональних груп. Коли для реакції на полімері необхідна участь двох сусідніх функціональних груп, існує максимально можливий ступінь завершеності реакції, що визначається кількістю ізольованих одиничних функціональних груп між парами реагуючих груп. Цей ефект був уже розглянутий на прикладі таких реакцій, як дегідрохлорування полівінілхлориду й окиснення полівінілового спирту періодатами. Для нерівноважних реакцій розрахований максимальний ступінь перетворення складає 86,5 %, що добре погоджується з експериментально знайденими значеннями для багатьох систем. Для рівноважних реакцій ця величина стає вище, але час реакції, необхідний для її повного завершення, часто практично недосяжний. Ефект сусідньої групи. На реакційну здатність функціональної групи може впливати сусідня з нею функціональна група. Деколи функціональна група, що прореагувала, змінює реакційну здатність сусідньої вільної функціональної групи. Такі ефекти зумовлені стеричними і/або електростатичними взаємодіями між сусідніми групами й можуть призводити як до уповільнення, так і до прискорення реакції. Так, у разі омилення ряду гомо- й співполіметакрилатів незабаром після початку реакції спостерігається автокаталітичний ефект. Слідом за первісним утворенням карбоксилатних аніонів гідроліз складних ефірних груп іде не в результаті атаки гідроксильної групи, а під дією сусідніх карбоксилатних аніонів. Реакція іде через проміжне утворення циклічного ангідриду.



Підвищення швидкості реакції під впливом сусідньої групи, відоме за назвою анхімерне прискорення, виявляється, головним чином, тоді, коли можливе проміжне замикання 5- і 6-членних циклів. Такий ефект має місце й у низькомолекулярних біфункціональних сполуках, наприклад складних ефірах бурштинової кислоти. Відомі також негативні ефекти сусідньої групи. Знижені швидкості реакції й менш ніж 100% ступінь перетворення спостерігаються деколи внаслідок електростатичного відштовхування між хімічним агентом і реагуючою функціональною групою, коли вони мають однаковий заряд. Гідроліз поліметакриламиду в сильноосновних розчинах протікає не більше ніж на 70% унаслідок відштовхування гідроксильного іона карбоксилатним аніоном, коли метакриламідні фрагменти оточені гідролізованими групами.

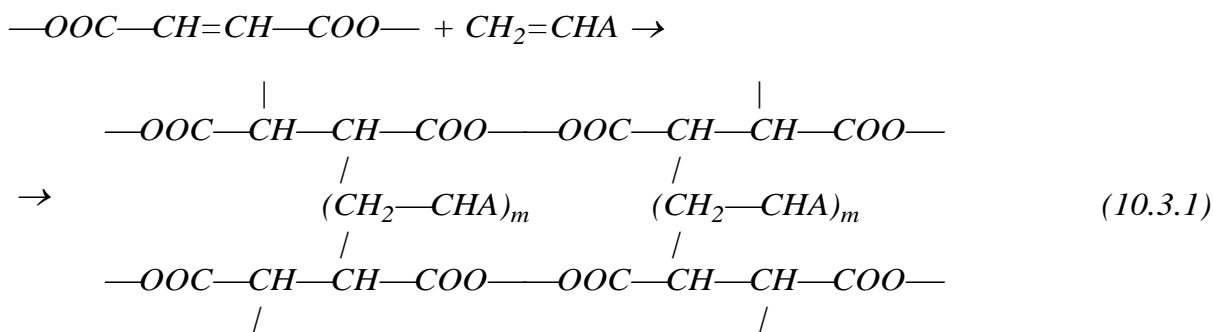
Вплив сусідньої групи визначається не тільки природою функціональної групи й типом реакції, але й стереохімією сусідньої групи. Так, ізотактичний поліметилметакрилат гідролізується швидше синдіотактичного або атактичного полімеру. В ізотактичному полімері сусідні функціональні групи розташовані найбільш сприятливо з погляду їхньої взаємодії утворення проміжного циклічного ангідриду.

Конформація макромолекул. Реакційна здатність функціональної групи залежить також від конформації полімерних ланцюгів. Від того, яка форма полімерного ланцюга (клубок або спіраль) і наскільки щільний або пухкий клубок, може залежати можливість атаки функціональної групи хімічним реагентом. Реалізація тих або інших конформацій залежить від стереохімії полімерних ланцюгів і природи розчинника, що застосовується в реакції.

Зшивання. Деякі реакції зшивання, наприклад ствердіння продуктів взаємодії діолів і епоксидів, уже були описані. У цьому розділі буде розглянуто ствердіння ненасичених складних поліефірів, зшивання 1,4-полідієнів-1,3, поліолефінів і полісилоксанів. Вивчення кінетики подібних процесів часто досить утруднене через нерозчинність кінцевого тривимірного продукту. Часто такі процеси йдуть зі зниженням швидкості в часі й з не дуже високим виходом.

11.3 Затвердження ненасичених складних поліефірів співполімеризацією

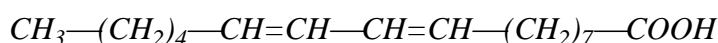
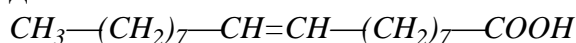
За своїми закономірностями ствердіння ненасичених складних поліефірів має багато загального зі зшиванням інших форполімерів. Низькомолекулярним полімером заповнюють потрібну форму й перетворюють його у тривимірну тверду речовину зшиванням. Ствердіння ненасичених складних поліефірів досягають співполімеризацією їх за подвійними зв'язками з такими ненасиченими мономерами, як стирол, метилметакрилат, вінілтолуол або діаліфталат.



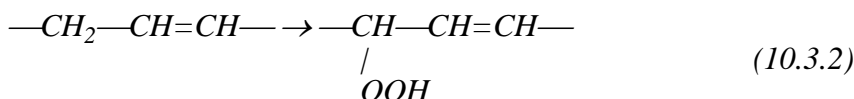
Механічні властивості зшитого полімеру залежать від кількості й довжини поперечних зв'язків. Останні, у свою чергу, визначаються природою мономера або, точніше, особливостями співполімеризації полієфіру й мономера. Високо щільні полімери виходять у разі використання як співмономера алільних з'єднань, що після полімеризації дають короткі поперечні зв'язки.

Цікаво порівняти результати ствердіння полімалеатів і поліфумаратів. Наведені відносні реакційні здатності свідчать про те, що подвійний зв'язок малеїнових фрагментів менш схильний до співполімеризації, ніж подвійний зв'язок фумаратів. З цих позицій ствердіння полімалеатів співполімеризації з неграничними мономерами повинне було б бути малоефективним. Однак оскільки під час утворення полієфіру має місце ізомеризація до глибоких ступенів перетворення (~90%) залишків малеїнової кислоти у фумарову, то ствердіння йде досить легко.

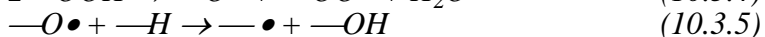
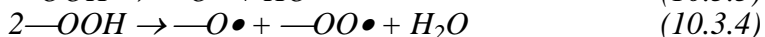
Зшивання киснем. Ненасичені складні полієфіри, що містять неграничні зв'язки в залишках жирної кислоти, наприклад олеїнової або лінолевої, називаються “алкідами”.



Алкіди твердіють окиснюванням киснем повітря. Процес називається висиханням. Просочувальні склади й інші поверхневі покриття, засновані на жирних кислотах або їх гліцератах, зшиваються аналогічним шляхом. Зшивання йде по-різному залежно від того, ізольовані (як в олеїновій кислоті) чи сполучені (як у лінолевої кислоті) подвійні зв'язки містять алкіди. Зшивання по ізольованих подвійних зв'язках іде через проміжне утворення алільного гідро перекису



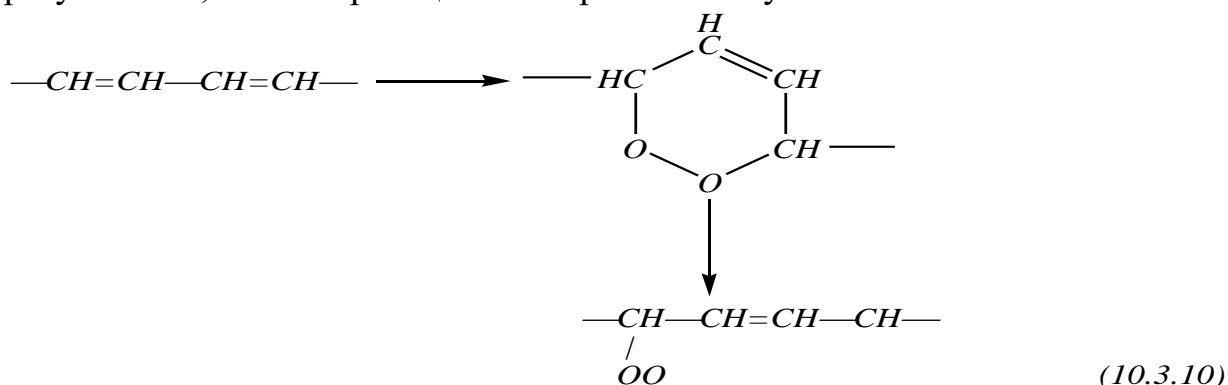
з подальшим розкладанням за схемою:



де —OON і —H – окиснені й неокиснені форми макромолекул. Для підвищення швидкості ствердіння реакцію проводять у присутності каталізаторів – іонів металів (кобальту, марганцю, заліза, олова, цинку), що вводяться до складу солей

карбонових кислот. Іони металів прискорюють розкладання гідроперекисів аналогічно тому, як це відбувається в окисно-відновних системах. Іони можуть також каталізувати утворення гідроперекисів. Відносні кількості вуглець-вуглецевих, простих ефірних і перекисних зшивань залежать від умов ствердіння.

Зшивання сполучених систем звичайно йде через проміжне утворення й розкладання циклічних перекисів на радикали, що дає ініціююче зшивання в результаті 1,4-полімеризації полімерних молекул.



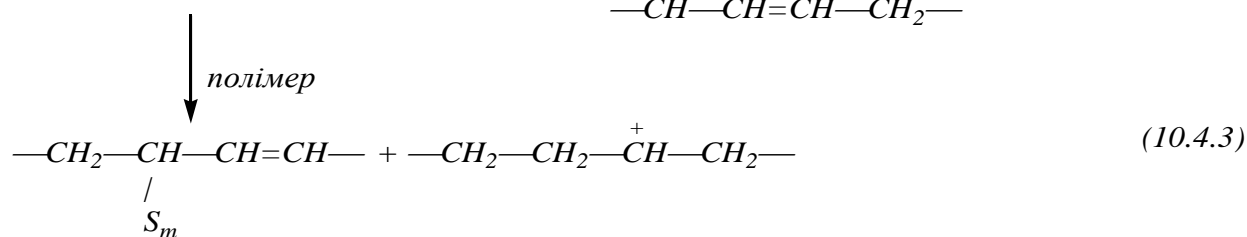
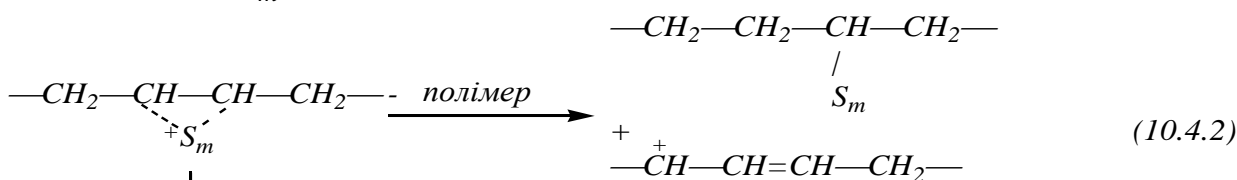
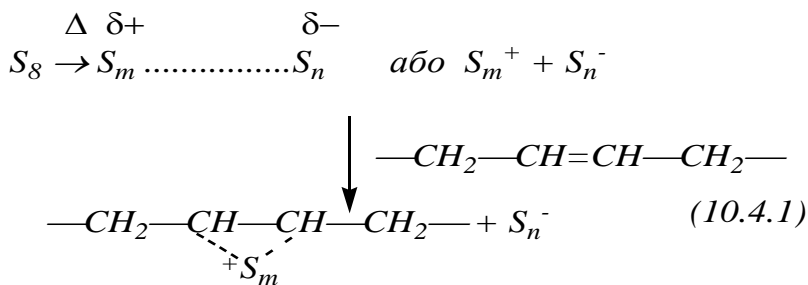
Зшивання еластомерів на основі дієнів-1,3, 1,4-полімери ізопрену, бутадієну й хлоропрену і ряд їх співполімерів (бутадієн-акрилонітрильний, бутадієн-стирольний, ізопренізобутиленовий) складають велику групу полімерів, які використовують як еластомери. Зшивання є повністю обов'язковою вимогою для одержання еластомерів, що володіють швидким і повним відновленням розмірів після зняття напруги. У технології еластомерів процес зшивання називається вулканізацією. Вулканізацію таких гомополімерів дієнів-1,3 та їх співполімерів здійснюють за допомогою сірки, перекисів або іонізуючого опромінення. У промисловості для вулканізації таких полімерів застосовують практично тільки сірку.

11.4. Вулканізація сіркою

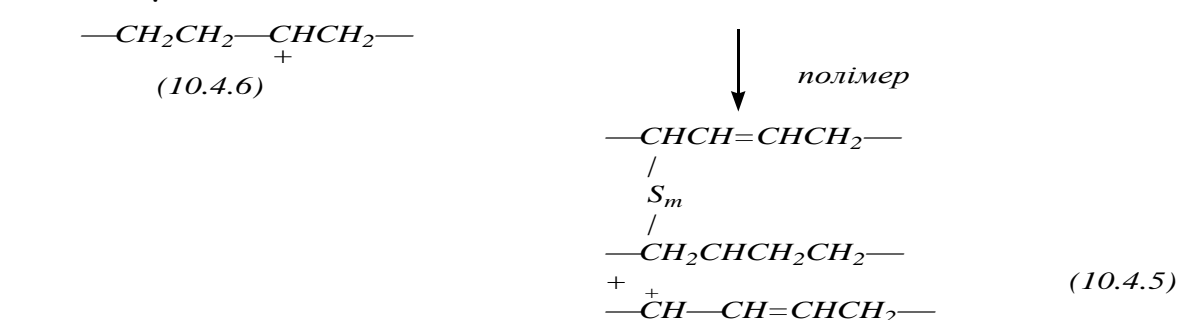
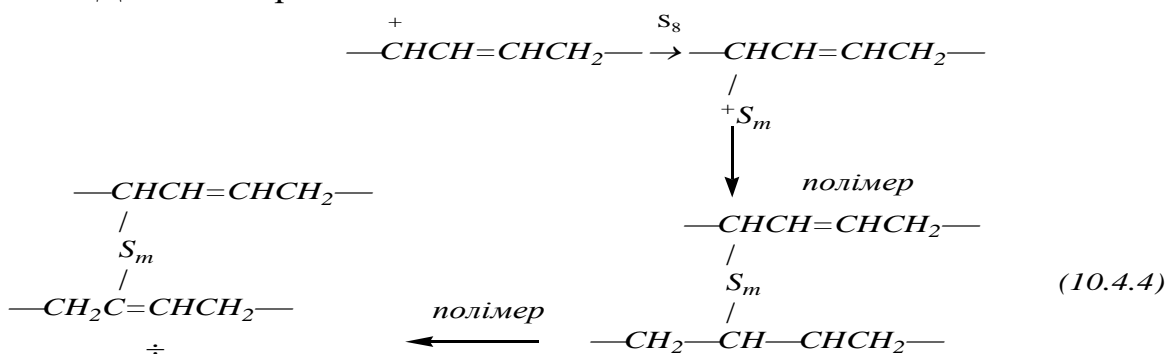
Хоча з часу відкриття Гудьєром 1839 року вулканізації каучуку сіркою пройшло вже більше ста років, механізм цієї реакції до кінця не зрозумілий. Раніше для неї пропонували вільнорадикальний механізм, але є експериментальні докази іонного шляху. Інгібітори радикальної дії не впливають на вулканізацію сіркою, у результаті дослідження зшитих систем методом електронного парамагнітного резонансу вільні радикали в них не виявлені. Разом із тим вулканізація сіркою прискорюється органічними кислотами, а також високополярними розчинниками. Іонний процес зшивання можна описати ланцюговою реакцією, що включає первісне утворення сульфонієвого іона у разі взаємодії полімеру з поляризованою сіркою або її іонною парою:

Сульфонієвий іон реагує з полімером із гідридним відщепленням (рівн. 10.4.2) або переносом протона (рівн. 10.4.3).

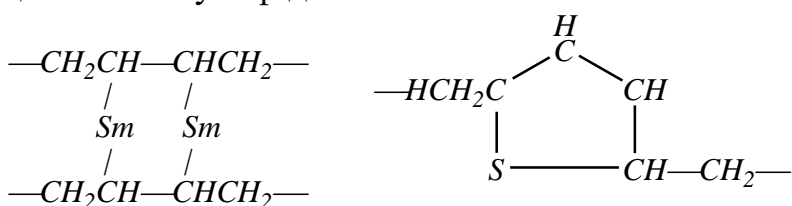
Полімерні катіони піддаються зшиванню, реагуючи спочатку із сіркою, а потім приєднуючись до подвійного зв'язку полімеру. У результаті наступного протонного (рівн.10.4.6) або гідридного переміщення (рівн. 10.4.5) регенеруються відповідні полімерні катіони.



Для полімерного катіона V це можна подати так:

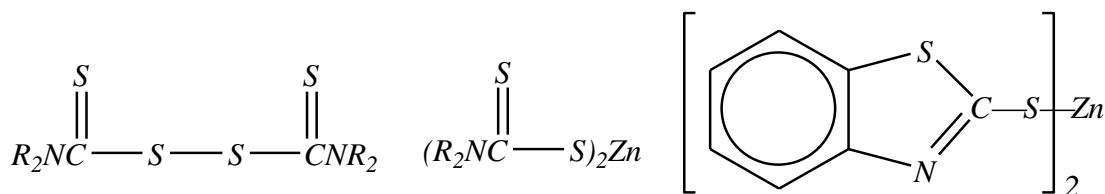


Прискорена вулканізація сіркою. Вулканізація дієнових полімерів нагріванням із сіркою – малоефективний процес, причому приблизно 50 атомів сірки вводяться в полімер у складі однієї мостикової групи. Сірка витрачається на утворення довгих полісульфідних містків, віціальних поперечних зв’язків, що впливають на властивості полімерів так, як і одинарні зв’язки, і внутрімолекулярних циклічних сульфідів.



На практиці вулканізацію сіркою проводять у присутності різних добавок, що прискорюють процес і підвищують його ефективність. До таких добавок,

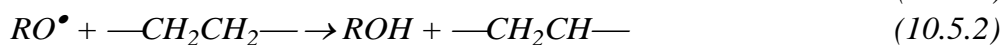
названих прискорювачами, належать різні сірковмісні сполуки, наприклад тіурамсульфіди, дитіокарбамати і бензотіазоли, а також сполуки на зразок арилгуанідинів.



У разі застосування лише одних прискорювачів не досягається великого збільшення ефективності зшивання. Максимальний ефект має місце тільки з використанням у визначеному сполученні прискорювачів, оксидів металів і органічних кислот. Останні, звичайно, називають активаторами. Серед них найбільш поширені оксид цинку й стеаринова кислота. Аналіз зшитих полімерів показує, що під час вулканізації в присутності суміші активаторів і прискорювачів витрата сірки різко зменшується. Ефективність зшивання не перевищує в окремих випадках 2 атомів сірки на один мостиковий зв'язок. Більшість зшивок являють собою моно- або дисульфідні містки з дуже низьким змістом віцинальних і циклічних сульфідних груп. Незважаючи на очевидні переваги такої прискореної вулканізації, про механізм її відомо дуже мало.

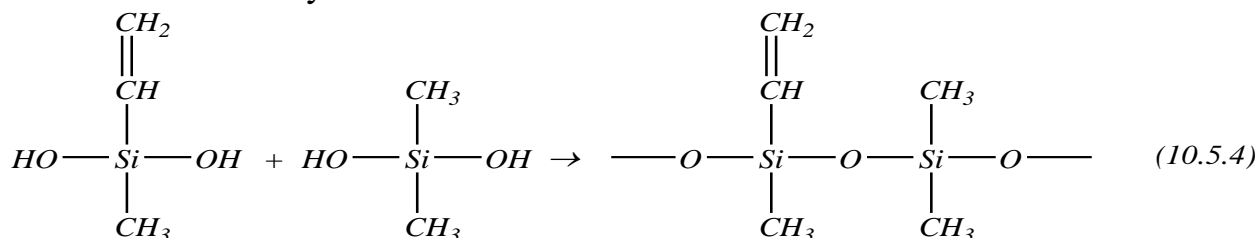
11.5. Зшивання поліолефінів і полісилоксанів

Зшивання поліетилену, співполімерів етилену й пропілену й полісилоксанів проводять шляхом змішування їх із перекисами, наприклад із перекисом дикумілу або дитретбутилу, з подальшим нагріванням такої суміші. Зшитий поліетилен залишається твердим матеріалом навіть за температур, за яких звичайний поліетилен плавиться й тече. Особливе значення зшивання має для одержання еластомерів з полісилоксанів і співполімерів етилену й пропілену. Зшивання перекисами включає утворення полімерних вільних радикалів у результаті відщеплення водню радикалами, що утворюються в результаті розкладання перекису. Зшивання відбувається шляхом рекомбінації двох радикалів:



Максимальна ефективність зшивання в такому процесі складає одне зшивання на молекулу перекису, яка розклалася, що значно менше ніж для полімеризації, де один радикал дає початок перетворенню великого числа молекул мономера. У дійсності ж ефективність зшивання часто буває нижча через різні побічні реакції ініціатора й полімерні радикали. Так, якщо полімерний радикал утвориться не поблизу іншого полімерного радикала, зшивання буде утруднене, бо процес іде в дуже в'язкій, твердій системі. Можливі також такі побічні реакції, як розриви ланцюга, відщеплення водню, з'єднання з радикалом ініціатора тощо. Поряд із високою вартістю перекисів усе це істотно знижує практичну цінність зшивання перекисами. [20]

Для підвищення ефективності зшивання перекисами можуть бути використані різні способи. Більш ефективного зшивання полісилоксанів можна досягти введенням невеликої кількості вінільних груп у звичайні полідиметилсилоксанові або поліфенілметилсилоксанові полімери, що досягається співполіконденсацією відповідних сполук з невеликими кількостями вінілметилсиланолу.



Зшивання перекисами такого співполімеру більш ефективно, ніж зшивання гомополімеру диметилсиланолу (табл. 10.1) [19]. Процес зводиться до ланцюгової реакції полімеризації бічних вінільних груп полісилоксанових ланцюгів. Аналогічну модифікацію еластомерних співполімерів етилену й пропілену проводили шляхом синтезу потрійних співполімерів з невеликим вмістом незв'язаних дієнів, наприклад дициклопентадієну й гексадієну-1,4. Співполімери, що утворюються, містять вільні подвійні зв'язки, що також можна прискорено вулканізувати сіркою, аналогічно тому, як це робиться для 1,4-полідієнів-1,3.

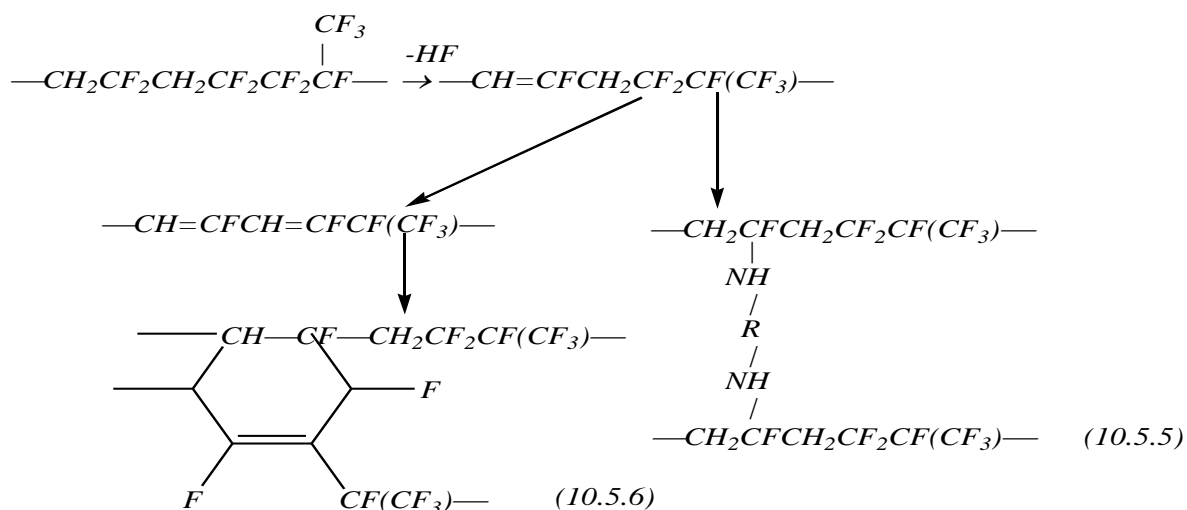
Таблиця 10.1

Ефективність зшивання полідиметилсилоксану
перекисом 2,4-дихлорбензоїлу [18]

Кількість вінільного сомономеру, мол. %	Кількість зшивань на молекулу перекису, що розкладалася, за концентрації перекису (%)	
	концентрація перекису	концентрація перекису
	0,74	1,47
0,0	0,31	0,19
0,1	0,80	0,42
0,2	1,00	0,63

Для модифікації полімерів використовують і ряд інших реакцій зшивання. Тримеризацію еластомерів на основі співполімерів вініліденфториду й гексафторопропілену проводять нагріванням їх з діамінами й оксидами. Процес включає дегідрофторування з подальшим приєднанням діаміну і/або реакцією Дільса – Альдера.

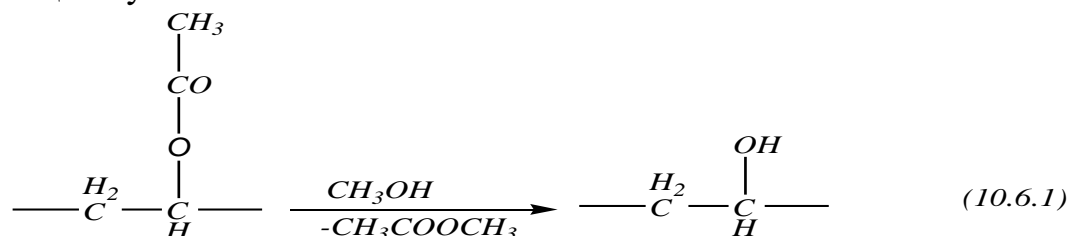
Для зшивання поліуретанових еластомерів застосовують перекиси, діоли й діаміни. Для зменшення зминання целюлозні волокна зшивають шляхом взаємодії гідроксильних груп целюлози з диметилолсечовиною, диметилолетиленсечовиною, сечовино- й меламіноформальдегідними форполімерами й іншими реагентами.



В останні роки широке поширення для ряду полімерів одержало радіаційне зшивання. Реакція аналогічна зшиванню під дією перекисів, за винятком того, що полімерні радикали утворюються в результаті впливу на полімер іонізуючого опромінення (наприклад, електронів, у-променів і нейтронів). У процесі зшивання можуть також іти іонні реакції з утворенням сполук іонного типу. Дотепер радіаційне зшивання практично не використовують у промисловості, окрім, мабуть, модифікації поліетилену і його співполімерів.

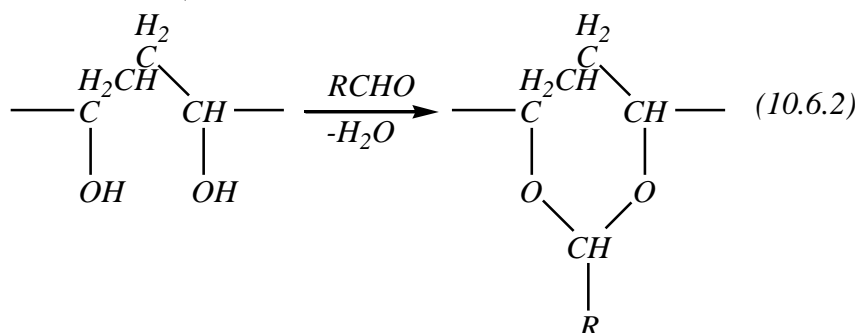
11.6. Реакції для полівінілацетату

З полівінілацетату, на основі якого виготовляють пластмаси, одержують два полімери, які не можна синтезувати безпосередньо з мономерів, тому що останні невідомі. Один із них – полівініловий спирт – утвориться в результаті алкоголізу полівінілацетату метанолом або етанолом.



Швидкість реакції підвищують кислоти, при чому перевага віддається органічним кислотам, у присутності яких реакція йде з більшою швидкістю й відсутні побічні процеси.

У результаті взаємодії полівінілового спирту з альдегідом утвориться полівінілацеталь.



Реакцію, звичайно, проводять у водному розчині в присутності кислого каталізатора. Утворення ацеталю не йде з кількісним виходом унаслідок утворення ізольованих одиничних гідроксильних груп між ацетальними циклами. Найбільш

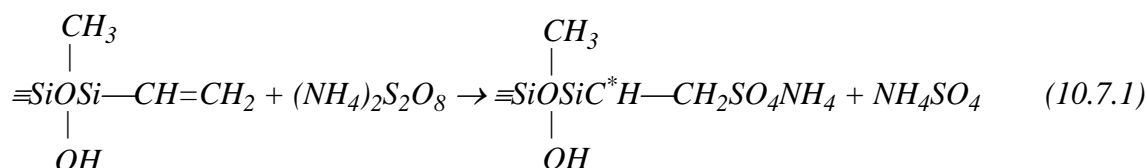
важливими представниками цього класу полімерів є формаль і бутираль ($R = -H$ і $-C_3H_7$ відповідно).

11.7. Привиті полімери

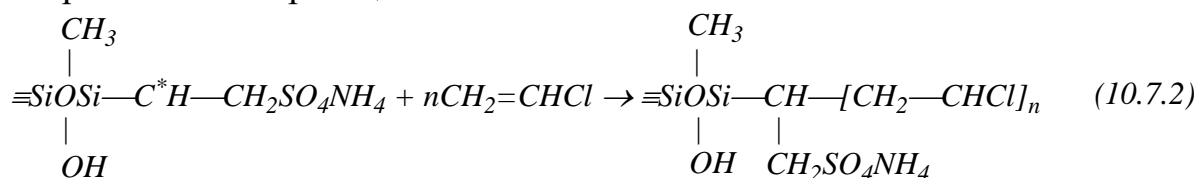
Процес привитої полімеризації вінілхлориду на поверхні кремнеземів, що містять активні групи, у присутності ініціаторів був досліджений авторами в режимах емульсійної й газофазної полімеризації ВХ [11].

Механізм взаємодії-прививки ВХ до вінільних груп метилвінілаеросилу-МВА в присутності ініціатора-персульфату амонію в процесі полімеризації ВХ можна подати за такою схемою.

Ініціювання:



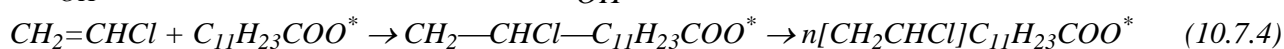
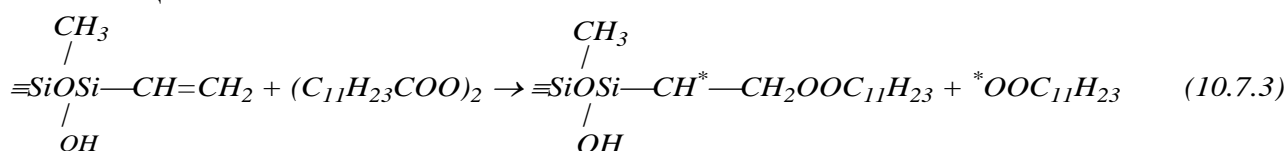
Привита полімеризація ВХ на МВА:



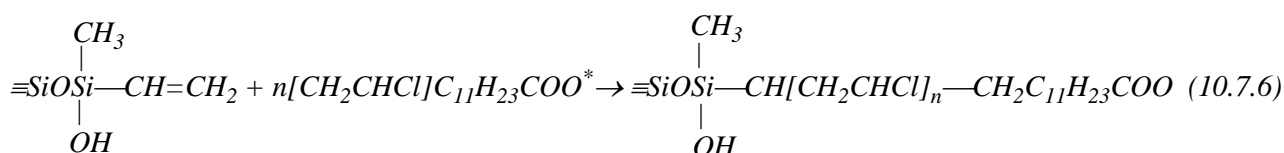
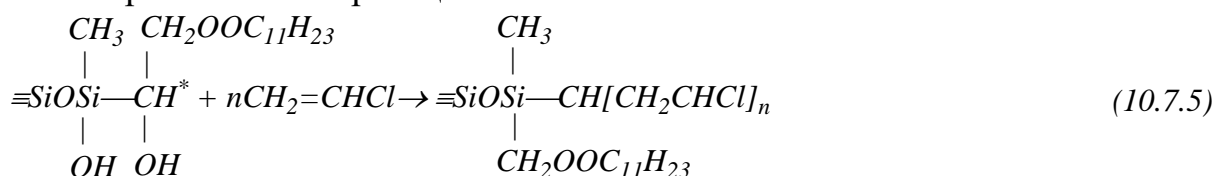
Привита полімеризація ВХ із газової й рідкої фази на поверхні МВА в присутності перекису лаурилу приводить до одержання більш розгалуженого полімеру й гомополімеру ПВХ.

Механізм полімеризації можна подати схемою:

Ініціювання:



Привита полімеризація ВХ на МВА:



Таким чином, прививка ПВХ на поверхні МВА з перексидом лаурилу може проходити за двома механізмами: шляхом розкриття ненасичених вінільних груп на поверхні аеросилу під час ініціювання, а також передачі ланцюга макрорадикала ПВХ на поверхню МВА.

У результаті проведених досліджень було показано, що в результаті введення наповнювача (МВА) у мономер (ВХ) на стадії емульсійної полімеризації можна у 2–3 рази збільшити вміст наповнювачів у отриманому ПВХ (рис.10.1), порівняно з

механічним змішуванням компонентів. При цьому стабільність латексу ПВХ не погіршується, а збільшення в'язкості можна знизити введенням додаткової кількості емульгатора. Це явище зв'язане з тим, що під час полімеризаційного наповнення частинки кремнезему-МВА розміром ($d_{сер} = 0,02$ мкм) входять у латексні частинки, каплі ВХ і надмолекулярні утворення глобули ПВХ ($d_{сер} = 1$ мкм), які формуються в процесі емульсійної полімеризації ВХ. Тому введення до 30% МВА мало впливає на характеристики латексу ПВХ (рис. 10.1, крива 2). У разі механічного змішування латексу ПВХ і МВА частинки наповнювача розміщуються на границі розподілу фаз, адсорбційно взаємодіючи з інгредієнтами латексу й спричиняють загущення, дестабілізацію й коагуляцію латексу ПВХ уже за невеликих кількостей наповнювача (10–15%) (рис.10.1, крива 1).

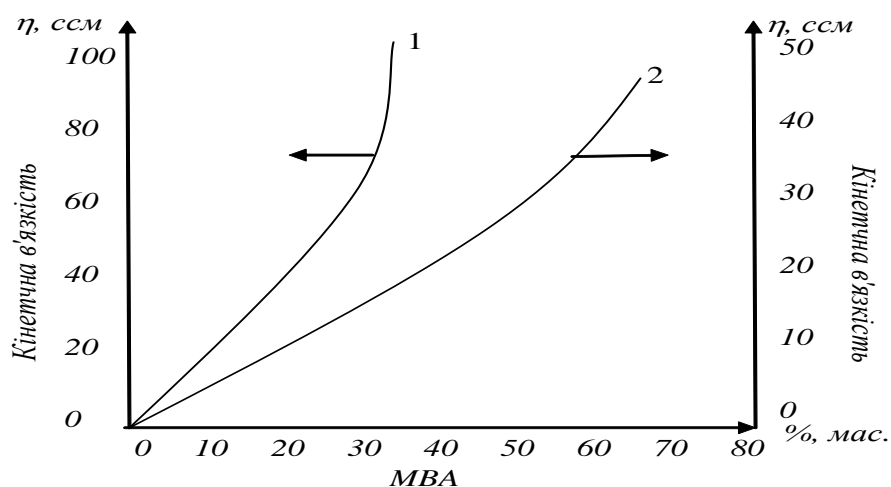


Рис. 10.1 Залежність кінетичної в'язкості η латексу ПВХ від процентного вмісту наповнювача: 1-механічна суміш латексу ПВХ і МВА; 2-суміш латексу ПВХ, отримана в результаті полімеризації ВХ у присутності наповнювача, метилвінілаеросилу-МВА

Кінетику емульсійного процесу привитої полімеризації ВХ на поверхні МВА досліджували залежно від кількості введеного перед полімеризацією наповнювача – МВА. Кінетичні параметри цього процесу подані в таблиці 1. Для порівняння були розраховані кінетичні параметри емульсійної полімеризації ВХ без наповнювача. Як видно, введення 5–15 % МВА збільшує швидкість привитої полімеризації ВХ порівняно з гомополімеризацією ВХ без наповнювача.

У такому разі процес полімеризації протікає на поверхні частинок МВА, які є центрами полімеризації, як це має місце під час введення в середовище затравочного латексу, при цьому трохи знижується енергія активації процесу. Збільшення вмісту МВА вище 5–15% зв'язане з переходом надлишку наповнювача з дисперсної фази-ВХ у дисперсне середовище – воду, у кінцевому результаті зменшує діючу концентрацію ініціатора й емульгатора в результаті адсорбції їх на поверхні МВА, що знижує швидкість ініціювання й дестабілізує систему. Таким чином, спосіб привитої полімеризації дає можливість одержувати різноманітні полімерні композиційні матеріали з неорганічною складовою, що розширює сферу використання різних ВМС і надає їм покращені різноманітні фізико-механічні властивості, термостійкість і хімічну стабільність та інші спеціальні властивості.

Висновки

1. Шляхом хімічного перетворення можна ввести в макромолекулу полімеру фтор, аміни, нітрильні, оксидні та інші групи, регулювати довжину й форму полімерної молекули, одержувати блок-співполімери, привиті співполімери, зшивати лінійні макромолекули в тривимірні.
2. Інший тип реакцій полімерів пов'язаний зі зміною структури й ступеня полімеризації. До перетворень цього типу належать різні типи деструкцій; утворення полімеру сітчастої будови з лінійних, одержання блок-співполімерів і привитих співполімерів.
3. У результаті будь-яких хімічних перетворень полімерів унаслідок легкості протікання окиснювальної і термічної деструкції макромолекул утворюються нові функціональні групи й змінюється структура окремих ланок ланцюга.
4. Полімери вступають у ті самі реакції, що й їхні низькомолекулярні гомологи. Ацетилювання гідроксильних груп целюлози протікає практично так само, як і ацетилювання етилового спирту; хлорування поліетилену підкоряється тим же закономірностям, що й хлорування гексану.
5. Реакційна здатність функціональної групи залежить також від конформації полімерних ланцюгів. Від того, яка форма полімерного ланцюга (клубок або спіраль) і наскільки щільний або пухкий клубок, може залежати можливість атаки функціональної групи хімічним реагентом. Реалізація тих або інших конформацій залежить від стереохімії полімерних ланцюгів і природи розчинника, що застосовується в реакції.
6. Алкідні твердіють окиснюванням киснем повітря. Процес називається висиханням. Просочувальні склади й інші поверхневі покриття, засновані на жирних кислотах або їх гліцератах, зшиваються аналогічним шляхом.
7. Інгібітори радикальної дії не впливають на вулканізацію сіркою, у результаті дослідження зшитих систем методом електронного парамагнітного резонансу вільні радикали в них не виявлені. Разом із тим вулканізація сіркою прискорюється органічними кислотами, а також високополярними розчинниками.
8. Для підвищення ефективності зшивання перекисами можуть бути використані різні способи. Більш ефективного зшивання полісилоксанів можна досягти введенням невеликої кількості вінільних груп у звичайні полідиметилсилоксанові або поліфенілметилсилоксанові полімери, що досягається співполіконденсацією відповідних сполук з невеликими кількостями вінілметилсиланолу.

Рекомендована література
Базова
<ol style="list-style-type: none"> 1. Курта С.А., Курганський В.С. Хімія і технологія ВМС, навчальний посібник, рекомендовано МОН України, Івано-Франківськ: Видав. «Плай» ЦІТ Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника, 2010. –291 с., ISBN 966-640-164-9. II доповнене видання. Свідоцтво про реєстрацію авторського права на твір в Україні, № 25394 від 20.08.2008р. 2. Ластухін Ю.О., Воронов С.А. Органічна хімія. Підручник для вищих навчальних закладів.– Л: Центр Європи, 2001.– 864 с. 3. Курта С.А., Лучкевич Є.Р., Матківський М.П. Хімія органічних сполук. Підручник для вищих навчальних закладів. – Івано-Франківськ:, 2013.– 599 с. вид-во. Прикарпат.нац.ун-т ім. В.Стефаника.400 екз. 4. Стельмах Г.І., Микитин І.М., Курта С.А., Лясковська М.Р., Методичні вказівки до лабораторних та практичних робіт з курсу «Хімія ВМС». МОН ДВНЗ

«Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника, Івано-Франківськ 2019, 92 с.

5. Ю.П.Гетьманчук, М.М.Братичак. Хімія та технологія полімерів, підручник. — Львів.: Бескид Біт, 2006 – 496 с.
6. Ю.П. Гетьманчук, М.М.Братичак. Хімія високомолекулярних сполук, підручник. — Львів, Видав. у-ту «Львівівська політехніка», 2008 – 460 с.
7. Курта С.А. Наповнювачі-синтез властивості та використання. // Навчальний посібник. ISBN 947-966-640-337-0, вид-во. Прикарпат. нац. у-ту. ім. В.Стефаника, м.Івано-Франківськ, 2012р.-296с. Свідоцтво про реєстрацію авторського права на твір. № 52698 від 19.02.2013 р. Міністерство освіти і науки України, державний департамент інтелектуальної власності.
8. Хома М.І., Федорченко С.В. Карбамідо-і мелаїноформальдегідні олігомери.//навчальний посібник. 2008 р. -156с. кафедра ОАХ, Вид. ВДВ .ПНУ,Івано-Франківськ.
9. Курта С.А. Хімія і технологія хлороорганічних сполук. Монографія. Видавництво “Плай” ЦІТ Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника Підп. до друку 30.12.2008., опуб. 12.03.2009 р.,-262 с. тираж 300 шт., 76000, м. Івано-Франківськ, вул. С. Бандери 1, свідоцтво про реєстрацію авторського права на твір в Україні № 30576 від 08.10.2009 р.

Допоміжна

10. Курта С.А. Будова речовини, навчально-методичний посібник, ВДВ ЦІТ Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника м.Івано-Франківськ-Калуш, 2007 р.,162 с. Свідоцтво про реєстрацію авторського права на твір. № 25395, від 20.08.2008р. Міністерство освіти і науки України, державний департамент інтелектуальної власності.
11. Курта С.А. Взаимодействие хлористого винила с поверхностью дисперсных окислов. Автореф. дис. на соиск. уч. ст. канд. тех. наук. Львов, 1988. -22 с.
12. Курганський В.С. Кинетика синтеза и физико-химическое изучение пероксидных полимерных ПАВ на основе малеинового ангидрида. Автореф. дис. на соиск. уч. ст. канд. хим. наук. — Львов, 1984. -16с.
13. Лучкевич Є.Р. Хімія ароматичних азосполук : монографія / Є.Р.Лучкевич. – Івано-Франківськ : ВДВ ЦІТ Прикарпат. нац. ун-ту ім. В. Стефаника, 2013 р. – 285 с.
14. Курта С.А. Природні вуглеводи і полісахариди. Навчальний посібник. ISBN 878-866-8868-84-3. Видав: Супрун В.П.76025, Івано-Франківськ, вул. В.Великого,12,аХТел.: (0342) 71-04-40, e-mail:printsv@ukr.net, Свід. про внесення до Держреєстру від 17.10.2005р. Серія ІФ №25. – 100с.
15. Курта С.А. Основи нафтохімії. Навчальний посібник. Друк: Голіней О.М..76008, Івано-Франківськ, вул. Галицька 128 Тел.: (0342) 58-04-32(+380505403064 – 183 с.(друк. арк. 11,62) Рішення Вченої Ради Факультету природничих наук ПНУ, протокол №3 від «12» грудня 2018 року. Свідоцтво про реєстрацію авторського права на твір.№85804 від 10..02.2020р. ст.1.Рішення Мінекономіки торг. Та сільс. Госп.. України.м. Київ. 01008 вул. Грушевського 12\2.
16. Курта С.А. , Хацевич О.М. Основи квантової хімії. (навчально посібник) . Рішення Вченої Ради Факультету природничих наук ПНУ, протокол № 2 від «22» лютого 2018 року р.-235с. Свідоцтво про реєстрацію авторського права на твір.№85470 від 21.01.2020р. ст.1.Рішення Мінекономіки. України м. Київ, 01008 вул. Грушевського

Завдання для самоконтролю

Питання 1. Використання хімічних реакцій макромолекул для хімічного й структурно-хімічного модифікування полімерних матеріалів і виробів.

Питання 2. Реакція полімераналогічних перетворень. Реакції заміщення в бокових групах, реакції введення бокових гетероатомів і груп.

Питання 3. Формування полімерних виробів з реакційноздатних олігомерів.

Питання 4. Зшивання натурального каучуку сіркою, киснем і пероксидами.

Питання 5. Вулканізація ізопренового каучуку сіркою й меркаптанами..

Питання 6. Блок-співполімеризація, прищеплена полімеризація ВХ на поверхні матриці.