

Московский Государственный Университет
имени М.В. Ломоносова
Химический факультет
Кафедра высокомолекулярных соединений

Утверждено
учебно-методической комиссией
кафедры высокомолекулярных соединений

В.П. Шибанов, Л.Н. Валуев, С.В. Нос

МЕТОДИЧЕСКИЕ РАЗРАБОТКИ К ПРАКТИЧЕСКИМ РАБОТАМ
ПО ХИМИЧЕСКИМ ПРЕВРАЩЕНИЯМ И МОДИФИКАЦИИ
ПОЛИМЕРОВ

Под редакцией
чл.-корр. АН СССР Н.А. Плате

Москва - 1977

ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И МОДИФИКАЦИИ ПОЛИМЕРОВ

Все существующие способы получения полимерных материалов в принципе можно разделить на две группы: синтез полимеров из соответствующих мономерных соединений (полимеризация, поликонденсация) и химические реакции макромолекул, причем второй способ имеет не меньшее практическое значение, чем первый.

С химическими превращениями полимеров исследователь и практик имеет дело не только при получении новых полимерных материалов, но и при отверждении термореактивных смол, вулканизации каучуков, окислении и старении полимеров в процессе эксплуатации, деградации и деградации их под действием тепла, света и механических нагрузок и т.п. Все эти процессы так или иначе связаны с комплексом химических реакций, затрагивающих цепи, звенья и отдельные функциональные группы макромолекул.

Химические реакции, протекающие с участием макромолекул, можно разделить на три основных типа.

- Реакции, не сопровождающиеся изменением степени полимеризации.
- Реакции, приводящие к уменьшению степени полимеризации.
- Реакции, приводящие к увеличению степени полимеризации.

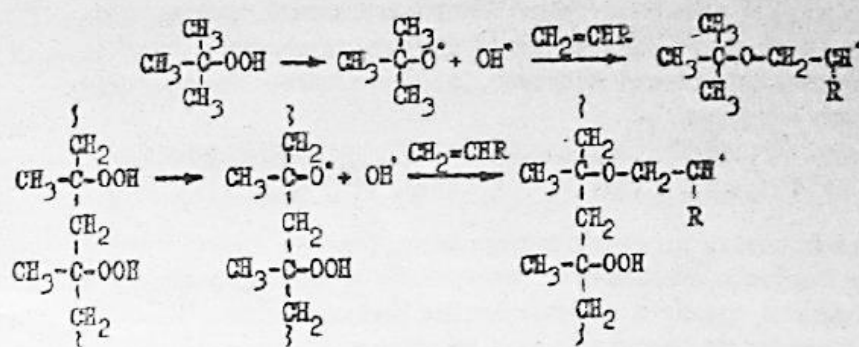
Прежде, чем приступить к рассмотрению конкретных реакций, принадлежащих к какому из трех типов, остановимся на тех особенностях, которые отличают химические реакции полимеров от реакций низкомолекулярных соединений.

1. Особенности химических реакций полимеров

Химические свойства полимеров во многом сходны со свойствами их низкомолекулярных аналогов, поскольку они основываются на одних и тех же органических реакциях. В 30-х годах нашего столетия Флори выдвинул так называемый "принцип равной реакционной способности", гласивший, что реакционная способность функциональной группы не зависит от того, присоединена ли она к цепочке любой длины или нет. Этот принцип был сформулирован при анализе реакций поликонденсации, впоследствии же

при изучении самых различных реакций с участием полимеров было показано, что макромолекулярные вещества, как и низкомолекулярные, способны к целому ряду химических превращений, которые протекают по тому же механизму и даже с теми же скоростями, что и в случае малых органических молекул.

Примером, подтверждающим соблюдение принципа равной реакционной способности может служить реакция иницирования полимеризации стирола. Инициатором может служить как низкомолекулярное соединение - гидроперекись третичного бутила, так и полимерный аналог - окисленный полипропилен:

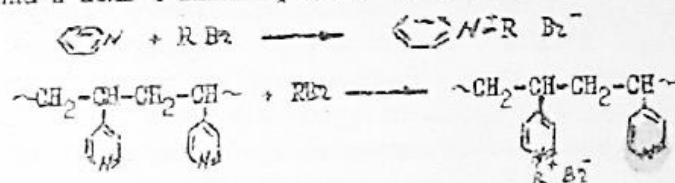


Константы иницирования и энергии активации имеют следующие значения:

$$\begin{array}{ll}
 k_{\text{низкомогл.}} = 2,11 \cdot 10^{-7} \text{ л/моль} \cdot \text{сек;} & E_{\text{низкомогл.}} = 24 \text{ ккал/моль} \\
 \text{ин.} & \text{ин.} \\
 k_{\text{высокомогл.}} = 1,96 \cdot 10^{-7} \text{ л/моль} \cdot \text{сек;} & E_{\text{высокомогл.}} = 22 \text{ ккал/моль} \\
 \text{ин.} & \text{ин.}
 \end{array}$$

Т.е. и механизм, и кинетика реакции для полимера и низкомолекулярного соединения в данном случае одинаковы.

Другим примером может служить реакция кватернизации пиридина и поли-4-винилпиридина *n*-бутилбромидом:

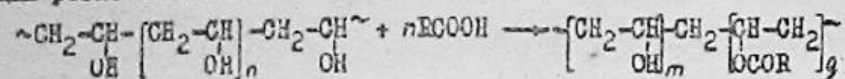


В этом случае значения констант скоростей и энергий активации тоже оказываются достаточно близкими:

$$k_{\text{низкомоол.}} = 4,7 \cdot 10^{-4} \text{ л/моль} \cdot \text{мин.}; E_{\text{низкомоол.}} = 16,04 \text{ ккал/моль}$$

$$k_{\text{высокомоол.}} = 5,4 \cdot 10^{-4} \text{ л/моль} \cdot \text{мин.}; E_{\text{высокомоол.}} = 15,7 \text{ ккал/моль}$$

Однако, даже в таких случаях реакции функциональных групп макромолекул отличаются от соответствующих реакций малых молекул. Рассмотрим, например, реакцию этерификации низкомолекулярного и высокомолекулярного спирта кислотой. В случае низкомолекулярного спирта на каждой промежуточной стадии реакции имеется четыре вещества: спирт, кислота, сложный эфир и вода, которые легко могут быть отделены друг от друга. При реакции же высокомолекулярного, например, поливинилового спирта, ситуация резко меняется.

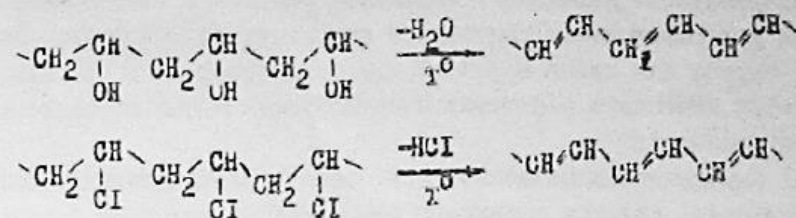


В этом случае до полного завершения реакции промежуточный продукт является сополимером, содержащим непрореагировавшие и е гидроксильные группы и образовавшиеся сложноэфирные. Отделить один от другого не представляется возможным. Кроме того при некоторой средней степени превращения разные макромолекулы будут иметь разный состав, что обуславливает так называемую "композиционную неоднородность" продукта. Композиционная неоднородность, а следовательно, и свойства сополимера, его определяющие, могут существенно зависеть от условий реакции. Меняя условия реакции, можно влиять и на характер распределения прореагировавших и непрореагировавших звеньев в цепи одной макромолекулы, которое может быть случайным, может иметь тенденцию к чередованию или к образованию блоков, что тоже сказывается на свойствах продукта.

Таким образом, в ходе макромолекулярной реакции мы имеем дело с непрерывно изменяющимся полимером, обладающим определенной "химической памятью", позволяющей ему "помнить", насколько глубоко прошла реакция (относительное количество прореагировавших и непрореагировавших групп) и в каких условиях эта реакция протекала (распределение звеньев и композиционная неоднородность).

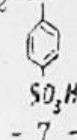
Наконец, что очень важно, существует большое количество реакций, в которых функциональные группы макромолекул ведут себя совсем не так, как малые молекулы. Специфика их реакционного поведения может быть объяснена с проявлением одного или нескольких из следующих эффектов.

1. Для полимеров возможны реакции, вообще, не имеющие прямых аналогий с низкомолекулярными веществами. Эти реакции обусловлены просто наличием достаточно длинной цепочки окисродных атомов. К этому типу относятся, например, процессы деполимеризации, которые будут рассмотрены отдельно. Другим примером могут служить реакции внутримолекулярной циклизации с образованием системы сопряженных связей вдоль цепи, как это имеет место в случае термических превращений поливинилового спирта и поливинилхлорида:



Сюда же относятся и метамacroмолекулярные реакции, имеющие в ряде случаев специфические кинетические и термодинамические черты.

2. Изменение скорости реакции с участием полимера может быть связано с изменением локальной концентрации реагирующих групп вблизи макромолекулы в растворе по сравнению со средней концентрацией в объеме - "концентрационный эффект". В этом случае макромолекула играет роль своеобразной микрофазы, концентрируя вокруг себя низкомолекулярный реагент, что приводит к увеличению скорости реакции. Этот эффект проявляется, например, в реакции гидролиза сложноэфирной связи в органических молекулах (этилацетат), катализируемой полимерной кислотой - полистиролсульфокислотой - $\sim \text{CH}_2 - \underset{\text{SO}_3\text{H}}{\text{CH}} \sim$. В случае гидролиза на по-



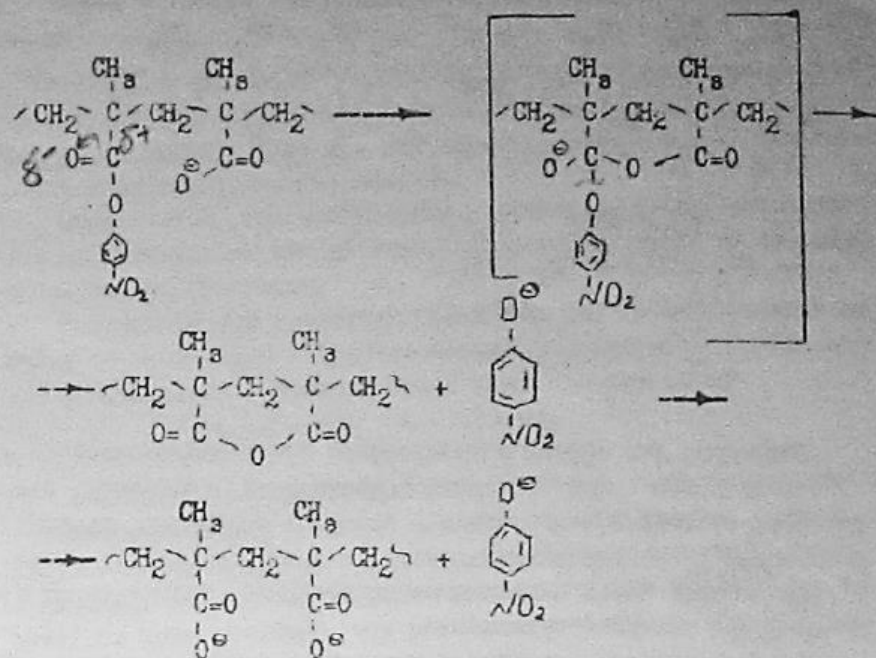
нимерном катализаторе константа скорости на два порядка выше, чем на его низкомолекулярном аналоге — толуолсульфокислоте. Это объясняется тем, что в отличие от системы низкомолекулярных реагентов, в которой скорость реакции определяется диффузией реагирующих частиц друг к другу, в разбавленном растворе полимера имеются области с аномально высокой, по сравнению со среднестатистической, концентрацией каталитически активных групп SO_3H , принадлежащих одной макромолекуле, что и способствует увеличению суммарной скорости реакции. Различие в скорости гидролиза на полимерном и низкомолекулярном катализаторах возрастает с разбавлением системы, так как при этом возрастает разность между среднестатистической и локальной концентрацией.

Специфика полимерных реакций может быть обусловлена "конформационными эффектами", включающими:

А) изменение кинетики и механизма реакции с низкомолекулярным реагентом из-за различия в окружении данной функциональной группы или звена в начале и в конце реакции и связанного с этим изменения реакционной способности — так называемый "эффект соседа";

Б) изменение направленности и степени завершенности реакции благодаря наличию соседнего звена той же или иной химической или пространственной конфигурации и создаваемым из-за этого стерическим затруднениям.

А) Рассмотрим несколько примеров реакций, в которых проявляется эффект соседа. Так, скорость гидролиза поли-*l*-нитрофенилметакрилата в 10^4 раз больше скорости гидролиза низкомолекулярного *l*-нитрофенилового эфира масляной кислоты. Причиной этого является изменение механизма реакции: гидролиз эфирных групп в полимере протекает, в основном, не благодаря действию внешних ионов OH^- (как можно ожидать из данных по низкомолекулярной модели), а под действием соседних ионизированных карбоксильных групп:

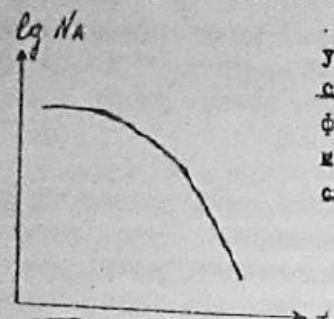


Совершенно естественно, что низкомолекулярный эфир, моделирующий только одно звено цепи, лишен расположенной по соседству диссоциированной карбоксильной группы, в том этот эффект отсутствует, реакция идет по обычному механизму кислотного гидролиза.

Прореагировавшие соседние группы могут оказывать и ингибирующее влияние на ход реакции. Так, например, каталитический гидролиз полиметакриламида не проходит до конца из-за блокирования амидной группы двумя соседними ионизированными карбоксильными группами:

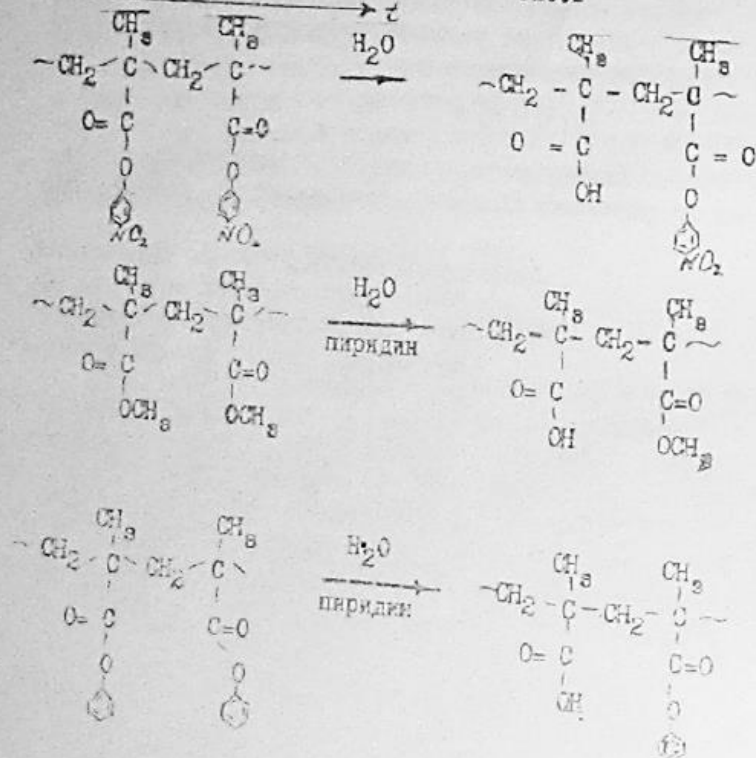
Если рассмотреть, как распределены прореагировавшие и непрореагировавшие звенья в промежуточных продуктах реакции, то окажется, что в случае отсутствия эффекта соседа распределены и звенья А и В случайное.

б) $k_0 < k_1 < k_2$ - ускоряющий эффект соседа. Решение кинетического уравнения в этом случае не представляется в аналитическом виде. Кинетическая кривая в полударгарфических координатах имеет следующий вид (рис.2).



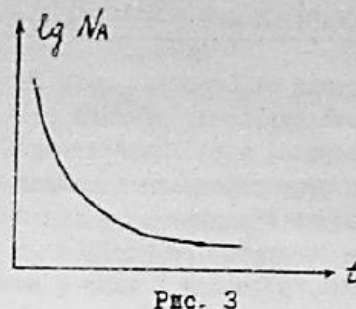
Примером реакции, протекающей с ускорением, может служить уже рассмотренный гидролиз моли-л-нитро-фенилметакрилата, гидролиз полиметилметакрилата и полифенилметакрилата в системе пиридин-вода и т.д.

Рис.2

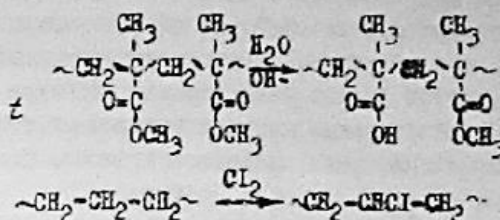


Распределение звеньев в продуктах реакции, протекающей с ускорением, носит блочный характер (...AAAAABBBBBAAAAA...), и при одной и той же средней степени превращения продукты более неоднородны по составу, чем в случае отсутствия эффекта соседа.

в) $k_0 > k_1 > k_2$ - замедляющий эффект соседа. В этом случае кинетика реакции описывается кривой вида (рис. 3).



С замедлением протекает, как уже было сказано, реакция целочного гидролиза полиметилметакрилата, полиметакриламида, хлорирования полиэтилена и т.д.



Распределение звеньев в цепи продуктов таких реакций при средних степенях конверсии имеет тенденцию к чередованию прореагировавших и непрореагировавших звеньев. Композиционная неоднородность продуктов меньше, чем в случае отсутствия эффекта соседа.

Характер распределения звеньев в промежуточные продукты макромолекулярных реакций и их композиционная неоднородность существенно образом сказываются на химических и физико-механических свойствах этих сополимеров. Так, например, если проводить хлорирование полиэтилена в растворе и в суспензии, то во втором случае продукт будет обладать большей композиционной неоднородностью, чем в первом, что приводит к более высокой температуре размягчения продукта, полученного хлорированием в водной суспензии, по сравнению с продуктом, полученным в растворе.

Содержание хлора, %	Температура разложения, °C	
	Продукт хлорирования в растворе	Продукт хлорирования в суспензии
8	69	79
28	20	65
40	20	69
50	40	77

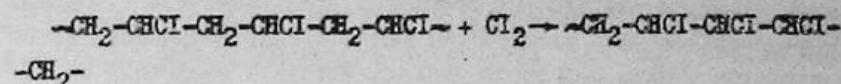
Такая зависимость свойств сополимеров от строения цепи придает кинетическим последованиям макромолекулярных реакций большое практическое значение. С одной стороны, зная кинетические константы и рассчитывая по ним параметры распределения звеньев и композиционной неоднородности, можно предсказывать химические и физико-механические свойства продуктов реакций, а с другой стороны, изменяя условия реакции, а вместе с ними и значения кинетических констант, можно получать продукты, обладающие заданным набором свойств.

Однако, в случае кинетического исследования реакций, характеризующихся не одной, а тремя константами скорости, задача определения этих констант из экспериментальных данных существенно усложняется. Один из возможных подходов к решению этой задачи — расчет k_0 , k_1 , k_2 по известным значениям N_0 , N_1 , N_2 . Зная суммарную скорость реакции и значения N_0 , N_1 , N_2 , т.е. молярные доли триад AAA, AAB и BAB не меньше, чем в трех точках кинетической кривой, можно рассчитать константы по уравнению (I). Однако, такой путь встречает большие экспериментальные трудности, т.к. определение концентраций триад, например, из данных ЯМР-спектроскопии, в настоящее время возможно лишь для очень малого числа полимеров.

Другим подходом является изучение модельных реакций. Этот метод был применен для расчета констант скорости хлорирования полиэтилена. Т.к. эта реакция протекает с замедлением; при малых конверсиях замещение водорода на хлор будет происходить в основном в звеньях, стоящих в центре триад AAA, т.е. имеющих двух непрореагировавших соседей:



В этом случае реакция даже может не дойти до конца, если эффект замедления слишком велик. Поэтому на начальных стадиях реакции можно считать, что $N_1 = N_2 = 0$, т.е. определяющей является константа k_0 , которая может быть рассчитана по начальному наклону кинетической кривой. Константу k_2 можно определить, исследуя кинетику реакции на модельном полимере, содержащем только звенья типа N_2 , т.е. чередующегося строения: $-\text{A}-\text{B}-\text{A}-\text{B}-\text{A}-\text{B}-\text{A}-\text{B}-$. Таким полимером в данном случае будет поливинилхлорид:

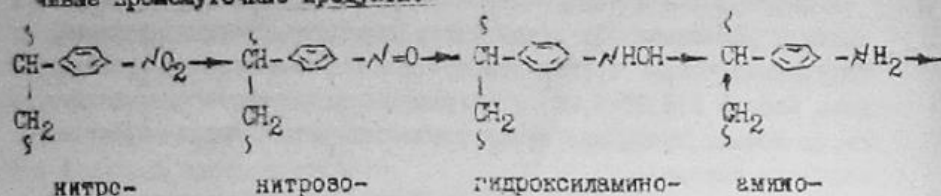


Последнюю константу — k_1 — нетрудно подобрать так, чтобы решение уравнения (I) совпадало с экспериментальными данными. Полученное таким образом соотношение констант $k_0:k_1:k_2$ оказалося равным 1:0,35:0,08, т.е. реакция хлорирования полиэтилена, действительно, протекает с заметным замедляющим эффектом соседних звеньев.

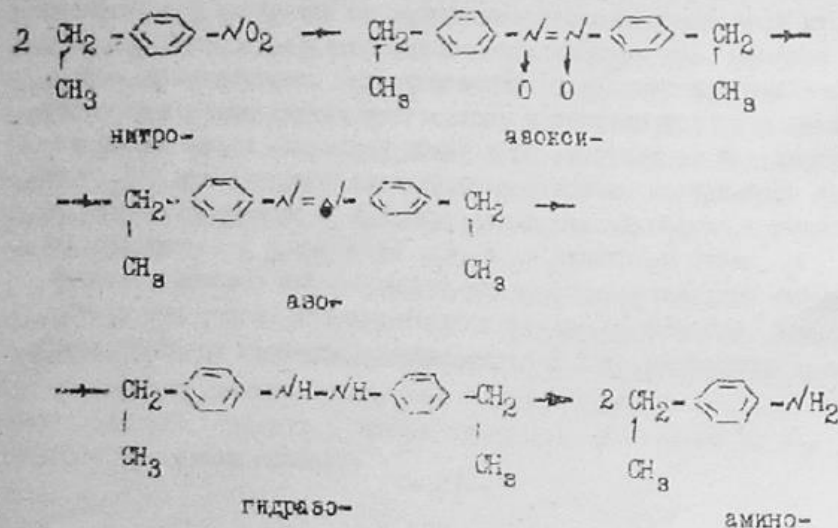
Другим вариантом метода полимерных моделей является исследование сополимеров с известным распределением звеньев. Если для некоторой реакции удается подобрать такие условия, чтобы она протекала без эффекта соседа, то при любой конверсии продукты представляют собой сополимеры со случайным распределением звеньев, для которых легко могут быть рассчитаны N_0 , N_1 , N_2 . Взяв три таких сополимера с разным относительным содержанием прореагировавших и непрореагировавших звеньев и подвергнув их той же реакции, но в таких условиях, когда эффект соседа проявляется, можно в соответствии с уравнением (I) по начальным наклонам кинетических кривых и известным значениям N_0 , N_1 , N_2 найти константы k_0 , k_1 , k_2 . Этот метод был применен для расчета констант гидролиза различных эфиров полиметакриловой кислоты, который, в зависимости от условий, может протекать как с ускоряющим, так и с замедляющим эффектом соседних звеньев.

Б) Во всех рассмотренных выше примерах реакционная способность функциональных групп менялась при изменении химической природы соседних звеньев. Однако, изменение реакционной способности, по сравнению с низкомолекулярным аналогом, может быть связано и с наличием рядом с реагирующим звеном другого звена той же химической природы. При этом вовлечение в реакцию двух ближайших соседних звеньев может проявиться в изменении механизма реакции вплоть до образования иных конечных продуктов.

Так, например, классическая реакция восстановления нитрогруппы в ароматических соединениях протекает в случае полистироля и его низкомолекулярного аналога — этилбензола с образованием разных промежуточных продуктов, хотя конечные продукты — аминопроизводные — аналогичны. При восстановлении нитрогруппы полимера в щелочной среде удается выделить следующие устойчивые промежуточные продукты:



Восстановление нитрогруппы в этилбензоле в тех же условиях идет в соответствии со следующей схемой:

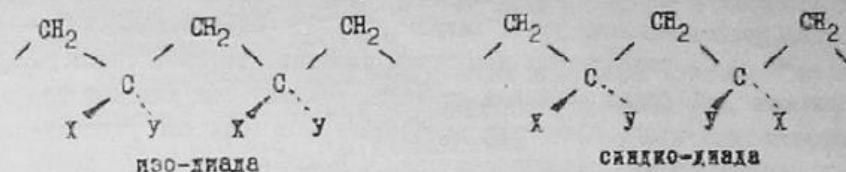


Жесткость цепи и невозможность реализации необходимого пространственного расположения ароматических ядер для "нуженной" реакции, не говоря уже о макромолекулярной реакции с участием двух нитрогрупп, принадлежащих разным макромолекулам, является, по-видимому, причиной наблюдаемой схемы превращения, в общем, нетипичной для низкомолекулярных нитроароматических соединений в данных условиях.

Изменение кинетики и механизма макромолекулярной реакции может быть связано с различными пространственными конфигурациями звеньев, несущих реакционноспособные группы.

Следует заметить, что конфигурационный эффект проявляется и в реакциях низкомолекулярных соединений. Так, например, малеиновая кислота легко теряет воду, превращаясь в малеиновый ангидрид при температуре 100°C, а аналогичная реакция для ее стереоизомера — фумаровой кислоты — затруднена и протекает с незначительной скоростью даже при 300°C.

В замещенных виниловых полимерах каждая пара звеньев может находиться в одной из двух конфигураций:

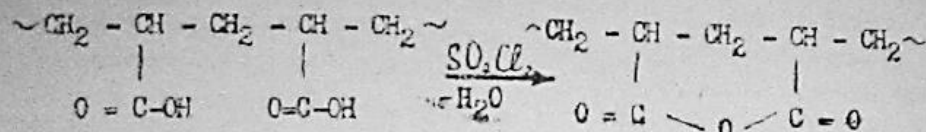


В изо-диаде одинаковые заместители в конформации плоского транс-зигзага находятся по одну сторону от плоскости основной углеродной цепи, в синдио-диаде — по разные. Полимер, состоящий из одних изо-диад, называется изотактическим, из синдио-диад — синдиотактическим. Случайное чередование изо- и синдио-диад дает атактический полимер.

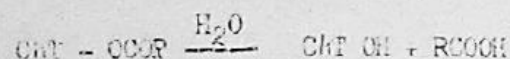
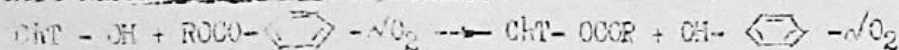
Известен целый ряд реакций, скорости которых различны для изотактических и синдиотактических полимеров. Так, например, константа скорости кислотного гидролиза изотактического полиметилметакрилата в 2,5 раза выше, чем его синдио- и атактического изомеров. Это объясняется тем, что в случае изотактического полимера сложноэфирные группы расположены более благоприятно

итым образом, и карбоксильная группа, образовавшаяся при гидролизе, способна катализировать гидролиз соседней группы, благодаря образованию активного промежуточного шестичленного комплекса нужной геометрии.

Стереохимия цепи может влиять не только на скорость, но и на механизм реакции. Так реакция дегидратации полиакриловой кислоты при обработке ее тионилхлоридом легко протекает с образованием полиангидрида, если исходная кислота имеет изотактическое строение, тогда как синдиотактическая кислота не дает ангидридных звеньев.



4. Протекание химических реакций с участием макромолекул может сопровождаться конформационными эффектами, которые могут быть разделены на два типа. Во-первых, если для осуществления той или иной реакции необходимо сближение на определенное расстояние функциональных групп макромолекулы, находящихся не рядом по цепи, а разделенных десятками звеньев, то произойдет реакция или нет, будет зависеть от того, реализуется или нет необходимая для этого сближения конформация, и если она реализуется, то как велика вероятность такого события и каково время жизни такой благоприятной конформации. Эффекты такого рода с изменением скоростей в десятки тысяч и миллионы раз характерны для ферментативных реакций, где роль конформационного вклада громадна. Примером может служить реакция гидролиза сложноэфирной связи в молекулах нитрофениловых эфиров с участием природного катализатора — химотрипсина:

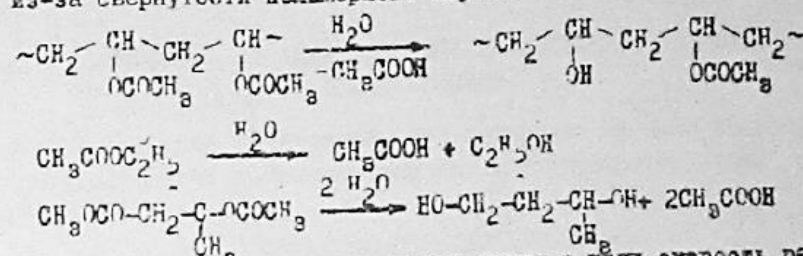


Скорость гидролиза под действием α -химотрипсина в нативной форме в 10^5 раз больше, чем под действием денатурированного химотрипсина, в котором химическая последовательность звеньев та же, но форма молекулы меняется. Это происходит потому, что

в нативной форме α -химотрипсина два из его аминокислотных остатков — гистидин и серин — находятся рядом, хотя и разделены по цепи 137 аминокислотными остатками. Это позволяет им образовать каталитический центр, включающий комбинацию OH-групп и имидазольных колец, обеспечивающую быструю двухстадийную реакцию с регенерацией каталитического центра. При денатурации и третичная структура разрушается, гистидин и серин оказываются удаленными друг от друга, и активность катализатора резко падает.

Второй тип конформационных эффектов обусловлен тем, что процесс химического превращения макромолекулы одного типа и строения в молекулу другого типа и строения в соответствии с данной реакцией всегда связан с изменением формы макромолекулы в растворе, поскольку меняется ее химический состав, характер внутри- и межмолекулярного взаимодействия, потенциальные барьеры вращения и т.д. Конформация цепи, обеспечивавшая доступность реагента ко всем звеньям в начале процесса, например, может уже не реализовываться на более поздних стадиях, что приводит к замедлению реакции. Возможны и обратные случаи, когда реакция ускоряется за счет разворачивания цепи в данной среде по ходу превращения.

Эффект такого типа проявляется в реакции гидролиза поливинилацетата, протекающей с замедлением по сравнению с низкомолекулярными моделями — этилацетатом и 1,3-диацетоксибутаном. Это замедление связывают с уменьшением доступности эфирных групп из-за свернутости полимерного клубка



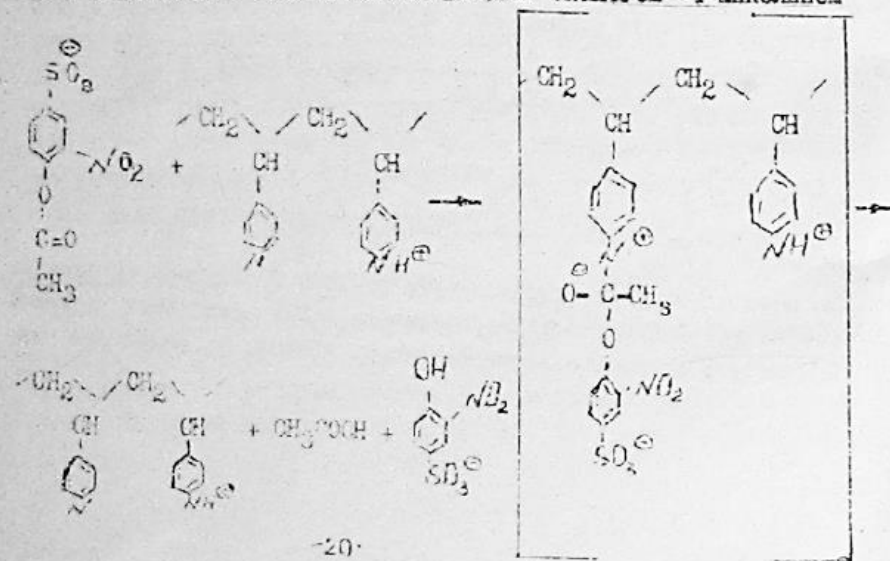
По мере накопления гидроксильных групп в цепи скорость реакции возрастает и при степени превращения ~20% становится равной скорости гидролиза низкомолекулярных эфиров. Очевидно, при та-

кой конверсия клубки разворачиваются настолько, что все функциональные группы становятся равнодоступными для гидролизующего агента.

5. При рассмотрении реакций, протекающих в таких условиях, когда возможна ассоциация и агрегация макромолекул в растворе, и реакций, протекающих в твердой фазе, необходимо учитывать надмолекулярные эффекты. Наличие надмолекулярных образований приводит, в первую очередь, к уменьшению скорости диффузии и низкомолекулярного реагента к функциональным группам полимера. Примером могут служить многочисленные реакции по функциональным группам целлюлозы, скорость и полнота прохождения которых зависят от характера предварительной обработки, "активации" целлюлозы. Так, например, гидрообработка способствует увеличению максимальной глубины превращения в реакции ацетилирования, т.е. вода, вызывая набухание целлюлозы, повышает доступность гидроксильных групп. С другой стороны, наличие надмолекулярных образований в растворе может привести к неоднородности продуктов реакции.

6. Реакционная способность функциональных групп макромолекул может меняться под действием электростатических эффектов, связанных с взаимодействием заряженной макромолекулы с реагирующими частицами.

Примером такого рода реакций может служить гидролиз 3-нитро-4-ацетоксибензолсульфоната полимерным реагентом - поли-4-винилпиридином и его низкомолекулярным аналогом - 4-пиколином



Собственно катализатором выступают неионизованные пиридиновые ядра, как нуклеофильный реагент, однако реакции способствует электростатическое притяжение отрицательно заряженного аниона субстрата к поликатиону частично ионизованного поливинилпиридина. Скорость реакции в зависимости от доли ионизованных звеньев пиридина проходит через максимум, соответствующий примерно 75% неионизованных пиридиновых групп. Поскольку ионизации препятствует высокий положительный заряд цепи, то число реакционноспособных пиридиновых групп при низких значениях pH оказывается значительно выше, чем для низкомолекулярного аналога - 4-пиколина (в 60-100 раз). Поэтому по обеим причинам - меньшей доле активных неионизованных групп и отсутствию электростатического притяжения субстрата к катализатору - низкомолекулярный аналог поливинилпиридина работает с меньшей скоростью. Эффект имеет место и в случае равных степеней ионизации полимерного и низкомолекулярного катализаторов. Одной из причин может быть зависимость микроконцентрации низкомолекулярного реагента волизи макромолекулы от степени ионизации функциональных групп, что приводит к одновременному проявлению сразу двух "полимерных эффектов".

Вообще, следует заметить, что все перечисленные "полимерные эффекты" редко проявляются "в чистом виде" - по отдельности. Обычно макромолекулярная реакция сопровождается сразу несколькими из этих эффектов, и кроме того они еще влияют друг на друга, так что картина получается достаточно сложная.

II. Реакции, не сопровождающиеся изменением степени полимеризации

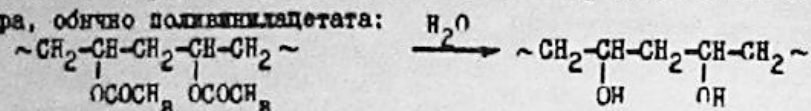
К реакциям, протекающим без изменения степени полимеризации, относятся полимераналогичные и внутримолекулярные реакции.

§ I Полимераналогичные превращения

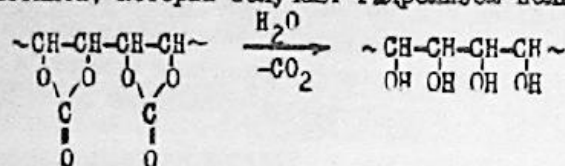
Полимераналогичные превращения - это химические реакции функциональных групп полимера с низкомолекулярными соединениями, протекающие без разрыва химических связей основной цепи

макромолекулы. Продукты полимераналогичных превращений имеют строение основных цепей, аналогичное строению исходных полимеров, поэтому эти реакции и получили такое название.

Можно выделить два основных направления в использовании полимераналогичных реакций: во-первых, путем полимераналогичных превращений удается получить полимеры, которые непосредственно из мономеров получить нельзя из-за того, что соответствующие мономеры либо не известны, либо не способны вступать в реакцию полимеризации. Классическим примером является поливиниловый спирт, который получают только гидролизом сложного эфира, обычно поливинилацетата:



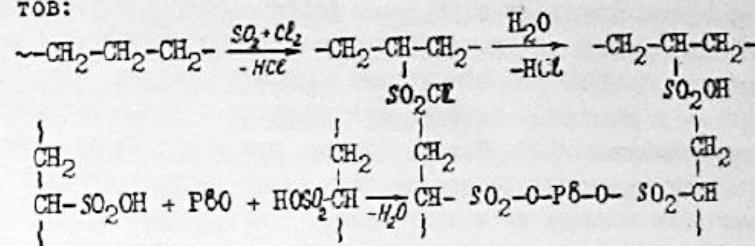
и полигидроксиметилен, который получают гидролизом поливинил-ленкарбоната:



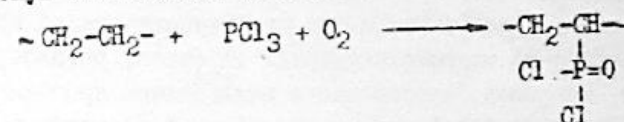
Мономеры - виниловый спирт и винилэтиленгликоль не существуют. Таким образом, полимераналогичные превращения являются единственным способом получения этих полимеров, которые находят самое разнообразное применение. Так, полигидроксиметилен используют в качестве добавок к волокнам для увеличения их гидрофильности и, как следствие этого, увеличения способности к окрашиванию, а поливиниловый спирт - это синтетическое волокно, синтетическая бумага, а в виде водного раствора его применяют в медицине в качестве плазмозамениителя крови.

Вторым важным направлением в использовании полимераналогичных превращений является применение их в качестве способа химической модификации полимеров. Вообще, модификация полимеров - это направленное изменение некоторых определенных свойств материала с добавлением новых или устранением нежелательных качеств. Химические превращения функциональных групп макромолекул могут существенно менять химические и физико-механические свойства полимерных материалов. Классическим примером яв-

ляется получение разнообразных производных целлюлозы (ацетилцеллюлоза, нитроцеллюлоза, карбоксилцеллюлоза и т.д.). Другим примером полимераналогичной реакции, проводимой в промышленных масштабах, может служить хлорирование полиэтилена. Полиэтилен имеет температуру стеклования - 70°C, т.е. при комнатной температуре его, в принципе, можно использовать в качестве каучука. Однако, вследствие способности полиэтилена к кристаллизации при комнатной температуре он является кристаллическим пластиком. При введении атомов хлора в полиэтилен регулярность цепи нарушается, и полимер теряет способность кристаллизироваться. При содержании хлора 30-40% хлорированный полиэтилен может использоваться как каучук, хотя при дальнейшем увеличении содержания хлора происходит остветчение цепи и повышение температуры стеклования. Если вместо хлорирования полиэтилена подвергнуть его сульфохлорированию, то полимер будет устойчив к растрескиванию, не будет набухать в маслах, а наличие реакционноспособных групп - SO_2Cl - позволяет проводить дальнейшую модификацию продукта, например, вулканизацию окислами многовалентных металлов с получением теплоустойчивых продуктов:

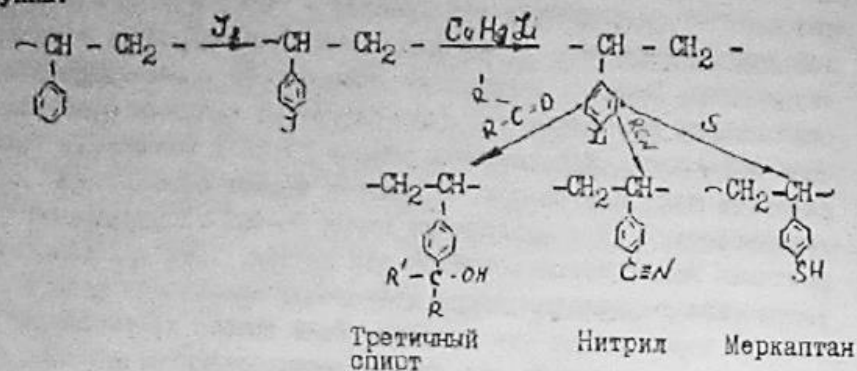


Фосфохлорирование полиэтилена придает ему не только химическую активность, но и огнестойкость:



Вообще, введение активных групп в полимер, не содержащий реакционноспособных функциональных групп, является весьма распространенным приемом химической модификации. Так, например,

металлизирование полистирола открывает большие возможности для дальнейших химических превращений, т.к. наличие атома металла позволяет ввести в полимер практически любые функциональные группы:



Полимерные меркаптаны на основе полистирола являются селективными реагентами. Получаемые при окислении последних открытые структуры легко восстанавливаются снова до меркаптанов, что позволяет использовать их в качестве редокс-полимеров, т.е. полимеров, способных к обратимым окислительно-восстановительным превращениям. Продукт диазотирования полиаминостирола способен вступать в различные реакции азосочетания с образованием полимерных азокрасителей. Таким образом, как можно видеть из рассмотренных примеров, исходя из двух таких распространенных полимеров как полиэтилен и полистирол, можно только путем полимераналогичных превращений получить огромное количество полимеров, обладающих самыми различными свойствами.

Рассматривая кинетику и механизм полимераналогичных реакций, следует иметь в виду, что в них практически всегда проявляются какие-либо из макромолекулярных эффектов, рассмотренных выше. Так, например, хлорирование полиэтилена протекает с замедляющим эффектом соседа, кроме того в этой реакции может проявиться и маломолекулярный эффект. Гидролиз поливинилацетата сопровождается конформационным и электростатическими эффектами и т.д.

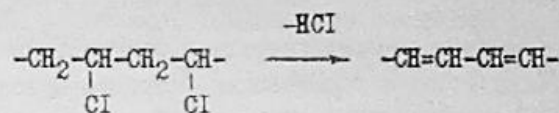
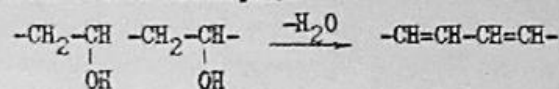
§ 2 Внутримолекулярные реакции

Внутримолекулярные реакции - это реакции, в которых участвуют функциональные группы или атомы, принадлежащие одной и той же макромолекуле.

Внутримолекулярные реакции можно разделить на три группы.

1) Реакции, сопровождающиеся выделением низкомолекулярных продуктов и приводящие к образованию соединений с ненасыщенными и связями.

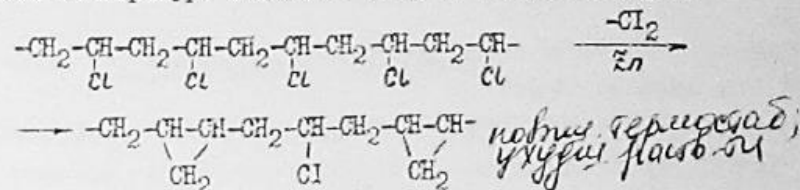
Так, при дегидратации поливинилового спирта и дегидрохлорировании поливинилхлорида



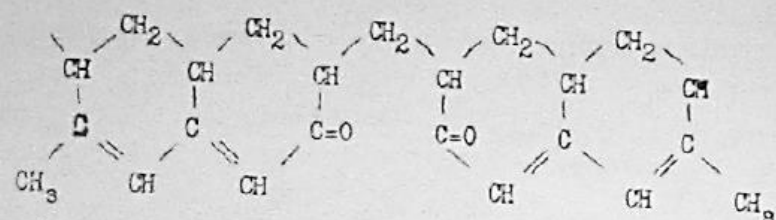
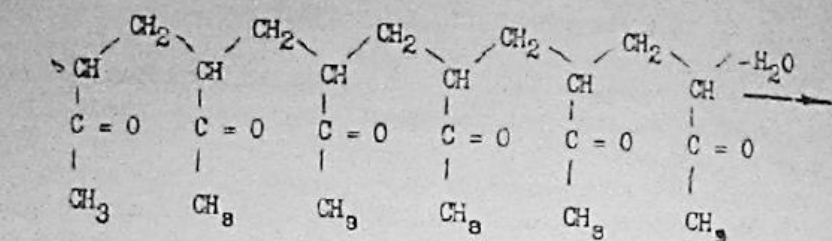
образуется поливинилен $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$, содержащий длинные последовательности сопряженных связей и обладающий, вследствие этого высокой термостабильностью, полупроводниковыми и магнитными свойствами. + полярность

2) Реакции, приводящие к образованию циклов.

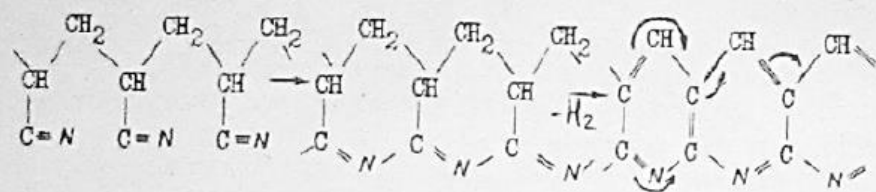
Эти реакции могут протекать как с участием низкомолекулярного реагента, так и без него. Так, например, цинк при повышенной температуре отщепляет хлор от поливинилхлорида:



Примером реакции, протекающей без участия низкомолекулярного реагента может служить внутримолекулярная альдольная конденсация полиметилвинилкетона

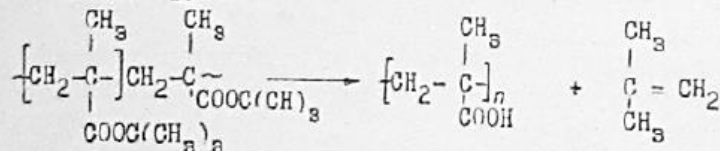


Длительное нагревание полиакрилонитрила в присутствии нуклеофильного реагента приводит к образованию "черного орлона" — продукта, имеющего систему сопряженных связей, благодаря которой он обладает черной окраской, высокой термостойкостью (до 800°C) и полупроводниковыми свойствами.



3) Реакции отщепления низкомолекулярных продуктов без образования ненасыщенных связей.

Таким реакциям подвержены полимеры, содержащие разветвленные боковые группы:



поли-трет-бутилметакрилат.

Внутримолекулярные реакции, так же как и полимераналогичные, проявляют все перечисленные выше особенности. Кроме того, их кинетике присуща и особая специфика. Так, реакции, в результате которых образуется система сопряженных связей, идут по автокаталитическому механизму и во многих случаях проходят практически до конца, тогда как реакции, идущие по случайному механизму, никогда не доходят до 100%-ного превращения. При случайном взаимодействии функциональных групп друг с другом, как можно видеть на примере реакции отщепления хлора от поливинилхлорида или альдольной конденсации полиметилвинилкетона, всегда остается некоторое количество "блокированных" непрореагировавших групп, которые не могут вступить в реакцию, т.к. имеют с обеих сторон прореагировавших соседей.

Кинетика внутримолекулярных реакций первого и второго типа, протекающих по случайному механизму (без учета макромолекулярных эффектов), описывается следующим уравнением:

$$C(t) = \exp \{-2(1 - e^{-kt})\},$$

где C — молярная концентрация непрореагировавших функциональных групп, а k — константа скорости. Как видно из уравнения, при $t \rightarrow \infty C \rightarrow 1/e^2$, т.е. количество непрореагировавших функциональных групп в конце реакции равно $1/e^2 \approx 13.5\%$. В случае проявления каких-либо из макромолекулярных эффектов кинетическое описание внутримолекулярных реакций значительно усложняется.

III. РЕАКЦИИ, ПРИВОДЯЩИЕ К УВЕЛИЧЕНИЮ СТЕПЕНИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

§ I. Межмолекулярные реакции

Межмолекулярные реакции — это реакции двух или нескольких макромолекул, протекающие либо непосредственно между макромолекулами, либо при участии низкомолекулярного реагента.

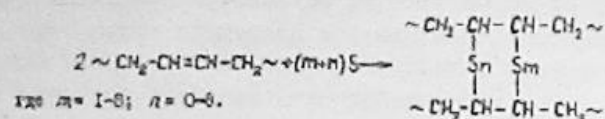
Существенной особенностью полимерных веществ является высокая чувствительность некоторых их свойств и, в первую очередь, растворимости и текучести к воздействию относительно ма-

лих количеств реагентов, если такое воздействие прямо или косвенно ведет к образованию химических связей между макромолекулами. В самом деле, достаточно, например, образовать одну межмолекулярную связь с участием лишь одного из многочисленных звеньев каждой макромолекулы, чтобы все их связать в единую трехмерную структуру. Образование химических связей между макромолекулами эластомеров (каучуков) называют вулканизацией. Это классический пример межмолекулярной реакции в полимерах.

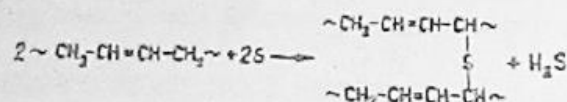
Различают серную вулканизацию, бессерную и вулканизацию под действием излучения.

Серную вулканизацию проводят путем нагревания при температуре 130–160°C смеси серы с полимером, содержащим двойные связи.

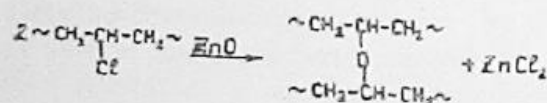
Реакция протекает по следующей схеме:



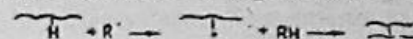
Кроме того, возможно взаимодействие серы с подвижным атомом водорода, находящимся в α -положении по отношению к двойной связи, с образованием сшитого полимера, содержащего ненасыщенные связи:



Бессерная вулканизация характерна для каучуков, не содержащих двойных связей. Например, вулканизацию каучуков на основе хлорированного полиэтилена можно проводить под действием окислов металлов:



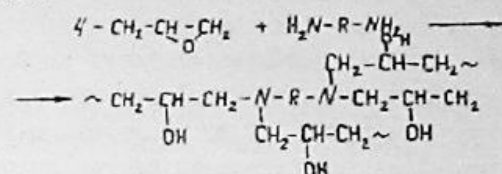
Вулканизацию можно осуществить под действием свободных радикалов или под действием излучения. Механизм реакции заключается в отрыве подвижного атома, например, атома водорода, от полимерной цепи с образованием на цепи свободных радикалов, рекомбинация которых приводит к образованию сшитого продукта:



К межмолекулярным реакциям можно отнести и отверждение пластических масс – процесс образования трехмерных полимеров из олигомеров.

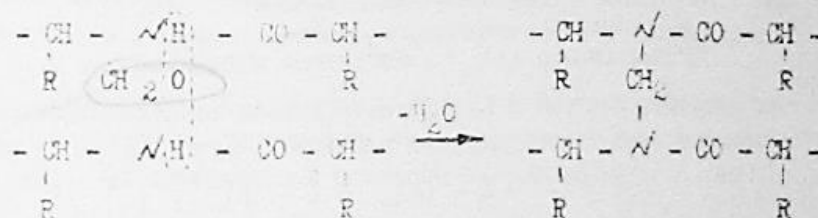
Рассмотрим процесс отверждения эпоксидной смолы, полученной при взаимодействии дифенилолпропана с избытком эпихлоргидрина. В этом случае концевыми группами макромолекул будут являться группы $-\text{CH}_2 - \underset{\text{O}}{\underset{|}{\text{CH}}} - \text{CH}_2 -$, при взаимодействии которых с четы-

рьмя подвижными атомами диамина образуется полимер пространственного строения:



Эпоксидные смолы обладают высокой адгезией и клеящей способностью. Обычно их заливают в форму и отверждают с образованием сшитого полимера, характеризующегося высокой механической прочностью. В этом случае реакция протекает без выделения побочных продуктов и практически без усадки.

Примером межмолекулярных реакций является также дубление белков формальдегидом, которое протекает по следующей схеме:



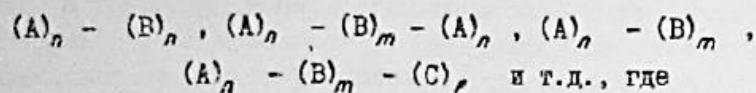
Образующийся продукт, в отличие от белка, характеризуется крайне низкой растворимостью.

Из приведенных примеров видно, что для изменения физико-механических свойств полимера вполне достаточно небольшого количества низкомолекулярного реагента, т.к. возникновение даже одной поперечной химической связи между макромолекулами приводит к образованию пространственно сшитого полимера.

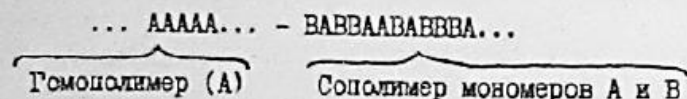
§2. Блок- и привитая сополимеризация

Одним из широко используемых методов химической модификации полимеров является блок-и привитая сополимеризация. В отличие от статистических сополимеров, в макромолекулах которых чередуются или беспорядочно расположены по цепи отдельные мономерные звенья, макромолекулы блок-и привитых сополимеров состоят из нескольких химически связанных последовательностей различающихся по составу или строению.

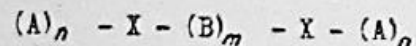
В том случае, если последовательности звеньев — блоки соединяются в линейную цепь, то такой сополимер носит название блок-сополимера. В зависимости от числа компонентов, количества, длины и характера распределения блоков по цепи строение макромолекул блок-сополимеров может быть изображено в следующем виде:



A, B, C — мономерные звенья; n, m, l — число таких звеньев в блоке. Помимо гомополимеров компонентами блок-сополимера могут быть сополимеры:

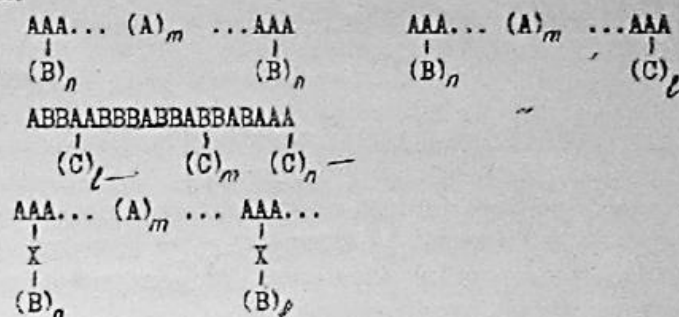


Соединение блоков может осуществляться не непосредственно, а с помощью низкомолекулярного сшивающего агента X, например:



Полимеры, полученные из одного мономера и содержащие чередующиеся блоки различной структуры (например, изо- и синдиотактической конфигурации) называются стереоблок-сополимерами.

Привитые сополимеры представляют собой разветвленные высокомолекулярные соединения, макромолекулы которых состоят из нескольких химически связанных разнородных последовательностей мономерных звеньев — основной цепи и боковых ответвлений. Различные типы этих сополимеров могут быть изображены следующим образом:



Блок-и привитые сополимеры, как правило, сочетают свойства составляющих их гомополимерных и сополимерных блоков. На этом основана модификация одного полимера "полимерными" свойствами второго компонента и этим, в основном, такие сополимеры отличаются от обычных статистических сополимеров, которые не проявляют комплекса свойств, характерных для гомополимеров каждого из индивидуальных компонентов. Так, например, прививка винилацетата ($CH_2 = CH$) к политетрафторэтилену ($CF_2 - CF_2$)_n, образующего на поверхности последнего поливинилацетатное "осрамление", придает политетрафторэтилену адгезионные свойства и наряду с сохранением высокой температуры плавления политетрафторэтилена — способность к окрашиванию (т.е. свойства, характерные для поливинилацетата и отсутствующие у политетрафторэтилена).

Блок-и привитые сополимеры, в особенности состоящие из резко разнородных компонентов, несколько напоминают смеси полимеров, однако их существенным отличием от последних является

наличие химических связей между блоками, что делает такие системы кинетически устойчивыми и предотвращает возможность их распада с выделением отдельных компонентов.

Использование блок-и привитой сополимеризации значительно расширяет возможности получения полимерных материалов с разнообразными свойствами, так как становится возможным сочетать в одной макромолекуле участки цепей разнообразных по свойствам полимеров — природных и синтетических, карбоцепных и гетероцепных, гибких и жестких, гидрофобных и гидрофильных, регулярных и нерегулярных, а также ряда других полимеров и сополимеров.

Получение блок-и привитых сополимеров

Многочисленные реакции синтеза блок-и привитых сополимеров можно разделить на две группы: 1) взаимодействие полимера (макромолекулярного инициатора) с мономером; 2) взаимодействие двух или более полимеров друг с другом.

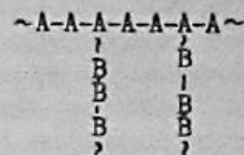
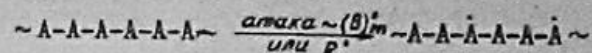
1. Взаимодействие макромолекулярных инициаторов с мономером

В основе этого типа реакций лежит использование полимерного компонента в качестве макромолекулярного инициатора, содержащего или образующего активные группы на концах или в середине цепи макромолекулы. Активными группами могут являться некоторые функциональные группы, долгоживущие концы растущих цепей (при радикальной, ступенчатой, ионной или координационно-ионной полимеризации) и различные группировки (перекисные, гидроперекисные), способные при соответствующих условиях выполнять роль инициаторов полимеризации. Рассмотрим более подробно эти способы.

1. Реакция передачи цепи через полимер

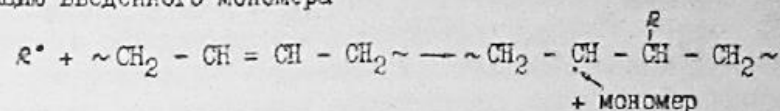
Одним из простейших и наиболее распространенных методов промышленного синтеза привитых сополимеров является проведение

радикальной полимеризации мономера В, образующего привитые боковые цепи в присутствии полимера типа (А)_n.

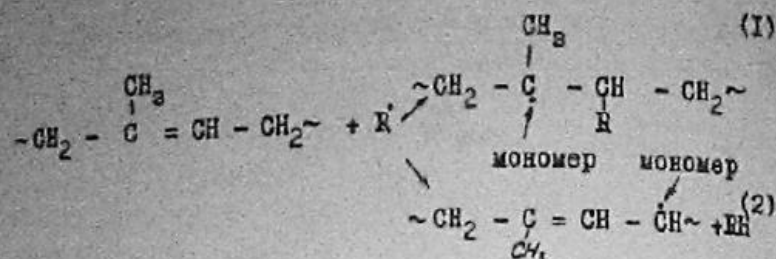


В этом случае в результате передачи цепи через полимер (отрыв от макромолекулы (А)_n атома водорода или другого подвижного атома под действием макрорадикала (В)_m^{*} или под действием инициатора (R^{*}) возникают активные центры на полимере (А)_n, инициирующие полимеризацию и прививку мономера В. Для увеличения числа прививаемых цепей обычно в полимер заранее вводит группировки, содержащие подвижные атомы (Cl, Br, I, SH и другие) путем химических превращений звеньев, либо осуществляют синтез основной цепи макромолекул путем сополимеризации основного мономера с сомономером, содержащим подвижный атом.

Реакция передачи цепи широко используется для получения привитых сополимеров на основе ненасыщенных полимеров, т.е. для модификации свойств различного типа каучуков, путем прививки к ним мономеров винилового ряда (метилметакрилат, стирол, акрилонитрил). Так, например, при реакции передачи цепи через полибутадиен радикал инициатора присоединяется по двойной связи с образованием активного макрорадикала, который инициирует полимеризацию введенного мономера

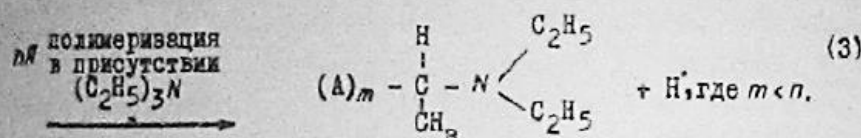


Если вместо полибутадиена использовать полиизопрен, то механизм прививки несколько меняется. В этом случае радикал инициатора может как непосредственно "атаковать" двойную связь, так и взаимодействовать с подвижным атомом водорода α-метиленовой группы полиизопрена, что приведет к образованию двух типов макрорадикалов по следующей схеме:



Кинетический анализ системы полиизопрен-метилметакрилат показывает, что 35-45% прививаемых полимерных цепей образуются по реакции (1).

Для синтеза блок-сополимеров указанным методом обычно используют макромолекулярные агенты передачи цепи и макромолекулярные фотосенсибилизаторы. Блок-сополимеры по этому способу получают в две стадии. Сначала проводят радикальную полимеризацию одного из мономеров (А), в присутствии активных агентов передачи (CBr₄, CCl₃Br, CCl₄, N(C₂H₅)₃ и др.), например:



На второй стадии получают блок-сополимер путем полимеризации второго мономера (В) в присутствии полученного макромолекулярного агента передачи цепи (3).

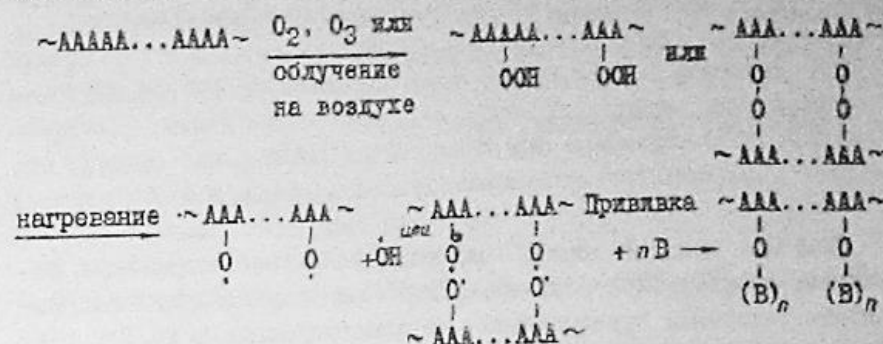


Основные недостатки метода передачи цепи заключаются в образовании значительных количеств гомополимеров, трудности регулирования степени полимеризации блоков и привитых цепей, частоты их расположения. Однако технологическая простота этого метода способствует его широкому использованию в лабораторной и промышленной практике.

2. Макромолекулы-инициаторы перекисного типа

Как известно, соединения, содержащие перекисные и гидроперекисные группы, в определенных условиях распадаются с образованием радикалов, способных инициировать полимеризацию. Если указанные группы химически связаны с макромолекулой, то их разложение в присутствии мономера приводит к образованию блок- и привитых сополимеров.

Для получения привитых сополимеров введение перекисных и гидроперекисных групп легче всего осуществляется либо за счет окисления природных и синтетических полимеров (кислородом или озоном), либо за счет облучения исходных полимеров ионизирующими излучениями (γ-лучи, быстрые электроны, нейтроны и пр.). Общая схема протекающих реакций может быть изображена следующим образом:

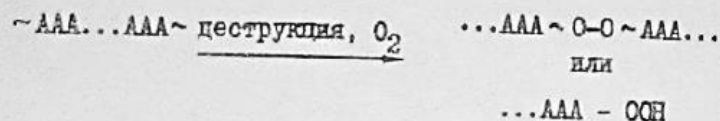


Образующиеся продукты окисления устойчивы при комнатной температуре и разлагаются при температурах 70-100°C. В том случае, если разложение перекисных или гидроперекисных групп осуществляется при повышенных температурах, наряду с образованием привитых сополимеров происходит гомополимеризация введенного мономера за счет наличия радикалов OH·, инициирующих полимеризацию. Если же разложение кислородсодержащих групп вести в присутствии окислительно-восстановительной системы, например, по реакции $\sim\text{AAAA}\dots\text{AAAA}\sim + \text{Fe}^{+2} \rightarrow \sim\text{AAA}\dots\text{AAA}\sim + \text{Fe}^{+3} + \text{OH}^-$

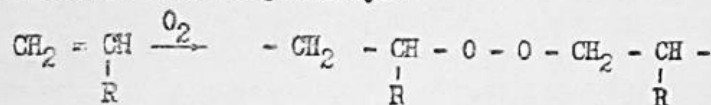
то удается получать привитые сополимеры, не содержащие гомополимеров, т.к. в этом случае отсутствуют продукты радикального типа, инициирующие гомополимеризацию второго мономера.

Для синтеза блок-сополимеров введение перекисных и гидроперекисных групп осуществляется при иницировании полимеризации мономеров различного рода перекисями (такими как перекись трет-бутила $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{OOH}$, полимерная перекись фталида $[-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-]_n$ и гидроперекисями (например, моно- и дигидроперекись *n*-диизопропилбензола и др.) при сравнительно низких температурах до неглубоких степеней конверсии. Полученные полимеры, содержащие перекисные связи в концевых группах и (или) в середине макромолекул, растворяют во втором мономере; блок-сополимеризацию ведут при более высоких температурах, чем гомополимеризацию первого мономера.

Перекисные и гидроперекисные группировки могут быть введены в полимер при проведении механической деструкции полимеров в присутствии кислорода (можно воздуха):



Наиболее простой способ получения полимеров, содержащих перекисные группы, — это полимеризация в массе ряда виниловых мономеров (стирола, винилацетата, метилметакрилата и др.) в присутствии растворенного кислорода, когда перекисные связи входят в основную цепь макромолекул:

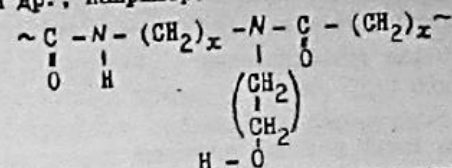


Использование такой перекиси для синтеза блок-сополимеров практически не приводит к образованию гомополимера, который почти всегда образуется при термически-активированном распаде макромолекулярных перекисей и гидроперекисей. Для этого на стадии блок-сополимеризации разложение макромолекулярных инициаторов осуществляется в присутствии окислительно-восстановительных систем, как и при получении привитых сополимеров.

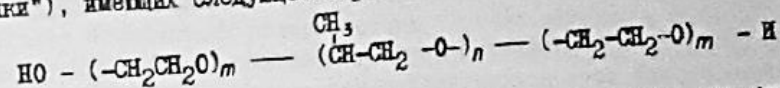
3. Макромолекулы-инициаторы ступенчатой полимеризации

Используя подвижные атомы водорода гидроксильными, карбоксильными, аминными, тиольными и др. группами ряда полимеров, располагающихся либо в середине макромолекул, либо на их концах, можно осуществлять, соответственно, привитую и блок-сополимеризацию этих полимеров с мономерами, полимеризующимися по механизму ступенчатой полимеризации.

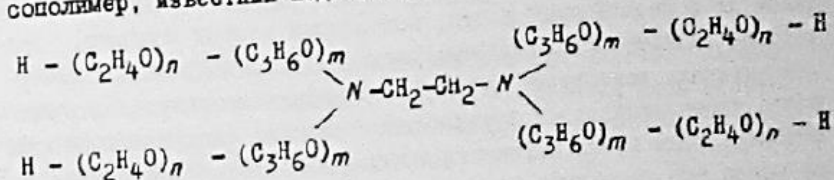
Таким путем получают, например, привитые сополимеры окиси этилена и таких полимеров, как полиамиды, поливиниловый спирт, целлюлоза и др., например:



Для получения блок-сополимеров можно использовать как полимеры так и низкомолекулярные бифункциональные соединения, концевые группы которых являются инициирующими агентами. Так, например, полипропиленоксид, содержащий концевые гидроксильные группы, может быть использован для иницирования полимеризации окиси этилена с образованием блок-сополимеров ("пиро-ники"), имеющих следующее строение:



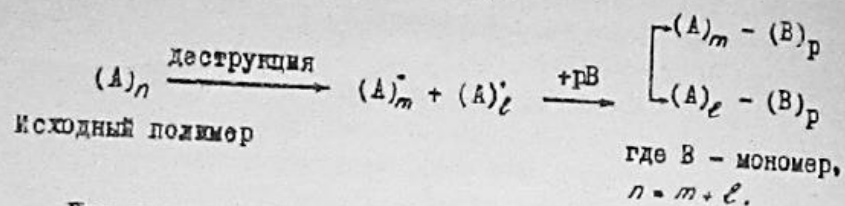
При использовании в качестве инициатора этилендиамин для блок-сополимеризации окиси этилена и окиси пропилена получают блок-сополимер, известный под названием "тетроник".



Преимуществом данного способа перед другими способами получения блок-сополимеров является отсутствие гомополимеров.

4. Механо-химическое инициирование

Макромолекулярными инициаторами блок-сополимеризации могут быть полимерные радикалы, образующиеся при механической деструкции смесей полимер-мономер:



При проведении таких реакций возможно протекание различных побочных процессов, обусловленных деструкцией образующегося гомополимера B, и реакциями передачи как через исходный полимер A, так и гомополимер B; реакции последнего типа приводят к образованию в системе как привитых сополимеров, так и скрещенных структур.

5. Фото-химические и радиационно-химические процессы

Первый из указанных способов, представляющий собой пример своеобразной пост-полимеризации используют, в основном, для синтеза блок-сополимеров. Этот способ основан на фото-химическом инициировании полимеризации виниловых соединений, удалении растущих полимерных радикалов из "своего" мономера и введении их в реакционный сосуд, содержащий второй мономер, где и осуществляется блок-сополимеризация. Так, например, полимерные радикалы генерируют путем УФ-облучения мономера, протекающего через капилляр и вытекающего в сосуд, содержащий второй мономер. Если время истечения мономера от места инициирования до места его попадания во второй мономер меньше продолжительности жизни макрорадикалов, то образуется блок-сополимер. Для получения блок-сополимеров, не содержащих привитых сополимеров

в гомополимеров, исходный мономер должен иметь низкие значения констант скоростей передачи и обрыва, а второй мономер должен быть реакционноспособным как по отношению к своим радикалам, так и радикалам второго мономера; кроме того он должен иметь низкое значение константы передачи цепи к полимеру.

Для получения привитых-сополимеров широкое распространение получил метод γ -облучения полимера в присутствии жидких или газообразных мономеров в инертной атмосфере. Привитая полимеризация инициируется радикалами, образующимися в полимерных цепях. Эффективность прививки в этом случае зависит от дозы и интенсивности облучения; при этом количество привитых цепей зависит от дозы облучения, а интенсивность облучения определяет степень полимеризации привитых цепей. При больших дозах облучения процесс прививки осложняется деструкцией и разветвлением привитых цепей.

Основной недостаток этого метода - гомополимеризация облучаемого мономера. Однако, этого можно избежать, если облучать твердые полимерные материалы (подложки) в ненасыщенных парах полимеризуемого мономера. При низкой упругости паров мономера активные центры возникают только в подложке, что предотвращает гомополимеризацию и позволяет получать привитой слой только на поверхности материала. Этот метод широко используется для химической модификации поверхностных свойств волокон и пленок, например, для повышения гидрофильности полиолефинов, полиамидов путем прививки водорастворимых полимеров (полиэтиленоксид, полиакриловая кислота, поливинилпирридон).

6. Ионная полимеризация

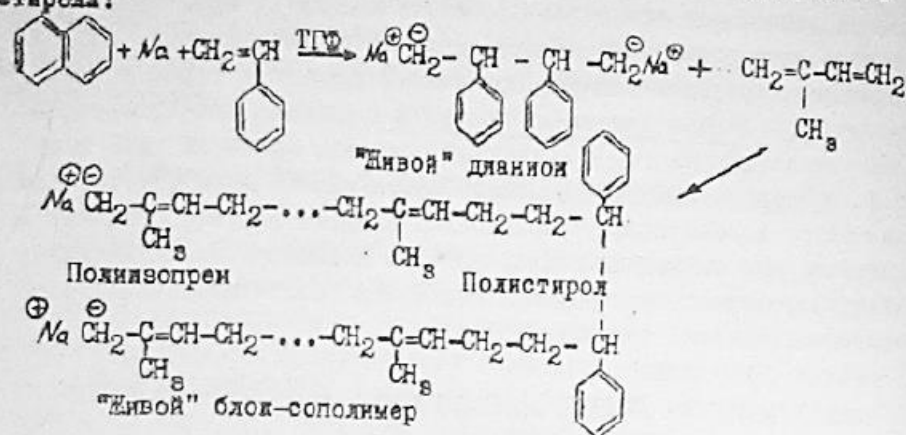
Наибольшие принципиальные возможности для синтеза блок-и привитых сополимеров заданного состава и строения (при отсутствии гомополимеров) открывает использование анионной, катионной и координационной полимеризации.

Отсутствие обрыва в анионной полимеризации при наличии "живых" макромолекул и длительное сохранение активности растущих цепей в процессе координационно-ионной полимеризации позволя-

ют осуществлять непрерывную блок-сополимеризацию различных м.номеров за счет их попеременного введения в реакционную смесь (после 100%-ой конверсии или удаления одного из мономеров) и таким образом регулировать длину, число и порядок чередования полимерных блоков в макромолекулах блок-сополимеров.

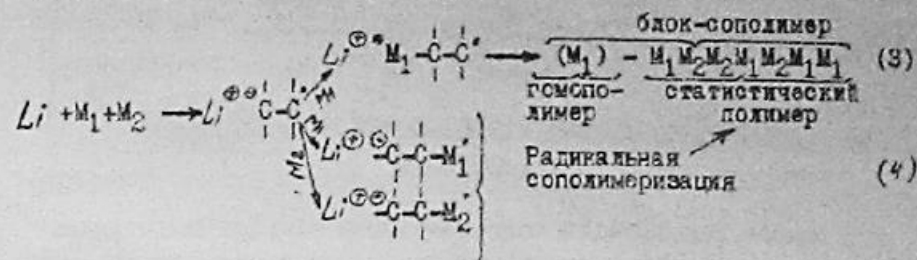
Для получения "живых" цепей наиболее часто используют такие катализаторы как алкил- и арилпроизводные щелочных металлов, (в особенности растворимые в углеводородной и эфирной среде) - бутиллитий, бензиллитий, фенилпропилиллитий, натрий-нафталин и др. Методом "живых" цепей получают блок-сополимеры типа $(A)_n - (B)_m$ и $(A)_n - (B)_m - (A)_p$, например, блок-сополимеры изопрен-стирол, стирол- α -метилстирол, стирол-бутадиен, стирол-бутадиен-изопрен и др.

Ниже представлены реакции, приводящие к получению блок-сополимеров стирол-изопрен, через стадию образования дианиона в стироле:



Далее можно либо продолжать блок-сополимеризацию, добавляя стирол (или другой мономер) в реакционную систему, либо дезактивировать "живые" цепи введением протонодонорного соединения (например, CH_3OH). Используя относительно невысокую скорость роста цепи при полимеризации некоторых мономеров (стирол, метилметакрилат и др.) под влиянием металлического лития и его способность к образованию ион-радикалов, получают блок-сополимеры, состоящие из гомополимерных и сополимерных блоков, за счет одно-

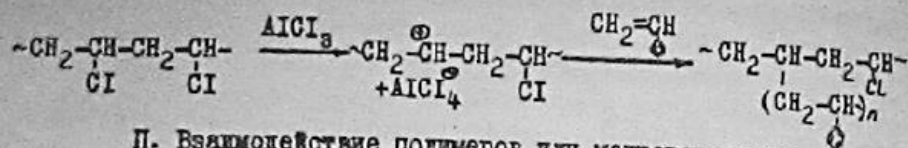
временного роста цепи по обоим механизмам - на анионном конце цепи полимеризуется только гораздо более активный в анионных процессах мономер M_1 (3), а на радикальном - идет обычная для данной пары мономеров M_1 и M_2 радикальная сополимеризация (4)



Широкое применение для синтеза блок-сополимеров, содержащих последовательность звеньев определенной конфигурации нашли некоторые катализаторы Циглера-Натта (например, смеси $\text{TiCl}_3 + \text{AlR}_3$, $\text{TiCl}_4 + \text{LiAlR}_4$, $\text{VOCl}_3 + \text{AlR}_2\text{Cl}$ и др.), способные к образованию "долгоживущих" макромолекул с продолжительностью жизни, составляющей несколько суток. С помощью этих катализаторов получают блок-сополимеры α -олефинов, состоящие из блоков статистических сополимеров, чередующихся с блоками гомополимеров, таких как этилен-пропилен, этилен-бутадиен и др. Таким способом получены, например, блок-сополимеры олефинов (этилен, пропилен, бутадиен) с пропиленоксидом.

В меньшей степени используют ионные и координационно-ионные процессы для получения привитых сополимеров, что обусловлено трудностью создания и регулирования частоты расположения активных центров в полимерных цепях. Подходящие активные центры необходимо создавать либо путем проведения полимераналогичных реакций на полимерах, либо путем сополимеризации специально подобранных пар сополимеров, что значительно осложняет получение привитого сополимера. В качестве примера приведем лишь одну реакцию катионной привитой сополимеризации. Так, поливинилхлорид или его сополимеры, обработанные AlCl_3 или TiCl_4 , способны иницировать катионную полимеризацию стирола.

видеца, трансо-стильбена по следующей схеме:



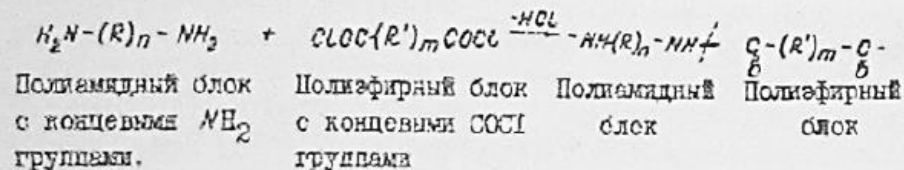
П. Взаимодействие полимеров или макрорадикалов
друг с другом

В основе этих методов получения блок- и привитых сополимеров лежат химические реакции взаимодействия полимерных или олигомерных блоков путем конденсации макромолекул полимеров, содержащих функциональные группы в середине или (и) на концах полимерных цепей путем рекомбинации макрорадикалов различных полимерных блоков.

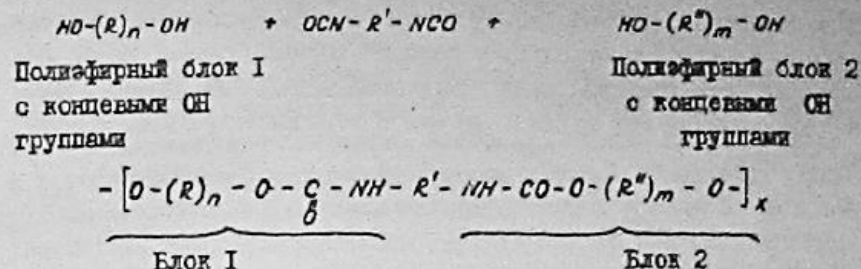
I. Конденсационные методы

Блок-сополимеры по этому методу получают за счет конденсации или поликонденсации двух или более полимерных (сополимерных) блоков, содержащих концевые функциональные группы (такие, как, например, $-OH$, $-COOH$, $-NH_2$ и др.). Эти реакции известны также под названием реакций межцепного взаимодействия.

В том случае, если исходные полимерные блоки содержат по одной концевой функциональной группе, то за счет реакции конденсации образуется блок-сополимер типа $(A)_n - (B)_m$, при наличии двух функциональных групп в каждой макромолекуле гомополимеров - протекает реакция поликонденсации с образованием блок-сополимера по схеме:

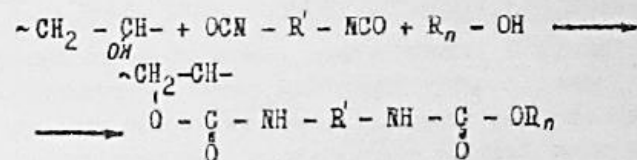
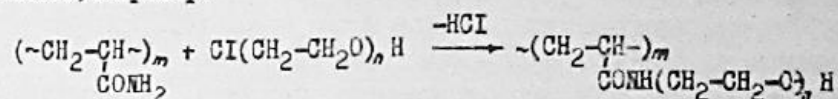


Соединение блоков может осуществляться как путем их непосредственного взаимодействия так и с помощью низкомолекулярных бифункциональных реагентов (диизоцианатов, диаминов, дихлорангидридов):

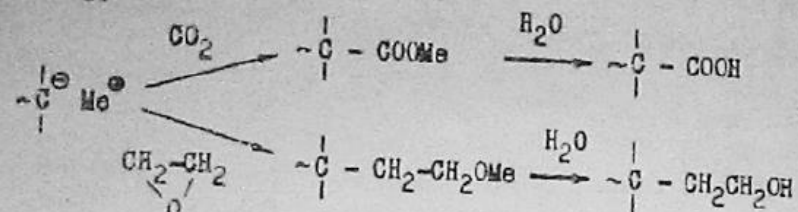


где x — степень полимеризации. Однако в этом случае возможно соединение и однотипных полимерных блоков, что обычно приводит к композиционной неоднородности блок-сополимеров.

Для синтеза привитых сополимеров необходимо, чтобы в одном из полимерных компонентов функциональная группа находилась на конце цепи, а во втором - в боковых группах. В этом случае присоединение боковых цепей также может осуществляться как путем непосредственного взаимодействия функциональных групп, так и с помощью сшивающих низкомолекулярных бифункциональных реагентов, например:

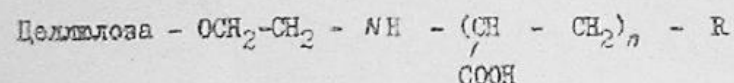
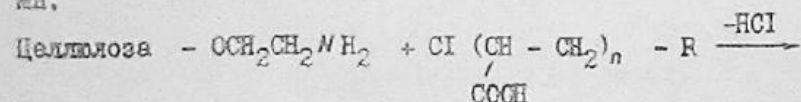


Исходные полимерные блоки с функциональными группами получают методами поликонденсации, ступенчатой полимеризации и радикальной полимеризации с использованием инициаторов, образующих при разложении радикалы с функциональными группами (перекись водорода, γ , γ' -азобис- γ -циан- и -валериановая кислота и др.). Кроме того используют реакции обрыва "живых" цепей некоторыми низкомолекулярными реагентами (вода, CO_2 , окись этилена) образующими при взаимодействии с карбонильном функциональные группы:



Преимуществом поликонденсационного метода синтеза блок-и привитых сополимеров является возможность использования в качестве составляющих компонентов уже готовых и охарактеризованных полимеров с требуемыми свойствами. К недостаткам следует отнести низкие скорости реакций, незначительные выходы сополимеров, а также возможность протекания побочных реакций (особенно для гетероцепных полимеров), осложняющих процессы блок-и привитой сополиконденсации.

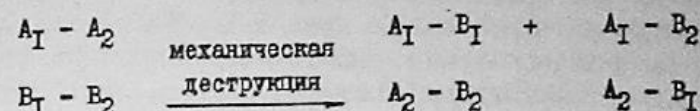
Ряд недостатков этого способа можно преодолеть, проводя конденсацию на границе раздела фаз (так называемая межфазная поликонденсация). Этот метод используют, например, для получения привитых сополимеров на основе β -аминоэтилцеллюлозы и теломеров акриловой кислоты с концевыми галоген-содержащими группами:



Метод межфазной конденсации широко применяется, например, для модификации поверхности шерsti. Так, используя свободные OH- и NH группы белка шерsti, получают привитые сополимеры полиамидов, полиуретанов, полиэфиров и поликарбонатов.

2. Рекомбинация макрорадикалов

Поскольку при механических воздействиях на полимеры (пластификация, вальцевание, перетираание, действие ультразвука и электрогидравлического удара, последовательное замораживание и размораживание растворов полимеров и т.д.) происходит деструкция макромолекул с образованием активных осколков цепи $\dot{\text{R}}$ (преимущественно радикального характера), то при механо-химической обработке смеси полимеров возможно получение блок-сополимеров за счет рекомбинации разнородных отрезков макромолекул.



Кроме того, при подобной обработке смеси двух или более полимеров возможно получение и привитых сополимеров за счет рекомбинации макрорадикалов, несущих неспаренный электрон на конце и в середине цепи (последние образуются, в основном, путем реакции передачи цепи к полимеру). Однако, так как наряду с деструкцией макромолекул исходных полимеров происходит деструкция и вновь образующихся полимерных цепей и помимо рекомбинации радикалов возможны реакции передачи цепи, диспропорционирования и др., то продукты механо-крекинга, как правило, содержат смесь привитых, разветвленных и сшитых гомополимеров и сополимеров. Поэтому для практического применения, как правило, отдельные компоненты не выделяют из реакционной смеси, а используют продукты механического синтеза часто в смеси с соответствующими гомополимерами. Механический метод используют широко для получения блок-и привитых сополимеров на основе раз-

литного рода эластомеров с целью улучшения их физико-механических свойств (жесткости, прочности и т.д.), а также для повышения ударной прочности ряда более жестких полимеров (полиэтилена, поливинилхлорида и др.) за счет их модификации эластомерами.

II. Свойства и области применения блок-и привитых сополимеров

Рассмотренные методы синтеза принципиально позволяют сочетать неограниченное число различных типов макромолекул друг с другом и в настоящее время получено около десятка тысяч привитых и блок-сополимеров разнообразного строения. Однако, большинство из известных методов синтеза приводят, как правило, к получению систем, содержащих наряду с требуемым сополимером исходные или образовавшиеся в процессе блок-или привитой сополимеризации гомополимеры. Кроме того, в некоторых случаях, как уже указывалось выше, возможно образование разветвленных и сшитых гомополимеров, блок-и привитых сополимеров иного строения, чем предполагаемое. Именно из-за трудностей при выделении и идентификации охарактеризовано пока относительно небольшое число блок-и привитых сополимеров. Между тем такие характеристики блок-и привитых сополимеров как химический состав, число, длина, порядок чередования блоков и привитых цепей являются определяющими в проявлении и регулировании их свойств. Пока изучены лишь основные экспериментально найденные закономерности в изменении некоторых физико-химических свойств блок-и привитых сополимеров по сравнению с соответствующими гомополимерами, которые кратко будут рассмотрены ниже. В некоторых случаях для ряда практических областей применения блок-и привитые сополимеры выделяют из реакционной смеси, а продукты синтеза (например, при механических способах) часто используют в смеси с соответствующими гомополимерами.

Основной особенностью, определяющей комплекс физико-механических свойств блок-и привитых сополимеров является тенденция таких систем к микрорасслаиванию. Процессы микрорасслаивания сопровождаются образованием микрообластей, в которых "отбрасываются" участки цепей (блоков) одноклассовой химической природы или строения.

Этот отбор происходит либо непосредственно в процессе блок-или привитой сополимеризации и выделения сополимеров, либо в результате их последующей обработки (тепловой, механической и т.д.). Однако наличие химических связей между различными частями макромолекул препятствует полному макрорасслаиванию блок-и привитых сополимеров с образованием отдельных фаз, что резко отличает их от соответствующих термодинамически неустойчивых смесей полимеров и обеспечивает им целый ряд важных практических применений в области получения совместных при эксплуатации полимерных систем. Наличие микрообластей, обогащенных тем или иным полимерным компонентом резко отличает свойства блок-и привитых сополимеров от соответствующих свойств статистических сополимеров того же состава, что обуславливает, в большинстве случаев, аддитивность их структурно-механических свойств.

В случае совместных друг с другом полимерных компонентов в блок- или привитом сополимере происходит взаимная пластификация полимеров и такие системы мало отличаются от физических смесей этих же компонентов.

Так, например, сочетание свойств полимерных компонентов достаточно четко проявляется при исследовании термомеханических свойств блок-и привитых сополимеров. Такие сополимеры, в зависимости от числа компонентов, могут проявлять несколько температур стеклования, а их температура течения определяется в наибольшей температурой течения одного из компонентов, благодаря чему возможно расширение интервала высокоэластического состояния. Так, например, блок-сополимер бутадиена и стирола имеет две температуры стеклования при 0° и $+100^{\circ}\text{C}$. Именно поэтому реакция привитой сополимеризации широко используется для расширения интервала проявления обратной деформации ряда природных полимеров, например, целлюлозы или крахмала, для которых высокоэластическое состояние не реализуется, поскольку температура стеклования этих полимеров лежит выше температуры их химического разложения (рис. I).

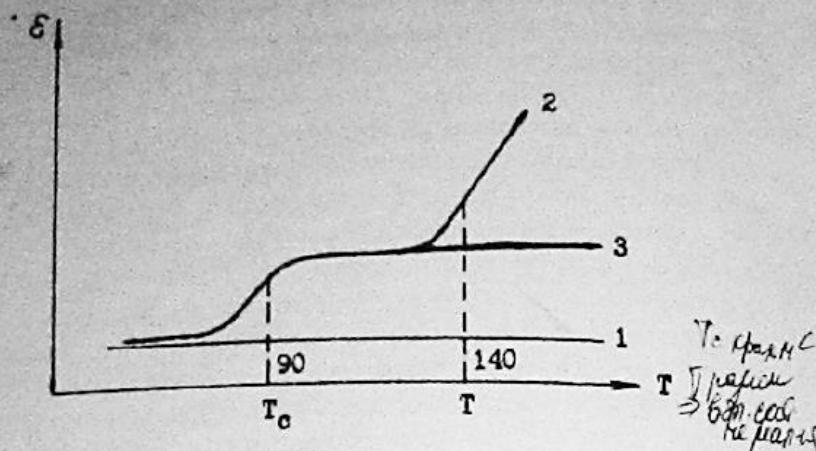


Рис.1. Термомеханические кривые (зависимость деформации от температуры при постоянной нагрузке) крахмала (1), полистирола (2) и привитого сополимера Stärke на крахмал (3).

Поскольку деформация полимера в высокоэластическом состоянии осуществляется за счет проявления сегментальной подвижности, то температура стеклования привитого сополимера соответствует температуре стеклования компонента с минимальной температурой стеклования (в данном случае полистирола). Вязко-текучее состояние для такого привитого сополимера не реализуется.

Пластификация блок-и привитых сополимеров осуществляется строго избирательно за счет селективного растворения пластификатора в соответствующих микрообластях.

Именно наличие микрообластей объясняет возможность раздельной кристаллизации компонентов блок-и привитых сополимеров, состоящих из разнородных кристаллизующихся блоков, иногда с незначительными понижениями температур плавления соответствующих гомополимеров, как например в случае блок-сополимеров этилена и пропилена. Термограмма (рис.2) такого блок-сополимера характеризуется двумя раздельными пиками плавления, указывающими на

наличие двух разных типов кристаллитов, из которых одни относятся к последовательностям этиленовых звеньев, а другой — пропиленовых.

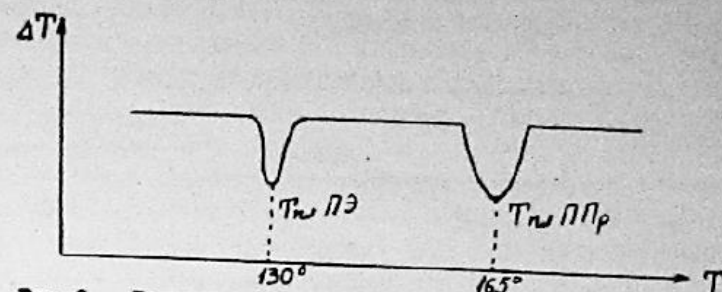


Рис.2. Термограмма кристаллического блок-сополимера этилена с пропиленом.

Введение некристаллизующихся блоков в макромолекулы кристаллизующихся полимеров приводит, как правило, к замедлению скорости кристаллизации, уменьшению степени кристалличности, к повышению деформируемости модифицированного полимера. В некоторых случаях наблюдается обратная картина, т.е. введение или прививка блоков гибкоцепного полимера в регулярные макромолекулы жесткоцепных полимеров повышает склонность последних к кристаллизации за счет увеличения гибкости их макромолекул. Это наблюдается, например, при введении цепей полиэтиленоксида в макромолекулы поликарбонатов, которые кристаллизуются с незначительным понижением температуры плавления поликарбонатов.

Химическое соединение гибких и жестких отрезков полимерных цепей в макромолекулах блок-и привитых сополимеров позволяет получать модифицированные эластомеры, обладающие повышенными прочностными характеристиками при сохранении эластических свойств каучуков и в этом смысле такая модификация аналогична эффекту наполнения и вулканизации (таблица I).

Таблица I

Сравнение механических свойств вулканизованных образцов полиизопрена и блок-сополимера изопрен-стирол, содержащего 25% стирола

Свойство	Вулканизат полиизопрена	Блок-сополимер изопрен-стирол
Прочность при растяжении, кг/см ²	201	208
Модуль при 300%-ном удлинении, кг/см ²	1080	1780
Относительное удлинение при разрыве, %	573	410

Каучукоподобные блок-сополимеры, состоящие из кристаллизующихся сегментов, например, из блоков статистических сополимеров этилена с пропиленом и блоков полиэтилена или пропилена, легко кристаллизуются при растяжении, а образовавшиеся кристаллы выполняют функцию поперечных связей. В отличие от химических вулканизатов такие эластомеры можно плавить и придавать изделиям из них новую форму при температурах выше их температур плавления. Варьируя длину и соотношение между разнородными блоками в таких сополимерах, можно получать блок-сополимеры с широким диапазоном механических свойств.

Растворимость блок-и привитых сополимеров определяется растворимостью составляющих их компонентов и при резком различии этого параметра такие сополимеры, как правило, растворяются значительно хуже, чем составляющие их гомополимеры. Однако при соответствующем подборе растворителей, что особенно легко до-

стигается для близких по химической природе компонентов, блок-и привитые сополимеры образуют истинные растворы. Блок-и привитые сополимеры, состоящие из "лиффильных" компонентов, легко образуют чрезвычайно устойчивые эмульсии и суспензии, особенно в растворителях, растворяющих только один из компонентов, поскольку растворитель для одного из блоков является в этом случае осадителем для компонента, образующего второй блок. Используя это свойство, можно легко менять конформацию цепей полимеров и их блоков, и после удаления растворителей получать из одного и того же сополимера различные по свойствам материалы. Так, например, действуя различными осадителями и растворителями на привитой сополимер натурального каучука (НК) и полиметилметакрилата (ПММА), можно получить либо жесткий пластик в виде так называемой твердой формы (цепи НК свернуты, а боковые ветви ПММА — развернуты), либо эластичный каучукоподобный продукт — мягкая форма (развернуты цепи НК и глобулизованы цепи ПММА) (см. рис.3 и таблицу).

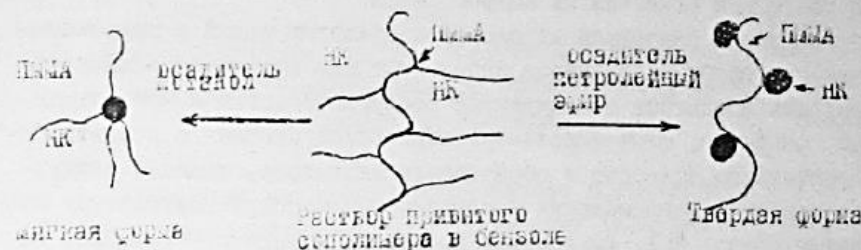


Рис.3. Схематическое строение макромолекулы привитого сополимера НК-ПММА.

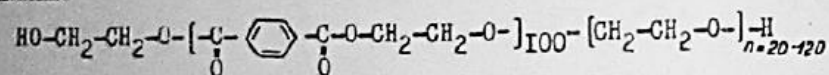
Таблица 2

Физико-механические свойства НК, содержащего 30% привитого метилметакрилата

Тип полимера	Прочность при растяжении, кг/см ²	Относительное удлинение при разрыве, %	Модуль при растяжении, кг/см ²	
			на 100%	на 300%
Твердая форма	187	345	66	168
Мягкая форма	280	485	20	148

Способность блок-и привитых сополимеров к образованию коллоидных растворов используют для получения на их основе нежонгенных детергентов и эмульгаторов. Свойства таких систем и их эффективность в качестве поверхностно-активных веществ зависит от состава и строения их макромолекул.

Введение гидрофильных блоков и привитых цепей в макромолекулы гидрофобных полимеров используют для получения волокнообразующих полимеров с повышенной восприимчивостью к красителям. Так, например, блок-сополимеризация окиси этилена с полиэтилентерефталатом приводит к образованию полимеров, имеющих следующее строение макромолекул и сохраняющих высокую температуру плавления (рис. 4), вязкость и прочность исходного полимера, но обладающих повышенной способностью к адсорбции воды и к окрашиванию.



Вместе с тем присутствие блоков полиэтиленоксида (ПЭО) приводит к снижению температуры стеклования (рис. 4), что дает возможность осуществлять холодную вытяжку этого сополимера при более низких температурах, чем исходного полиэфира. В этом смысле использование блок-сополимеров весьма перспективно для получения "идеальных" волокнообразующих полимеров, имеющих низкую температуру стеклования и высокую температуру плавления.

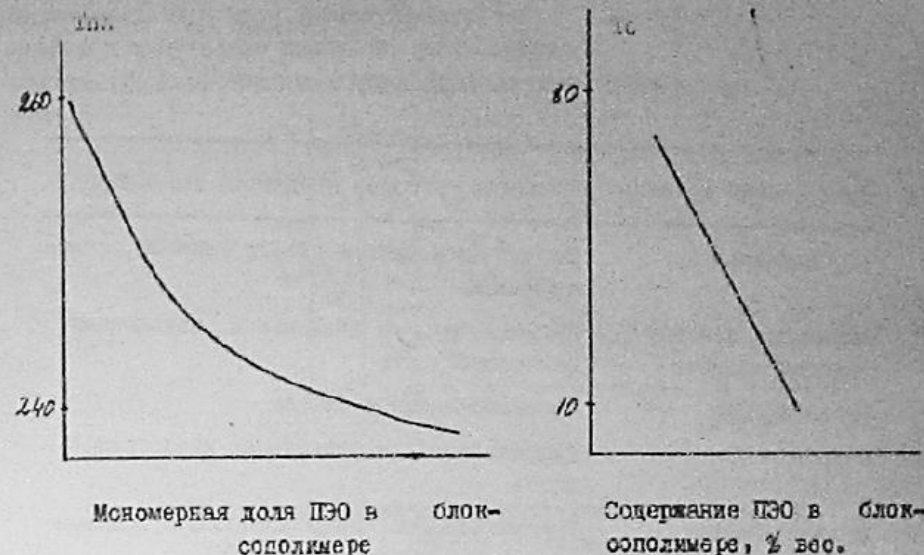


Рис. 4 Зависимость температуры плавления (а) и температуры стеклования (б) блоксополимеров полиэтилентерефталат-полиоксипропиленгликоль от состава.

Привитая сополимеризация широко используется для модификации поверхностных свойств полимерных (натуральные и синтетические волокна, пленки) и неполимерных (глины, стекловолокна) материалов. В результате прививки достигают изменения упругости, жесткости, термостойкости, химической стабильности, терморактивных свойств, окрашиваемости, водопоглощения, погодостойкости, адгезии, стойкости к воздействию микроорганизмов, смачиваемости и электрических свойств модифицируемых поверхностей. С помощью реакции прививки можно регулировать газо- и паропроницаемость полимерных покрытий, получать ионообменные мембраны, таблице 3 в качестве примера приведены некоторые типы и свойства привитых сополимеров, полученные на основе целлюлозы.

Таблица 3.

Некоторые типы привитых сополимеров целлюлозы

Прививаемый мономер	Свойства, которые придаются целлюлозе
Акрилонитрил	Способность противостоять гниению, светостойкость
Акриловая и метакриловая кислоты	Катионообменные свойства и повышенная износостойкость
Винилпиридин	Анионообменные свойства
Стирол	Гидрофобность и повышенная кислотостойкость
Фторсодержащие мономеры	Маслостойкость, гидрофобность и повышенная кислотостойкость
Бутилакрилат	Термопластичность и гидрофобность
Винилхлорид	Получение модифицированных (наиболее дешевых) гидратцеллюлозных волокон
Винилиденхлорид	Негорючесть
Хлоропрен, изопрен	Гидрофобность, повышенная адгезия к каучуку и кислотостойкость

Таким образом, химическая модификация полимеров путем блок- и привитой сополимеризации является одним из наиболее широко используемых на практике методов изменения физико-механических и химических свойств полимерных материалов.

IV. РЕАКЦИИ, ПРИВОДЯЩИЕ К УМЕНЬШЕНИЮ СТЕПЕНИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

В процессе эксплуатации и переработки полимерные материалы подвергаются комбинированному воздействию различных факторов — тепла, света, кислорода воздуха, радиации, действию хи-

мических реагентов, механических сил, а также действию микроорганизмов. При этом осуществляются самые разнообразные физические и химические процессы, разрушающие исходный полимер и приводящие к потере его ценных физико-механических свойств (рис. 5).

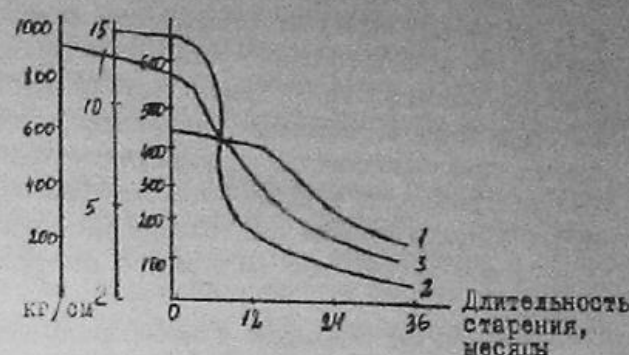


Рис. 5 Изменение некоторых механических характеристик полистирола в процессе его эксплуатации. 1 — прочность при растяжении, 2 — ударная вязкость, 3 — прочность при изгибе.

Наиболее часто ухудшение эксплуатационных характеристик полимеров, называемое обычно старением, сопровождается разрывом основных связей макромолекул и снижением молекулярного веса полимеров. Реакции полимеров, протекающие с разрывом химических связей в основных цепях макромолекул и приводящие к снижению степени полимеризации полимеров без изменения их химического состава, называются реакциями деструкции.

Можно предположить, что механизмы и кинетика деструкции полимерных материалов будут соответствовать, по крайней мере качественно, поведению правильно подобранных модельных низкомолекулярных соединений. Так, стабильность полиэтилена, например, должна быть аналогична стабильности низкомолекулярного парафина, основными продуктами термодеструкции которого являются моноолефины с более короткой цепью. Действительно, полиэтилен деструктируется при нагревании именно таким образом, но темпера-

тура, при которой происходит этот распад, на 200°C ниже, чем температура деструкции гексана. Но многие полимерные материалы ведут себя при термической деструкции совершенно отлично от соответствующих низкомолекулярных соединений. Так, например, поскольку модельные соединения — этиловые эфиры карбоновых кислот распадаются на этилен и соответствующие кислоты при температуре около 450°C , можно было бы ожидать распада по аналогичной схеме и полимеров, содержащих сложноэфирные группы. Однако, при термодеструкции полиметилметакрилата почти единственным продуктом реакции является мономер, который образуется с высоким выходом при температуре около 250°C , т.е. на 200°C более низкой, чем температура деструкции модельных соединений.

Исследования механизма и кинетики деструкции полимеров показывают, что имеются две основные причины, обуславливающие специфическое поведение высокомолекулярных соединений. Во-первых, в полимерных молекулах часто встречаются лабильные структурные аномалии, связанные с неоднородностью строения макромолекул, на которых могут инициироваться как модельные, так и совершенно неожиданные процессы. Во-вторых, многие реакции, типичные для модельных низкомолекулярных соединений, превращаются в полимерах в цепные процессы, что обуславливается специфическим строением полимерных веществ.

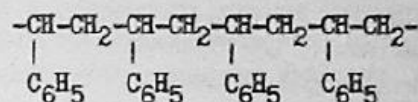
Кроме того, необходимо отметить, что во многих случаях разрыв одной связи в низкомолекулярном соединении, например, парафине, приводит к получению совершенно нового химического соединения, в то время как разрыв одной связи в основной цепи полиэтилена приводит только к снижению молекулярного веса полимера.

Таким образом, можно сделать вывод о том, что реакции деструкции представляют собой характерные реакции полимеров. В химии высокомолекулярных соединений эти реакции играют чрезвычайно важную роль по следующим причинам.

1. Реакции деструкции весьма часто используют для получения из природных полимеров ценных низкомолекулярных веществ, например, аминокислот из белков, глюкозы из крахмала и т.п.

2. Реакции деструкции можно использовать для частичного понижения молекулярного веса полимеров, в результате чего облегчается переработка и, в некоторых случаях, практическое применение полимеров. Так, в производстве эфирцеллюлозных лаков и эмалей деструкции подвергается исходная целлюлоза, так как в противном случае образуются очень вязкие лаки; частичная деструкция (пластикация) каучука на ваннах облегчает его переработку.

3. Путем осуществления ряда деструкционных процессов можно определять состав и строение полимеров. Например, полиметилметакрилат и полистирол при сухой перегонке превращаются в соответствующие мономеры, из натурального каучука образуется изопрен. Идентификация продуктов деструкции дает возможность определять не только характер структурных единиц в макромолекуле, но и порядок их соединения друг с другом. Так, при термической деструкции полистирола основными продуктами являются стирол, 1,3-дифенилпропан, 1,3,5-трифенилпентан, 1,3-дифенилбутен и т.п. Это явилось основанием для вывода о том, что в полистироле мономерные звенья присоединены друг к другу по типу "голова-хвост" и строение полимера соответствует формуле



4. Процессы расщепления химических связей используют для синтеза привитых и блок-сополимеров.

5. В последнее время реакции деструкции нашли еще одно важное практическое применение. Одним из назначений полимеров является использование их в качестве внешнего покрытия для химических аппаратов. Такое применение полимеров основано в первую очередь на том, что термодеструкция в большинстве случаев представляет собой эндотермическую реакцию и поэтому в процессе деструкции происходит поглощение тепла за счет превращения тепловой энергии в химическую. Кроме того, в отличие от огнеупоров и металлов, полимеры — плохие проводники тепла и, следовательно, они препятствуют быстрому притоку тепла внутрь ко-

мического корабля, как это было бы в случае использования огнеупоров или металлов. Образующиеся при деструкции газообразные продукты служат дополнительной тепловой защитой облицовки летательного аппарата. В то же время деструкция часто является нежелательной побочной реакцией при химических превращениях, переработке и эксплуатации полимеров, так как она приводит к снижению молекулярного веса полимеров и к ухудшению их физико-механических характеристик. Следовательно, знание механизма и основных закономерностей процессов деструкции полимеров необходимо для регулирования этой реакции. В тех случаях, когда деструкция является технологической задачей, следует интенсифицировать ее, а при переработке и эксплуатации — свести до минимума.

В зависимости от природы агента, вызывающего разрыв полимерной цепи, различают физическую и химическую деструкцию.

Физическая деструкция осуществляется под действием физических факторов: тепла (термическая деструкция), света (фото-химическая деструкция), излучения (радиационная деструкция), в результате механического разрушения макромолекул при дроблении, истирании, валцевании полимеров, а также при перемишивании растворов высокомолекулярных соединений (механическая деструкция).

Химическая деструкция происходит под действием химических реагентов (окисление, гидролиз, ацидолиз, аминолиз и т.п.), а также под действием ферментов.

Кратко рассмотрим причины и характерные особенности каждого вида деструкции.

Термическая деструкция происходит под действием тепла и связана с увеличением вероятности сосредоточения на одной из химических связей в макромолекуле энергии, достаточной для разрыва этой связи. Для каждого полимера существует область температур, в которой происходит его быстрый распад. Большинство полимеров, за исключением термостойких полимеров специального назначения, разрушаются при 200–300°C. Обычно инициирована реакция деструкции происходит за счет распада макромолекулярной цепи по так называемым "слабым связям". Слабыми связями в полимерах являются:

1. Двойные связи типа $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\overset{\times}{\text{CH}}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$. В

этом случае разрыв связи, отмеченной звездочкой, значительно облегчен, так как образующиеся при этом радикалы аллильного типа будут дополнительно стабилизированы за счет сопряжения их неспаренных электронов с двойной связью (таблица 4).

Таблица 4

Значения энергии разрыва углеродных связей для различных углеводородов

Углеводород	CH_3-CH_3	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	$\text{CH}_3-\overset{\times}{\text{CH}}=\text{CH}_2$	$\text{CH}_3-\overset{\times}{\text{CH}}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$
В (ккал/моль)	83	82	90	60

2. Концевые группы, отличные по химической природе от звеньев, образующих полимерную цепь. Так, например, термодеструкция полиметилметакрилата, полученного радикальной полимеризацией и содержащего макромолекулы с концевыми двойными связями, образовавшимися в результате реакции диспропорционирования при синтезе полимера, начинается на 70°C ниже, чем термодеструкция изотактического или синдиотактического полимера, полученного анионной полимеризацией и не содержащего макромолекул с концевыми двойными связями. Дополнительным подтверждением способности концевых групп участвовать в инициировании деструкции является зависимость скорости разложения полимера, полученного радикальной полимеризацией, от его степени полимеризации, т.е. от концентрации концевых групп (рис. 6).

Из рисунка видно, что чем выше молекулярный вес полимера, то есть, чем ниже концентрация концевых двойных связей, тем ниже скорость его деструкции.

3. Нерегулярность строения полимерной цепи. При рассмотрении вопросов, связанных с деструкцией, всегда необходимо учитывать тот факт, что строение полимерной цепи всегда является более сложным, чем это следует из схематического изображения, например, $-\text{CH}_2-\text{CHX}-\text{CH}_2-\text{CHX}-\text{CH}_2-\text{CHX}-\text{CH}_2-\text{CHX}-$.

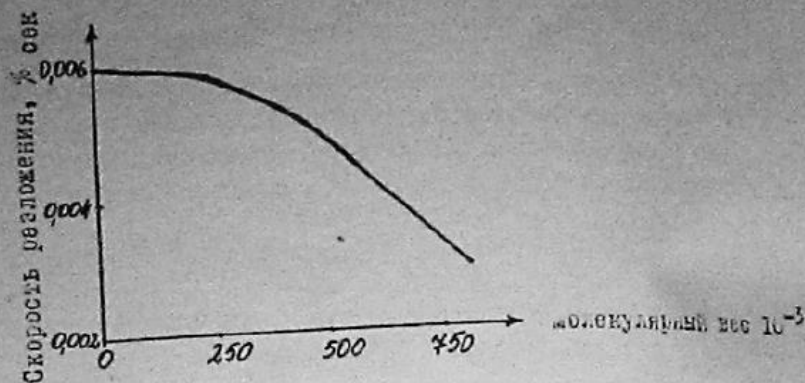


Рис. 6. Влияние молекулярного веса на скорость термического разложения полиметилметакрилата.

Отклонения от подобного "теоретического" строения полимеров в значительной степени влияют на их стабильность при повышенной температуре. Так, н-гексадекан устойчив до температуры 400°C , тогда как полиэтилен высокого давления начинает распадаться при 290°C .

Уменьшение стабильности полимеров может зависеть от ряда причин, например, от наличия разветвлений в цепи, так как при этом увеличивается число концевых групп. Кроме того, возможно появление активных реакционных центров у третичного атома углерода. Далее следует отметить такие особенности, как наличие некоторого количества менее прочных структур типа "голова-голова" $-\text{CH}_2-\underset{\text{X}}{\text{CH}}-\underset{\text{X}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-$, образующихся, например, при рекомби-

национном обрыве двух растущих радикалов (рис. 7). Большую роль в инициировании термической деструкции играют кислородосодержащие звенья в молекулах полимеров, например, гидроперекисные группы $-\text{CH}_2-\underset{\text{OON}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, включения кислорода в основную цепь $-\text{CH}_2-\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}}-\text{O}-\text{O}-\text{CH}_2-\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}}-\text{CH}_2-$ и т.д., которые могут об-

развиваться в том случае, когда реакция получения полимеров проводят в присутствии кислорода. При этом деструкция проис-

ходит с разрывом связи $-\text{O}-\text{O}-$, энергия которой (30–35 ккал/моль) более чем в два раза ниже энергии разрыва связи $-\text{C}-\text{C}-$ (~80 ккал/моль).

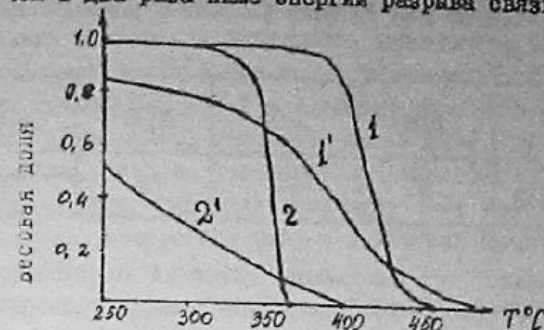


Рис. 7. Падение веса различных образцов полистирола при нагревании в вакууме: 1-полистирол "голова-хвост"; 1' - полистирол "голова-голова"; 2-поли- α -метилстирол "голова-хвост"; 2'-поли- α -метилстирол "голова-голова".

В чистом виде термическая деструкция встречается довольно редко; гораздо чаще полимер подвергается совместному воздействию тепла и кислорода, то есть термоокислительной деструкции. Термоокислительная деструкция начинается при более низкой температуре, чем термическая. Например, полипропилен после получасового пребывания в атмосфере кислорода при $120-130^{\circ}\text{C}$ не пригоден для практического употребления; в отсутствие же кислорода он начинает разлагаться с заметной скоростью лишь при $280-300^{\circ}\text{C}$. Это объясняется зарождением в полимере под действием кислорода свободных радикалов и развитием цепного процесса окисления.

Фотохимическая деструкция может произойти в том случае, если энергия квантов света достаточно велика и соизмерима с энергией химических связей в основной цепи макромолекулы. Значения величин энергий, соответствующих квантам света различных длин для единицы излучения - эйнштейна ($6,66 \cdot 10^{23}$ фотонов) приведены в таблице 5.

Таблица 5.

Значение энергии для квантов различных длин волн

Длина волны Å	2950	3100	3800	6000
Энергия, ккал/моль	96	92	72	48

Из таблицы видно, что наибольшее действие на полимеры должно оказывать ультрафиолетовое излучение с длиной волны меньше 4000 Å, на долю которого приходится 5-7% от общей солнечной энергии, падающей на Землю. Чтобы излучение могло вызвать фотохимическую деструкцию оно должно поглотиться полимером. Многие "чистые" полимеры, например, полиолефины, прозрачны в ультрафиолетовой части спектра. Однако, практически они быстро разрушаются в результате фотодеструкции, так как обычно содержат некоторое количество функциональных групп (кетонных, альдегидных и других), способных поглощать свет. В реальных условиях фотодеструкция происходит в среде кислорода и сопровождается усиленным окислением полимера (рис. 8) под действием света.

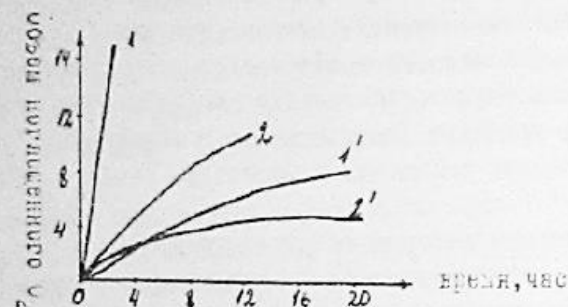


Рис. 8. Поглощение кислорода бутадием-стирольным каучуком (1) и бутылкаучуком (2), 1, 2 - на свету, 1', 2' - в темноте.

Радиационная деструкция - результат действия на полимеры γ -лучей, α - и β -частиц, нейтронов. Все эти частицы, как правило, обладают энергией, значительно превышающей энергию химических связей и в результате действия на полимеры радиоактивного излучения в нем могут разрываться любые связи. При разрыве связей C-C и C-H в полимере образуются как низкомолекулярные (метильные, этильные, пропильные и т.д.), так и макрорадикалы, которые участвуют в дальнейших реакциях деструкции. Кроме того, радиоактивное излучение может ионизовать макромолекулу, вследствие чего в полимерах протекают и ионные реакции.

Механическая деструкция происходит в результате действия механических напряжений, которые возникают при механической переработке полимеров (вальцевание, каландрование, измельчение, прессование). Энергия связи C-C в пересчете на механическую работу равна $0,6 \cdot 10^{-11}$ эрг, то есть равна работе силы 0,006 мГ на пути 0,1 Å. Таким образом, работа разрушения отдельной связи ничтожна по сравнению с работой, требуемой для деформации всего тела. (например, для растяжения образца очень мягкой резины всего на 1% нужно затратить около 10^2 эрг/см³). В то время работа, расходуемая на деформацию, сама ничтожна по сравнению с суммой энергий всех химических связей, имеющихся в деформируемом теле. Однако, в механически напряженном полимерном теле неизбежно возникает крайне неоднородное распределение сил в объемах молекулярного размера. Совершенно ясно, что вследствие неоднородного распределения сил по макромолекулам в любой момент релаксационного процесса имеются отдельные сильно напряженные макромолекулы, которые и разрываются даже при очень малых средних механических напряжениях, приложенных к полимерному телу. Интенсивность механических разрывов макромолекул резко зависит от температуры, при которой ведется переработка. Чем ниже температура, тем выше вязкость полимерной массы и тем выше возникающие в ней напряжения (рис. 9).

Склонность полимеров к химической деструкции определяется природой функциональных групп и основных связей в макро-

молекуле. Основным видом химической деструкции являются реакции гидролиза. Из гетероцепных полимеров легче всего подвергаются гидролитической деструкции полиамиды ($-\text{NH}-\text{O}-$), поли-

амиды ($-\text{CO}-\text{NH}-$), сложные ($-\text{COOC}-$) и простые полиэфиры ($-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$), причем, устойчивость к гидролизу увеличивается в указанном ряду. Карбоцепные полимеры, как правило, весьма устойчивы к гидролизу.

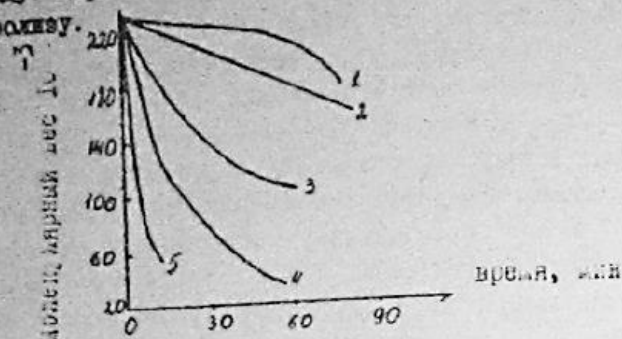
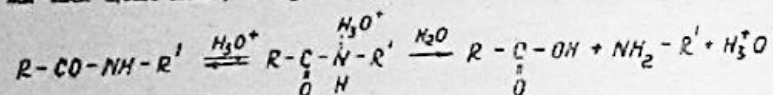
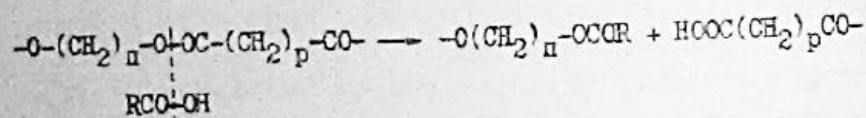


Рис. 9. Снижение молекулярного веса полиизобутилена в результате выщелачивания при различных температурах: 1 — 140°C , 2 — 100°C , 3 — 60°C , 4 — 20°C , 5 — $< -100^{\circ}\text{C}$.

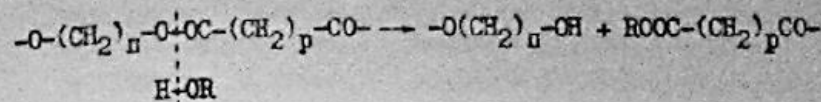
Обычно гидролитическая деструкция катализируется кислотами или щелочами, например,



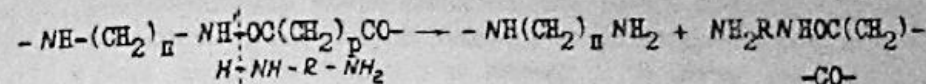
Химическая деструкция полимеров может протекать под действием карбоновых кислот, спиртов, аминов и т.п. В этих случаях мы имеем дело, соответственно, с ацидолизом:



алкоголизом:



аминолизом:



К химической деструкции можно отнести и реакции, протекающие под действием биологических катализаторов — ферментов. К ферментативным реакциям, в основном, склонны полимеры природного происхождения, например, белки и полисахариды. Однако, ферментные системы, имеющиеся в живых организмах, способны воздействовать и на синтетические органические полимеры, например, поливинилацетат, каучук и т.п. Не рассматривая подробно механизм действия ферментов на полимеры, отметим лишь две особенности этого процесса. Во-первых, вследствие высокой специфичности ферментов, их действие во многом определяется составом и физической структурой полимера и, во-вторых, под действием ферментов полимеры вовлекаются в гидролитические и окислительно-восстановительные реакции, в результате которых могут образовываться свободные радикалы, инициирующие деструкцию.

Из рассмотренных примеров однозначно следует, что в процессе переработки и эксплуатации полимер подвергается совместному воздействию как физических, так и химических факторов (тепло, свет, кислород; влага, кислород и т.п.). Все это резко осложняет исследование механизма протекающих реакций и нахождение агента, вызывающего деструкцию. Поэтому целесообразным представляется разделение различных типов реакций деструкции по механизму протекающих процессов.

В зависимости от механизма различают два типа деструкции полимеров.

I. Деструкция по закону случая осуществляется за счет случайного и независимого от другого разрыва связи (главным обра-

зом в гетероцепных полимерах). Конечным продуктом этой реакции может быть мономер или смесь осколков макромолекул различной длины. Как правило, деструкция по закону случая протекает под влиянием химических реагентов — кислот, щелочей, и других, и характеризуется разрывом связей углерод-гетероатом. Так протекает гидролиз полисахаридов, белков и т.п.

Статистический метод, разработанный Куном в предположении, что все расщепляющиеся связи обладают одинаковой реакционной способностью независимо от положения их в цепи и от длины самой цепи полимера, позволяет количественно оценить некоторые характеристики деструкции по случайному механизму.

Если цепь полимера, состоящая из N_0 звеньев, то есть имеющая $N_0 - 1$ способных к расщеплению связей, реагирует таким образом, что за промежуток времени t разрывается S связей, то степень деструкции выражается уравнением $\alpha = \frac{S}{N_0 - 1}$ (1), причем α является одновременно вероятностью того, что расщепляется любая связь. Количество связей, расщепляющихся за время t , определяется по уравнению $S = (N_0 - 1)(1 - e^{-\kappa t})$ (2), где $(1 - e^{-\kappa t}) = \alpha$ и κ — константа скорости мономолекулярной реакции расщепления цепи. Среднечисловая длина цепи M_t в момент времени t определяется уравнением $M_t = N_0 / S + 1$ (3). Из уравнения (2) можно определить скорость разрыва связи $\frac{dS}{dt} = \kappa(N_0 - 1)e^{-\kappa t} = \kappa(N_0 - 1 - S)$ (4), которая оказывается пропорциональной количеству неразорванных связей. Дифференцируя уравнение (3), можно найти выражение для скорости изменения среднечислового молекулярного веса полимера от времени деструкции: $\frac{dM_t}{dt} = -\frac{N_0}{(S+1)^2} \cdot \frac{dS}{dt} = \kappa(N_0^2 - M_t^2)$ (5) и так как $M_t^2 \gg N_t$, то $\frac{dM_t}{dt} \approx \kappa M_t^2$ (6).

Из полученного выражения следует, что уменьшение среднечислового молекулярного веса полимера пропорционально квадрату молекулярного веса в тот же момент времени, то есть в первую очередь деструктируются макромолекулы с большим молекулярным весом (рис. 10).

Для того, чтобы найти кривую распределения продуктов деструкции по молекулярным весам используют выражение для суммарного числа всех звеньев, содержащихся в осколках, с числом звеньев n :

$\theta_n = \frac{n}{N_0} \cdot Z_n = n\alpha^2(1-\alpha)^{n-1}$ (7), где $Z_n = N_0\alpha^2(1-\alpha)^{n-1}$ — общая вероятность образования осколков с числом звеньев n , которую определяют, зная вероятность отрыва от цепи участка, содержащего n звеньев; $W_i = \alpha^2(1-\alpha)$ в предположении $N_0 \gg n$.



Рис. 10. Изменение молекулярного веса полимера в зависимости от количества деструктирующего агента.

Используя формулы (6) и (7), можно построить кривую распределения продуктов деструкции по молекулярным весам (рис. 11).

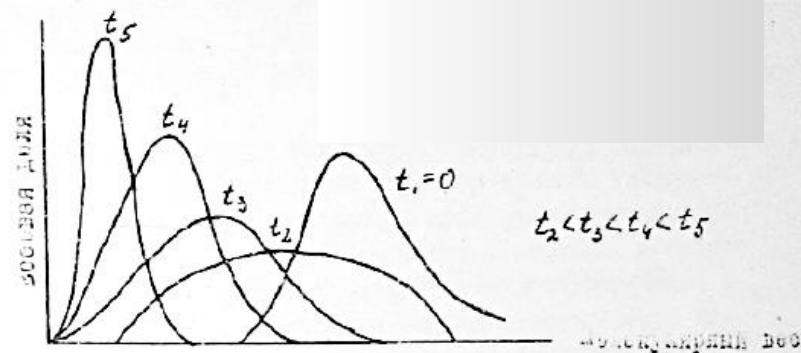


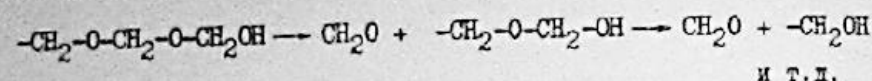
Рис. 11. Зависимость вида кривой распределения продуктов деструкции от времени.

2. Цепная деструкция — это процесс распада полимерной цепи, когда на один активный центр радикального или ионного ха-

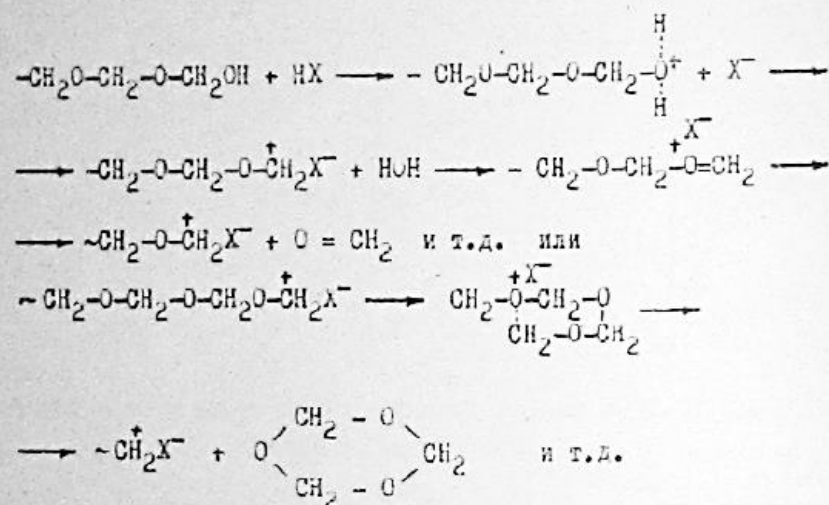
рактера приходится несколько актов разрыва связей в основной цепи.

Обычно цепная деструкция происходит под влиянием физических факторов — тепла, света, радиации, а также под действием радикалов или других активных частиц, например, ионов. Часто при этом образуется большое количество мономера, выход которого определяется природой полимера и условиями процесса деструкции.

Так, например, при цепной термической деструкции полиоксиметилена реакция протекает путем последовательного отщепления звеньев формальдегида от полуацетального конца макромолекулы и продуктом реакции является формальдегид:



Однако, при химической деструкции полиоксиметилена, протекающей под действием кислот, продуктом реакции, наряду с формальдегидом, являются и различные циклические олигомеры. Реакция происходит по следующей схеме:



Частным случаем цепной деструкции является деполимеризация, то есть процесс последовательного отщепления мономерных звеньев от полимерной цепи.

В результате исследования процессов полимеризации и деполимеризации было установлено, что: 1) полимеризация и деполимеризация могут быть вызваны одними и теми же иницирующими агентами; и 2) при проведении полимеризации при достаточно высоких температурах скорость превращения мономера в полимер начинает падать с повышением температуры, стремясь к нулю (рис. 12).

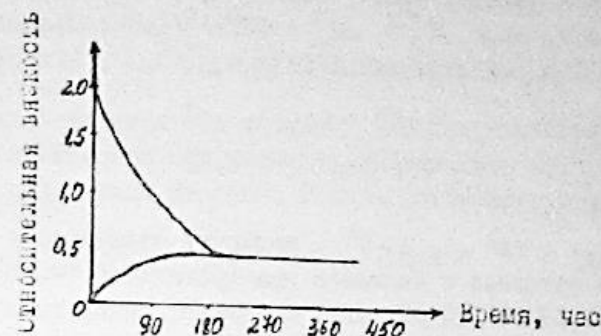


Рис. 12. Зависимость относительной вязкости растворов полистирола (1) и стирола (2) в толуоле от времени нагревания с перекисью бензоила.

Направление этой реакции при данной температуре определяется, очевидно, термодинамическими характеристиками компонентов системы; реакция будет протекать в направлении уменьшения свободной энергии, стремясь к равновесному состоянию, соответствующему минимуму этой энергии. Скорости же полимеризации и деполимеризации будут определяться реакционной способностью активных центров, наличием или отсутствием стерических затруднений, концентрацией реагентов и другими факторами. То есть, распад макромолекул и тесно связанное с ним образование макромолекул необходимо рассматривать в двух аспектах: термодинамическом и кинетическом.

Термодинамика процесса. Для идеальной системы $\sim A_n^* + M \rightarrow \sim A_{n+1}^*$ (I) изменение свободной энергии при присоединении dn молекул мономера к активному центру макромолекулы $\sim A_n^*$ в предположении, что химический потенциал полимера μ_n (в расчете на элементарное звено) не зависит от длины цепи, равно $\frac{dG}{dn} = \mu_n - \mu_m^0 + RT \ln [M]$, где μ_n^0 и μ_m^0 — стандартные химические потенциалы полимера и мономера, соответственно, $[M]$ — концентрация мономера. В системе, содержащей и мономер и макрорадикал, будет протекать полимеризация, если $\mu_n^0 < \mu_m^0 + RT \ln [M]$, и деполимеризация, если $\mu_n^0 > \mu_m^0 + RT \ln [M]$. При равновесии $\frac{dG}{dn} = 0$ и $\Delta \mu_0 = RT \ln [M]$ или $RT \ln [M] = \Delta H^0 - T \Delta S^0$. Как видно из последнего уравнения, каждому полимеру соответствует одна температура, которую называют предельной, при которой скорость деполимеризации становится равной скорости полимеризации $T_{пр} = \frac{\Delta H^0}{\Delta S^0 + R \ln M_p}$, где ΔH^0 и ΔS^0 — разность стандартных энтальпий и энтропий мономера и полимера при предельной температуре, а $[M]_p$ — равновесная концентрация мономера, связь которой с константой полимеризационно-деполимеризационного равновесия выражается уравнением $[M]_p = \frac{K}{K}$. Выше $T_{пр}$ при наличии в системе иницирующих агентов возможно только превращение полимера, а вернее, полимерного радикала — в мономер. Таким образом, чистый полимер при всех температурах и опять-таки при наличии иницирующих агентов представляет собой термодинамически нестабильную систему и при установлении термодинамического равновесия в системе, наряду с полимером, присутствует мономер, количество которого зависит от температуры и значений ΔH и ΔS при данной температуре. Как видно из таблицы 6, значения M_p для различных мономеров при комнатной температуре изменяются в довольно широких пределах — от 10^{-9} до нескольких моль/л.

Таблица 6

Значения M_p , ΔH и ΔS при полимеризации различных мономеров при 25°C.

Мономер	ΔH ккал/моль	ΔS кал/моль °К	M_p моль/л
Винилацетат	21,3	26	10^{-9}
Метилакрилат	18,7	-	10^{-9}
Стирол	16,7	24,9	10^{-6}
Метилметакрилат	13,9	28	10^{-3}
Метакрилонитрил-	-	34	$0,16 \times 10^{-3}$
α -Метилстирол	8,4	26,3	2,6

Кинетика процесса. Необходимым условием протекания деполимеризации является образование активных центров (распад макромолекул по "слабым связям" или распад связей по закону случая), отщепление молекул мономера от которых приводит к распаду полимерных цепей. Существенную роль в деструкции полимеров деполимеризация может играть только в том случае, если эта реакция может успешно конкурировать с реакцией передачи цепи, например, путем отрыва атома водорода.

Поскольку энергия активации деполимеризации равна сумме энергии активации и теплового эффекта полимеризации, а для большинства мономеров энергии активации полимеризации очень близки, 5-7 ккал/моль, то снижение экзотермичности полимеризации приводит к снижению энергии активации деполимеризации и, следовательно, к возрастанию скорости этого процесса. Наличие двух заместителей у одного углеродного атома приводит к появлению значительных напряжений в полимере, и, как следствие, к снижению прочности связей и величины теплового эффекта полимеризации (таблица 7).

Таблица 7

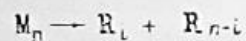
Значения теплоты полимеризации различных мономеров
и продукты деградации соответствующих полимеров

Полимер	Теплота полимеризации ккал/моль	Продукты деградации
Поли- <i>l</i> -метилстирол	8,4	мономер > 90%
Полиметилметакрилат	13	мономер > 90%
Полиметакрилонитрил	15,3	мономер ~ 85%
Полистирол	16,5	мономер ~ 45%, олигомеры
Полиакрилонитрил	17,9	мономер ~ 1%, олигомеры
Полиметилакрилат	19,1	мономер ~ 1%, олигомеры
Политилен	23	мономер < 1%, олигомеры
Политетрафторэтилен ^x	46	мономер ~ 90%

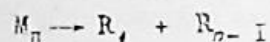
^x Особенности деполимеризации политетрафторэтилена будут рассмотрены ниже.

Как видно из таблицы, характер и количество выделяющихся продуктов весьма разнообразны. Такое положение определяется механизмом протекающих реакций, которые в общем виде можно представить следующими схемами.

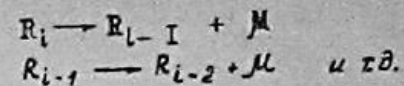
I. Случайное инициирование (разрыв связей по случайному механизму или разрыв слабых связей).



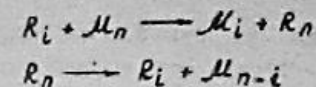
II. Инициирование на конце полимерной молекулы



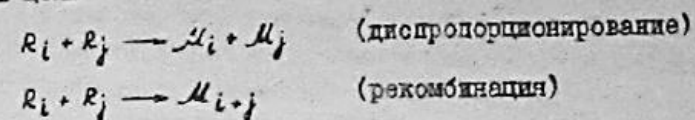
2. Рост кинетической цепи (отщепление молекул мономера)



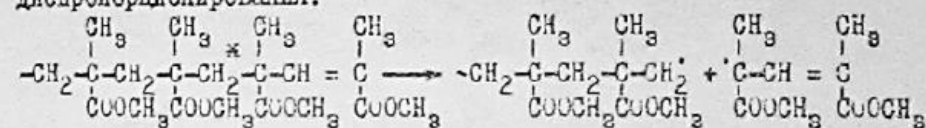
3. Передача цепи



4. Обрыв цепи

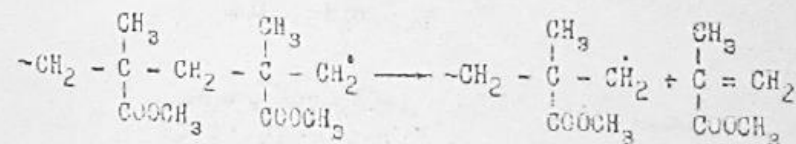


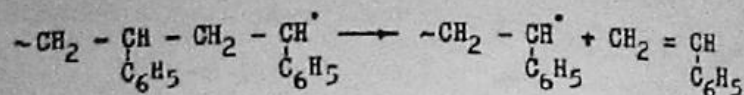
Рассмотрим применение указанной схемы к термической деполимеризации некоторых полимеров, имеющих различное строение и различающихся активностью образующихся из них макрорадикалов. I. Иницирование термической деградации полиметакрилатов чаще всего осуществляется с концов макромолекул, где имеются двойные связи, образующиеся при синтезе полимера за счет реакции диспропорционирования:



Наиболее слабым звеном в основной цепи полимера является связь, помеченная звездочкой, так как разрыв этой связи приводит к образованию относительно стабильного аллильного радикала. Кроме того, для всех полимеров, включая и полиметакрилат, возможно инициирование деполимеризации за счет разрыва связей по случайному механизму.

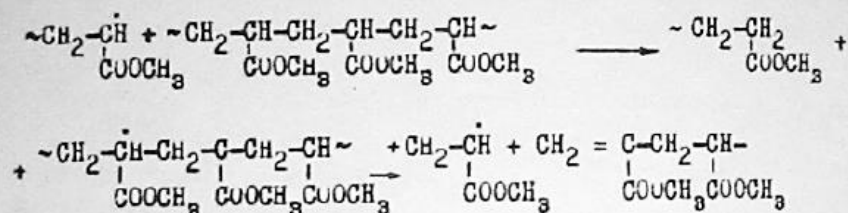
2. Рост цепи для всех полимеров заключается в последовательном отщеплении молекул мономера от образующихся в результате инициирования макрорадикалов, например, для полиметилметакрилата и полистирола:



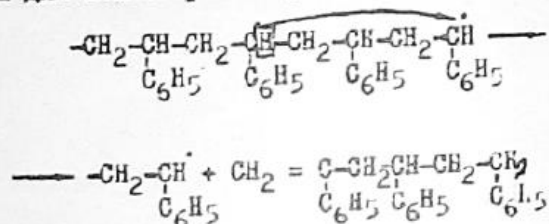


3. Передача цепи.

Полимеры, содержащие подвижный атом водорода, или полимеры, образующие активный радикал (при наличии в них способных к реакции передачи атомов), распадаются при деструкции на большие осколки, почти не образуя мономера (см. таблицу?), поскольку в этих случаях создаются благоприятные условия для передачи цепи. Например, для полиметакрилата, способного образовывать как активный радикал $\sim\text{CH}-\text{CH}_2^\bullet$, так и малоактивный, вследствие сопряжения с карбонильной группой радикал $\sim\text{CH}_2-\text{CH}^\bullet$, возможна как внутри-, так и межмолекулярная передача цепи через подвижный атом водорода у третичного углеродного атома:



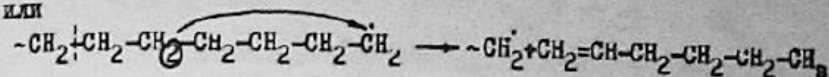
Аналогичным образом ведет себя и полистирол. Однако, в этом случае все-таки наблюдается довольно высокое выделение мономера (см. таблицу?), так как активность полистирольного радикала ниже, чем активность полиметакрилатного радикала и скорость реакции передачи цепи соизмерима со скоростью роста. Передача цепи для полистирола осуществляется по следующей схеме:



Очень активный радикал полиэтилена способен отрывать атомы водорода даже от метиленового углерода основной цепи:



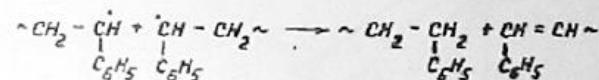
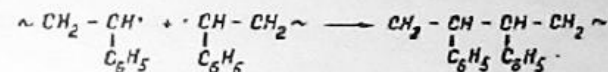
или



В том случае, если метиленовая группа основной цепи в значительной степени экранирована заместителями у соседних атомов углерода и не доступна активному радикалу, например, полиметакрилатному радикалу $\sim\text{CH}_2-\underset{\text{COOCH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{CH}_2^\bullet$, то передачи цепи не происходит и при деполимеризации количественно образуется мономер.

Невозможность протекания передачи цепи объясняется и высоким выходом мономера при деполимеризации политетрафторэтилена, несмотря на то, что теплота полимеризации тетрафторэтилена имеет очень высокое значение (см. таблицу?). Атомы фтора прочно связаны с атомами углерода и активный радикал политетрафторэтилена не способен отрывать их, а может только, в соответствии с термодинамикой процесса, распадаться при температуре выше $T_{\text{пр}}$ с выделением мономера.

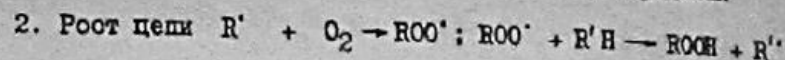
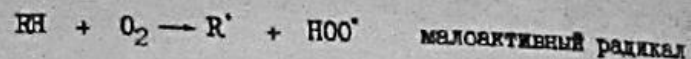
4. Реакции обрыва при деполимеризации происходят таким же образом как и при полимеризации, то есть путем рекомбинации или диспропорционирования макрорадикалов:



Как указывалось выше, полимерные материалы обычно подвергаются одновременному воздействию различных факторов, инициирующих деструкцию. Термоокислительная деструкция является примером одновременного воздействия тепла и кислорода на полимер-

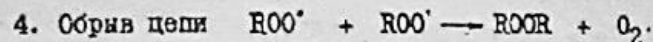
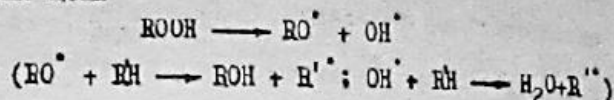
ные соединения и для большинства полимеров протекает по цепному механизму с вырожденным разветвлением.

1. Иницирование



При этом в качестве первичного продукта реакции образуются молекулы гидроперекиси $ROOH$, которые способны распадаться, вызывая таким образом кинетическое разветвление цепи.

3. Разветвление цепи



Распад гидроперекисей, сопровождающийся образованием активных радикалов, инициирует новые реакционные цепи, так что процесс окисления постепенно ускоряется.

На рис. 13 приведены результаты опытов по окислению полипропилена при различных температурах. Как видно из рисунка, в начале процесса поглощение кислорода происходит очень медленно, а затем процесс постепенно ускоряется. Время, в течение которого поглощение кислорода очень мало, называется периодом индукции. При повышении температуры и давления кислорода период индукции закономерно сокращается (кривые 1-4 $\tau_1, \tau_2, \tau_3, \tau_4$) с одновременным более резким уменьшением молекулярного веса полимера.

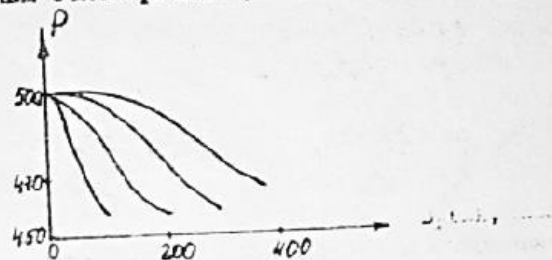
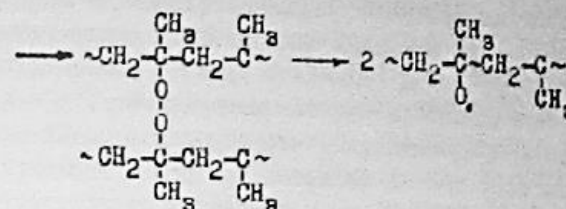
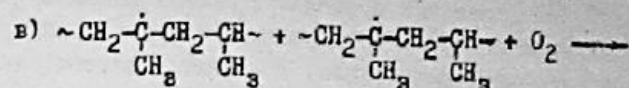
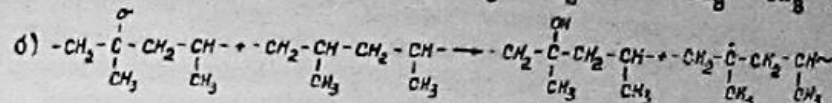
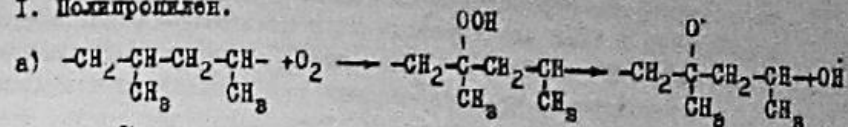


Рис. 13. Изменение давления кислорода при термоокислительной деструкции изотактического полипропилена при 150°C (1), 140°C (2), 130°C (3), и 120°C (4).

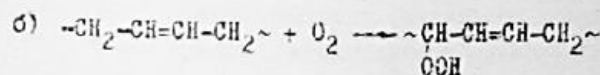
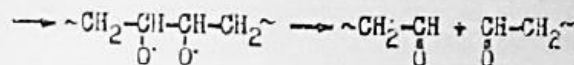
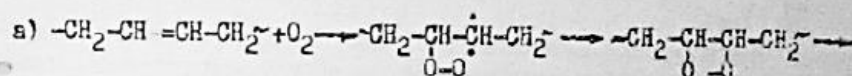
Приведенная схема деструкции носит общий характер, в то время как состав конечных продуктов будет определяться природой деструктируемого полимера. Ниже приведены химические реакции, протекающие при термоокислительной деструкции некоторых полимеров.

1. Полипропилен.



Результатом деструкции является появление смесей и различных продуктов окисления.

II. Ненасыщенные высокомолекулярные соединения, типа каучуков, очень легко окисляются кислородом, который присоединяется по двойной связи с последующим разрывом макромолекул или образованием гидроперекисей:



В заключение этого раздела кратко рассмотрим способ стабилизации полимеров с целью предотвращения нежелательных процессов деструкции. Как следует из рассмотренных выше механизмов деструкции, роль стабилизатора должна сводиться либо к предотвращению образования свободных радикалов, либо к взаимодействию с ними для перевода их в неактивную форму, например, по реакции $R' + NH \rightarrow RH + X'$, где X' — неактивный радикал.

Стабилизаторы, предотвращающие термоокислительную деструкцию, называются антиоксидантами. Эти соединения обычно реагируют с перекисными радикалами по схеме: $ROO' + NH \rightarrow ROOH + X'$.

При этом, вместо активного радикала образуется малоактивный радикал X' , не способный продолжать цепную реакцию. Если n — число активных центров, образующихся при деструкции, $V_{ин}$ — скорость инициирования деструкции, φ — фактор автокатализа, учитывающий вклад продуктов первичного распада макромолекул в реакцию образования активных центров, X — концентрация стабилизатора, то $\frac{dn}{dt} = V_{ин} + \varphi n - KnX$, где K — константа скорости реакции стабилизатора с активным центром. Так как уравнение реакции стабилизатора с активным центром. Так как уравнение выведено в предположении, что стабилизатор NH является активным, то есть гибель активных центров происходит по реакции $ROO' + NH \rightarrow ROOH + X'$, то в уравнении отсутствует член, соответствующий гибели активных центров при их взаимодействии между собой.

Если $K \cdot X < \varphi$, реакция будет иметь автокаталитический характер, а если $K \cdot X > \varphi$, то реакция будет идти в стационарном режиме. Таким образом, при условии $K \cdot X = \varphi$ из уравнения имеем $\frac{dn}{dt} = V_{ин}$.

Концентрация стабилизатора, выше которой наблюдается стационарный режим, а ниже которой реакция самоускоряется, называется критической и $X_{кр.} = \frac{\varphi}{K}$. На рис. 14 показано изменение концентрации активных центров и стабилизатора при цепной термоокислительной деструкции.

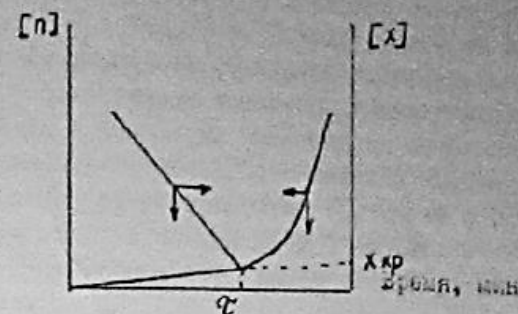


Рис. 14. Зависимость концентрации активных центров (n) и стабилизатора (x) при термоокислительной деструкции от времени.

Поскольку антиоксидант в ходе окисления полимера обрывает кинетические цепи, внешнее воздействие его на процесс заключается в удлинении периода индукции; при этом антиоксидант расходуется. По окончании этого периода процесс окисления полимера развивается с автоускорением, практически с теми же скоростями, как и в отсутствии антиоксиданта, что хорошо иллюстрируется рис. 15.

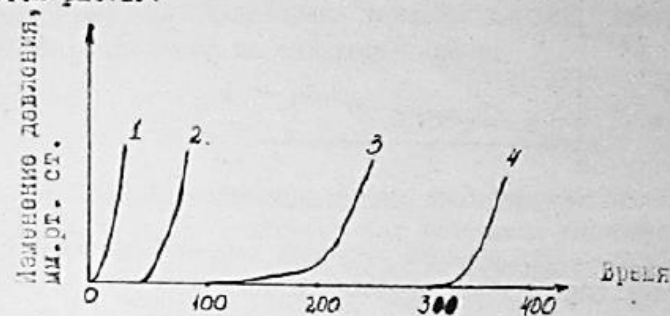


Рис. 15. Влияние антиоксидантов на кинетику окисления полипропилена. 1 — нестабилизированный полипропилен; 2–4 — полипропилен с добавкой различных по силе стабилизаторов (начальное давление кислорода 300 мм рт.ст., концентрация антиоксиданта 0,003 моль/кг, температура 140°C).

Как следует из рассмотренной схемы действия стабилизаторов, антиоксидант должен расходоваться по линейному закону до тех пор, пока его концентрация превышает критическую. Однако, такое явление характерно не для всех полимеров и стабилизаторов, поскольку в некоторых случаях стабилизаторы не только обрывают цепь, но и сами, а также продукты их распада, способны инициировать окисление полимера. В этом случае стабилизатор расходуется не по линейному закону и механизм его действия значительно сложнее.

Усиление эффекта антиоксиданта в тех случаях, когда образующийся из него радикал вызывает инициирование окисления, может быть достигнуто путем добавки в полимер второго вещества, которое захватывает эти радикалы. Такой случай, в частности, реализуется при стабилизации полипропилена дифениламином, если в качестве второго компонента ввести в полимер полифенилен (рис. 16).

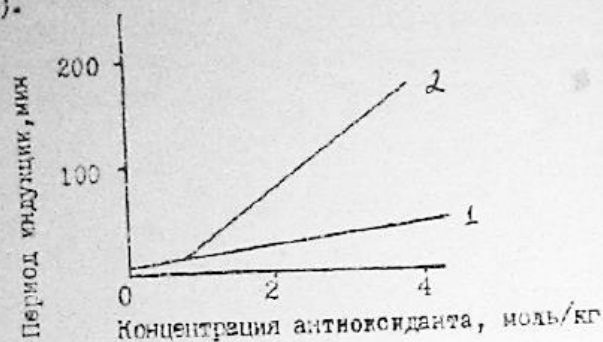
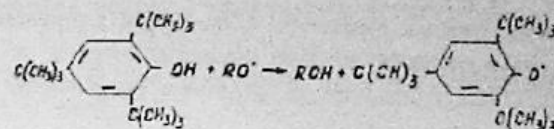


Рис. 16. Зависимость периода индукции термоокислительной деградации стабилизированного полипропилена от концентрации дифениламина (1) и от концентрации дифениламина в присутствии 3% полифенилена (2). Температура 172°C, давление кислорода 200 мм рт.ст.

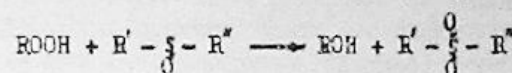
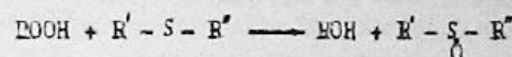
При увеличении концентрации дифениламина период индукции медленно возрастает (кривая 1). Если в полипропилен ввести дифениламин с полифениленом, то зависимость периода индукции от концентрации дифениламина изображается кривой 2, то есть на-

блюдается хорошо выраженный эффект усиления. Такое взаимное усиление действия антиоксидантов называется синергизмом.

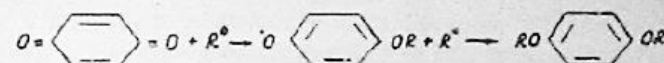
В настоящее время в качестве стабилизаторов в основном для поли-*l*-олефинов применяются стерически затрудненные фенолы в формуле $R_1R_2C_6H_3OH$, где $R_1, R_2 = C_4-C_{10}$ алкилы, а также формулы $C_6H_5-C_6H_5$, механизм действия которых заключается в отрыве радикалами $RO^\bullet$ и $RO_2^\bullet$, являющимися носителями кинетических цепей окисления, атомов водорода от гидроксильной или аминогруппы с образованием стабильных фенокси- или азотоксирадикалов, например,



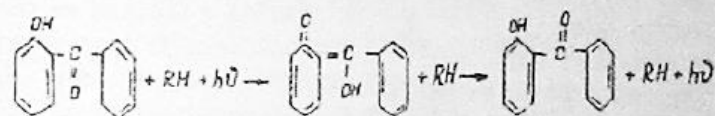
Органические сульфиды и сульфоксиды также могут играть роль стабилизаторов:



Активными стабилизаторами являются хиноны, реагирующие с активными радикалами по следующей схеме:



В качестве фотостабилизаторов, то есть соединений, препятствующих деградации полимеров под действием ультрафиолетового излучения, в настоящее время широкое применение находят оксибензофеноны. Механизм действия таких стабилизаторов заключается в превращении световой энергии в тепловую, менее опасную для полимера:



Между бензольной и кинонидной структурами бензофенона в этом процессе имеется подвижное равновесие, что в значительной степени и определяет длительность работы этого стабилизатора.

Экспериментальная часть

Задача I. Получение привитого сополимера методом передачи цепи.

Цель работы: синтез привитого сополимера натуральный каучук - полиметилметакрилат методом передачи цепи и исследование его свойств при осаждении из раствора различными осадителями.

Материалы	Количество
1. Каучук натуральный - 2% р-р в толуоле	50 мл
2. Метилметакрилат (перегнаный)	15 мл
3. Перекись бензоила	15 мг
4. Метанол	180 мл
5. Ацетон	160 мл
6. Бензол	15 мл
7. Бензин	140 мл
8. Баллон с аргонem или азотом	

Оборудование

1. Мотор швейный.
2. Латр.
3. Холодильник обратный с хлоркальциевой трубкой.
4. Трубка для ввода инертного газа.
5. Мешалка.
6. Колба трехгорлая на 250 мл (на шпильках 2-й I4, I- № 29).
7. Колба одногорлая на 250 мл (на шпильке № 29).
8. Водяная баня.
9. Термометр до 150°.
10. Переход с НШ 29 на НШ I4.
11. Шкаф сушильный вакуумный с обогревом.

12. Стаканы химические на 100 мл - 2 шт.

13. Цилиндр мерный на 150 мл - 2 шт.

14. Чашки Петри - 2 шт.

В трехгорлую колбу поместить 50 мл 2%-го раствора каучука в толуоле, 15 мл метилметакрилата и 15 мг перекиси бензоила. Включить мешалку, в реакционную смесь пропустить инертный газ в течение 20 мин., затем, не прекращая подачи инертного газа и перемешивая, нагреть реакционную колбу на водяной бане до 98-100°С.

Реакцию прививки проводить при температуре 98-100°С в течение 1-1,5 часа.

После окончания реакции отключить ток инертного газа, разобрать прибор и перелить реакционную смесь в круглодонную колбу на 250 мл, в которую предварительно налить 100 мл метанола. Отметить, что при этом происходит? Дать осадку отстояться 10-15 мин., затем слить растворитель, а осадок промыть 40 мл метанола. Для предотвращения высаливания полимера в виде плотного осадка (что затруднит отделение гомополимера) реакционную смесь прибавлять к метанолу небольшими порциями при перемешивании. Если все же произойдет образование коаг. или полимер наматывается на мешалку, полимерную массу следует растворить в небольшом количестве толуола (при нагревании) и снова осадить в стакане метанолом, осторожно приливая полимер к метанолу при перемешивании стеклянной палочкой. Для более полного осаждения полимерного продукта рекомендуется центрифугирование.

Собрать прибор и провести последовательную экстракцию гомополимеров из смеси их с привитым сополимером следующим образом.

1. Выделение полиметилметакрилата. Прилить к смеси полимеров 80 мл ацетона и нагреть до кипения с обратным холодильником в течение 15 мин. Раствор слить в специальную банку для слива. Повторить эту операцию еще раз.

2. Выделение натурального каучука. Прилить к оставшейся смеси полимера 100 мл бензина и нагреть до кипения с обратным

холодильником в течение 30 мин. Раствор слить в банку для слива.

3. Обработка сополимера. К оставшейся смеси прилить 15 мл бензола и растворить ее при нагревании в течение 15-30 мин. Раствор перелить в стаканчики на 100 мл, разделив на 2 части.

В один стакан с раствором сополимера прилить постепенно 40 мл метанола, в другой - 40 мл бензина. Следить, что происходит. Выделить полимеры, испаряя растворители под тягой в чашках Петри.

Сушить полимеры в вакуумном шкафу при температуре $+60-+65^{\circ}$ в течение 30 мин. Объяснить различие в эластичности полимеров, осажженных различными растворителями.

Задача 2. Термоокислительная деструкция изотактического полипропилена.

Цель работы: изучение кинетики деструкции полипропилена и влияния стабилизатора на этот процесс.

Образцы: 1) полипропилен (пп) изотактический порошкообразный
2) раствор стабилизатора (дифениламин в эфире 0,038 мг/мл).

Приборы: 1) вакуумная установка для исследования деструкции полипропилена
2) термостат
3) газометр с кислородом
4) секундомер.

М е т о д и к а

Прежде, чем приступить к приготовлению образцов, включить термостат для прогрева (лаборант).

§ I. Приготовление образцов

1. Чистый полипропилен.
Взвесить 0,25 г порошкообразного ПП.
2. Стабилизированный полипропилен.

Поместить в фарфоровую ступку 0,75 г чистого порошкообразного ПП. Смочить полимер раствором стабилизатора в количестве, соответствующем концентрации стабилизатора, заданной преподавателем. Добавить к полимеру, помещенному в ступку, эфир до образования кашицы. Аккуратно растереть ПП в ступке до полного испарения растворителя. Взвесить 0,25 г полученной смеси ПП со стабилизатором.

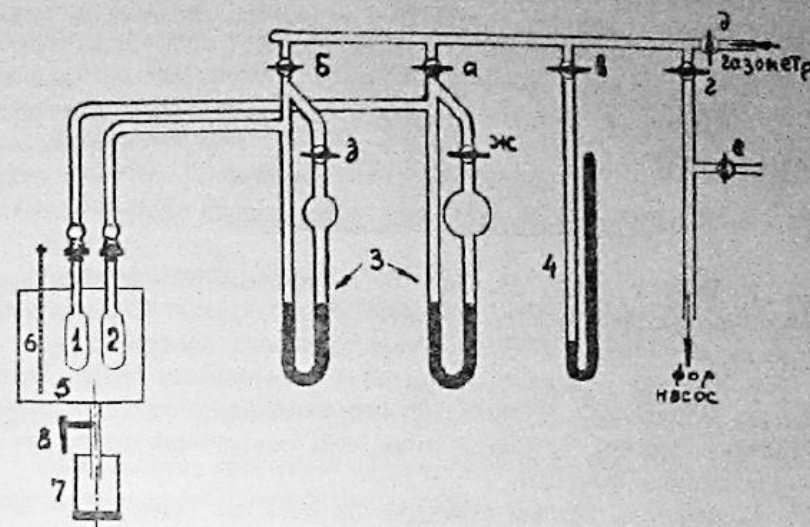


Рис. 17.

- 1 и 2. Ампулы для измерения кинетики деструкции порошкообразного изотактического ПП.
3. Манометры для измерения давления кислорода в ампулах 1 и 2.
4. Манометр, измеряющий давление кислорода в системе.
5. Термостат.
6. Термометр термостата.
7. Устройство для подъема и спуска термостата.
8. Залив - фиксатор подвешивания.

§ 2. Загрузка образцов в установках

1. Взятое количество стабилизированного и нестабилизированного III засыпать отдельно в ампулы 1 и 2, предварительно вымытые и хорошо высушенные. Постучать деревянной палочкой по узкой части ампул для того, чтобы приставшие частички III соспались на дно.

2. Поместить в узкую часть ампул небольшие ватные тампоны во избежание выпадения частиц III в манометры. Нанести на штифты всех ампул тонкий слой вакуумной смазки.

3. Присоединить ампулы к установке.

Присоединение ампул к установке осуществляется под контролем лаборанта !

§ 3. Подготовка установки к проведению опыта

1. Закрыть краны "г", "д", "е"; остальные краны открыть. Включить вакуумный насос. Медленно открывая кран "г", создать в установке вакуум. Контролировать вакуум манометром 4.

2. Поднять термостат, нагретый до температуры опыта. Температура задается преподавателем. Закрепить термостат в поднятом положении зажимом 8. Подъем термостата осуществляется только под контролем лаборанта !

3. Прогреть образцы в вакууме 10 мин. при температуре опыта.

4. Напуск кислорода осуществляется под руководством лаборанта. Закрыть кран "г". Напустить в систему кислород из газометра, медленно, очень осторожно открывая кран "д". Давление контролировать манометром 4. Начальное давление задается преподавателем. Перекрыть краны "а", "б", "ж", "з". Выпустить воздух в насос, осторожно открывая кран "е". Выключить насос.

§ 4. Изучение кинетики деструкции

Измерить зависимость падения давления кислорода от времени в ампулах 1 и 2, пользуясь манометрами 3 и часами. Отсчет времени ведут с момента перекрытия кранов "а", "б", "ж", "з".

Аналогичным образом проводятся измерения при двух различных температурах, заданных преподавателем. Построить кривые зависимости p и $\ln p$ от времени. Из угловых коэффициентов прямых участков зависимостей $\ln p$ от времени найти периоды индукции и константы скорости K для различных температур, используя уравнения

$$-\frac{dp}{dt} = Kp \text{ и } \ln p = c - kt.$$

Построить графики зависимости константы скорости от обратной температуры для чистого и стабилизированного III. Используя уравнение Аррениуса $\ln K = A - \frac{E}{RT}$ и угловые коэффициенты прямых, выражающих зависимости $\ln K$ от обратной температуры, найти значения энергии активации деструкции для чистого и стабилизированного III.

Задание.

1. Написать схему реакции.
2. Сопоставить периоды индукции для нестабилизированного и стабилизированного полипропилена и объяснить различие.

Задача 3. Привитая сополимеризация методом озонирования.

Цель работы: получение привитого сополимера на основе полиэтилена и другого мономера и исследование изменений его свойств.

Материалы	Количество
1. Пленка полиэтиленовая 20х50мм	2 шт.
2. Гексан	5 мл
3. Акриламид 10% раствор в воде	10 мл
4. Кислота соляная 2%	100 мл
5. Баллон с кислородом	1 шт.

Оборудование

1. Озонатор	1 шт.
2. Присборка реакционная	1 шт.

3. Амбула стеклянная	I шт.
4. Инфракрасный спектрофотометр	I шт.
5. Шкаф сушильный до 120°C и термостат	I шт.
6. Термометр до 150°C	I шт.
7. Весы аналитические с точностью взвешивания до 0,0001 г	I шт.
8. Реометр	I шт.
9. Оптическая труба	I шт.
10. Вакуумный сушильный шкаф с обогревом	I шт.
11. Сосуд Дьюара	I шт.
12. Водяная баня	I шт.

1. Озонирование полиэтилена

Озонирование полиэтилена проводится в специально оборудованной комнате — "озонаторной" смесью кислорода с 4-10% озона. При работе необходимо иметь в виду, что установка имеет высокое напряжение!

Для озонирования используют полиэтиленовую пленку, из которой вырезают две полоски размером 20x50 мм и обезжиривают их гексаном. Образцы взвешивают на аналитических весах, отметив номерами 1 и 2.

Взвешенные образцы помещают в пробирку, закрывают пробкой с вставленной в нее стеклянной трубкой и присоединяют к полихлорвиниловой трубке от озонатора (образцы не должны плотно прилегать к стенкам пробирки и друг к другу). Пробирку помещают в сосуд Дьюара с горячей водой (около 80°C).

С помощью редуктора и реометра устанавливается скорость подачи кислорода, равная 6-8 л/час. После установления постоянной скорости подачи кислорода опускается передняя стенка тяги и включается высокое напряжение (с помощью лаборанта).

Порядок включения и выключения озонатора

Включение высокого напряжения

1. Опустить стекло тяги вниз до отказа.
2. Нажать кнопку внизу тяги "Озон".
3. Включить кнопку "Вкл." автотрансформатора, чтобы загорелась сигнальная лампочка.

Примечание: Если лампочка не загорается, следует плотнее прижать стекло тяги.

4. Подать напряжение 90 в. но не более, на автотрансформаторе. По окончании озонирования необходимо сначала снять высокое напряжение, а затем отключить кислород.

Выключение высокого напряжения

1. Убрать напряжение на автотрансформаторе, установив стрелку на нулевую отметку.
2. Нажать кнопку "СТОП" (красного цвета) автотрансформатора.
3. Отключить кнопку "Озон" внизу тяги.
4. Поднять стекло тяги.
5. Закрыть кран баллона кислорода.

ПОДНИМАТЬ ПЕРЕДНЕЕ СТЕКЛО ТЯГИ ПОСЛЕ ВКЛЮЧЕНИЯ ВЫСОКОГО НАПРЯЖЕНИЯ КАТЕГОРИЧЕСКИ ЗАПРЕЩАЕТСЯ. После того, как с помощью автотрансформатора подано напряжение на озонатор, замечается время начала озонирования. Озонирование продолжают в течение двух часов (или по указанию преподавателя), после чего высокое напряжение отключают, предварительно установив стрелку автотрансформатора на нулевую отметку и прекращают подачу кислорода. Пленки взвешивают на аналитических весах и рассчитывают % привеса при озонировании. Затем одна пленка используется для качественного определения наличия перекисных групп (по углу смачивания). Вторая пленка используется для проведения реакции привитой сополимеризации.

2. Прививка ленточного мономера к озонированной пленке полиэтилена и выделение привитого сополимера

Для проведения реакции прививки озонированную пленку помещают в ампулу, наполненную 10% водным раствором акриламида. Ампулу помещают в термостат или сушильный шкаф и поднимают температуру до 75–80°C (контроль температуры осуществлять по термометру, находящемуся в непосредственной близости от ампулы). Реакцию прививки проводят в течение 1,5 часа. После окончания полимеризации ампулу охлаждают и открывают, а пленку переносят в колбу с 50–100 мл 2%-го раствора соляной кислоты. Отмытый привитой полимер сушат в вакуумном сушильном шкафу при температуре +55 – +60°C в течение 30 мин., взвешивают и рассчитывают % прививки по формуле:

$$\% \text{ прививки} = \frac{\text{привес. 100}}{\text{исходный вес}} \%$$

3. Исследование свойств привитого сополимера

А. Изучение гидрофильности по краевому углу смачивания

Пленку привитого полимера помещают на предметное стекло, прижимают латунными скобками и наносят на пленку каплю дистиллированной воды. Измеряют размеры капли по вертикали и горизонтали с помощью оптической трубы. Аналогичную операцию проводят с исходной неозонированной пленкой полиэтилена.

Для определения краевого угла смачивания α (рис. 18) на миллиметровой бумаге откладывают отрезок АВ, равный горизонтальной части капли и проводят окружность через точки АСВ. Затем проводят касательную к окружности в точке А до пересечения с перпендикуляром h , восстановленным из середины отрезка АВ.

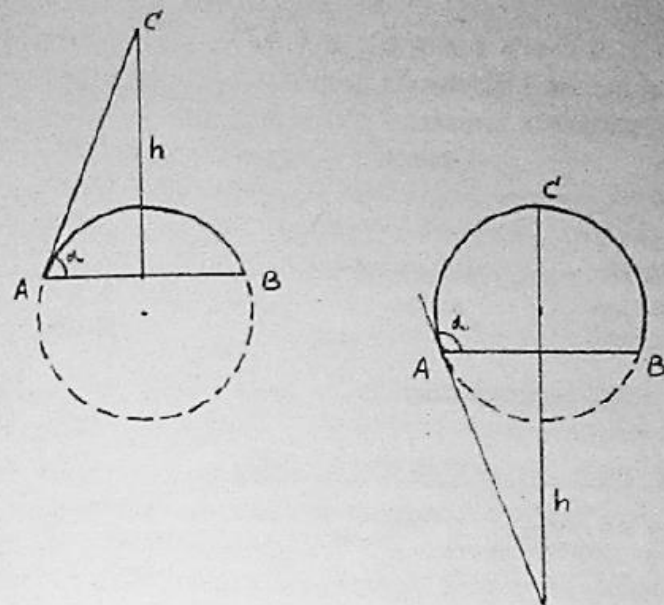


Рис. 18.

Определив h , по тангенсу угла α находят краевой угол.

Задание: Написать и объяснить схему реакции прививки. Сопоставить свойства полученных образцов.

Задача 4. Полимераналогичные превращения.

Этерификация поливинилового спирта уксусным ангидридом

Цель работы: получение поливинилацетата путем этерификации поливинилового спирта уксусным ангидридом и изучение растворимости исходного и конечного продуктов реакции.

Реактивы: поливиниловый спирт (ПВС)	3 г
уксусный ангидрид	40 г (36,9 мл)
ацетат натрия безводный	3 г

Оборудование.

1. Колба двухгорлая на 100 мл	1 шт.
2. Обратный холодильник	1 шт.
3. Водяная баня	1 шт.
4. Газовая горелка	1 шт.
5. Стакан на 1,5-2 л	1 шт.
6. Воронка Вихнера	1 шт.
7. Часовое стекло	1 шт.
8. Стакан на 50 мл	8 шт.

Методика работы:

1. Получение поливинилацетата (ПВА):

В круглодонную колбу с обратным холодильником помещают 3г. ПВС, 35-40 г. уксусного ангидрида, 3г. ацетата натрия и, продувая инертным газом, нагревают до полного растворения полимера в течение 1,5-2 часов на водяной бане, а затем на асбестовой сетке небольшим пламенем горелки (инертный газ пропускать со скоростью, не превышающей 1-2 пузырька в секунду).

2. Выделение ПВА.

Полученный раствор ПВА тонкой струйкой, при непрерывном перемешивании выливает в большой стакан, на 3/4 заполненный горячей водой. Раствор приливать порциями по 5-10 мл. Полученную часть ПВА снять со стеклянной палочки на часовое стекло. Сменить горячую воду в стакане и продолжать выделение следующих порций ПВА описанным выше способом. Полученный продукт промыть водой на воронке Вихнера до нейтральной реакции промывных вод на метилоранж. Для полного освобождения от уксусной кислоты промытый продукт помещают в круглодонную колбу, заливают небольшим количеством ацетона, нагревая на водяной бане, растворяют его. Из раствора выделяют ПВА, осадя его водой так, как описано выше. Полученный полимер сушат в вакуумном сушильном шкафу при 70° С. Перед сушкой продукт размельчить.

Задание.

1. Написать схему реакции старификации.
2. Определить процентный выход полимера (ПВА). Определить привес полимера в результате реакции.
3. Определить растворимость ПВС и ПВА в ацетоне, в воде, четыреххлористом углероде. Составить таблицу с обозначениями: Н- не растворим, М- малорастворим, набухает, Р- растворим.

ЛИТЕРАТУРА.

1. Е. Феттес "Химические реакции полимеров", Изд. "Мир", М. 1974г.
2. У. Берлент, А. Хофман "Привитые и блок-сополимеры", Изд. "Мир", М. 1963г.
3. А.А. Стрепихин, В.А. Деревинская, Г.Д. Слонимский "Основы химии высокомолекулярных соединений", М. 1967г.
4. У. Грасси "Химия процессов деградации полимеров", Изд. "Мир", М. 1959г.
5. Н.А. Плате, А.Д. Литманович, О.В. Иос "Макромоллекулярные реакции", Изд. "Химия", М. 1977г.