

Тема: Модификация полимеров

Модификация полимеров

Модификация полимеров – это направленное изменение физико-химических, механических и/или химических свойств полимеров.

Типы модификации:

- структурная – модифицирование физико-химических свойств без изменения химического состава полимера и его ММ;
- композиционная – введение в полимер способных взаимодействовать с ним веществ, в том числе и высокомолекулярных: пластификация, стабилизация, наполнение;
- химическая – воздействие на полимер химических или физических агентов, сопровождающееся изменением химического состава полимера и его ММ (ММР).

Модификация полимеров

Зачем?

- изменение свойств полимеров с целью придания им ценных технических качеств (эластичность, прочность, морозо- и жароустойчивость, негорючесть);
- приданье изделиям новых потребительских свойств и улучшение условий переработки.

Модификация полимеров

Композитная модификация

Полимерными композиционными материалами (ПКМ) называются материалы, образованные объемным сочетанием двух или большего числа химически разнородных компонентов с четкой границей между ними.

Преимущества:

- уникальное сочетание свойств, нехарактерное для других материалов (прочностных, деформационных, ударных, упругостных, температурных, реологических, адгезионных, электрических, теплопроводных и других);
- возможность управления свойствами ПКМ путем простого изменения состава и условий получения;
- сохранение основных достоинств полимеров:
 - сравнительная легкость переработки;
 - низкая плотность.

Модификация полимеров

Химическая модификация

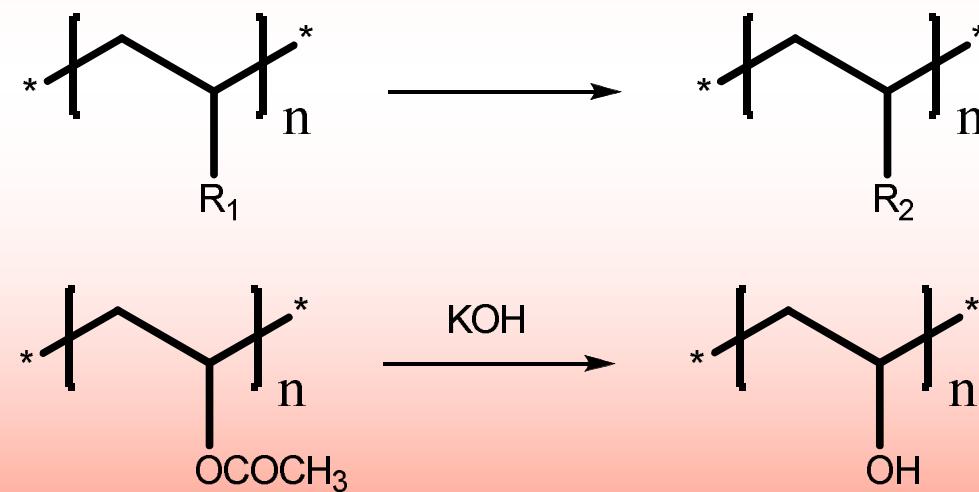
Основные виды химической модификации:

- реакции звеньев цепи (полимераналогичные превращения);
- реакции концевых групп;
- макромолекулярные реакции.

Химическая модификация

Полимераналогичные превращения

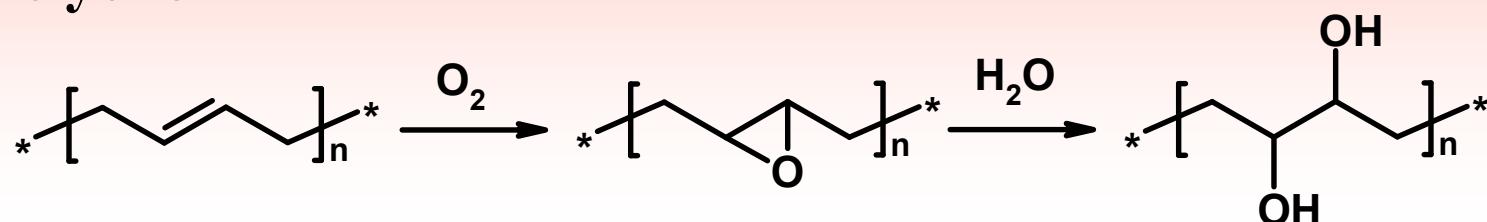
Реакции звеньев цепи – это химические реакции функциональных групп макромолекул или отдельных атомов основной цепи, в ходе которых длина и строение скелета основной цепи сохраняется, но изменяются состав и строение боковых звеньев.



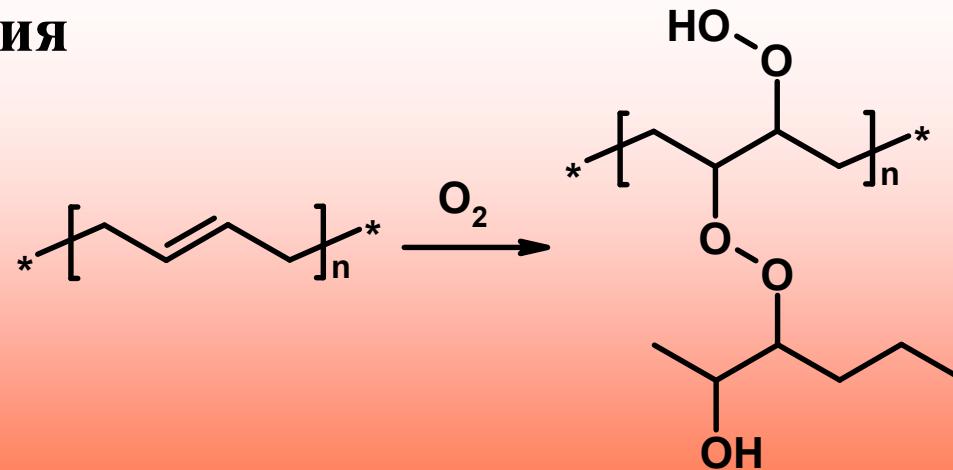
Модификация полимеров

Окисление

Мягкие условия

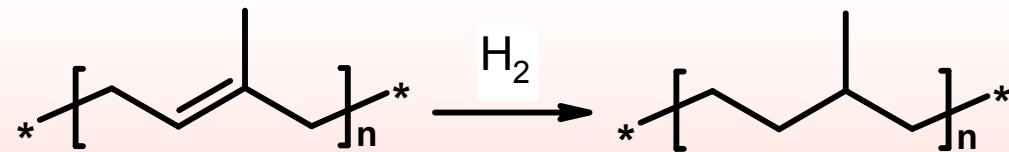
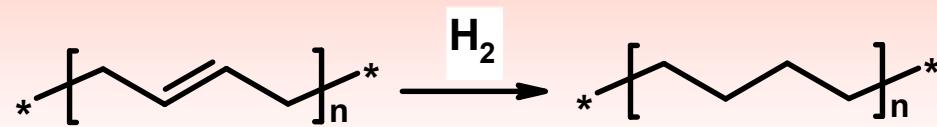


Жесткие условия



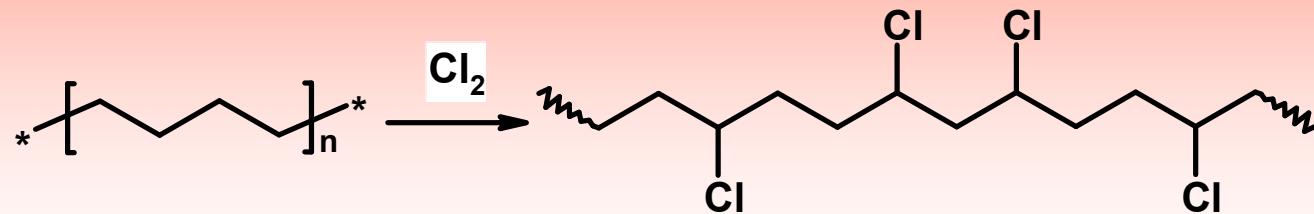
Модификация полимеров

Гидрирование



Модификация полимеров

Галогенирование

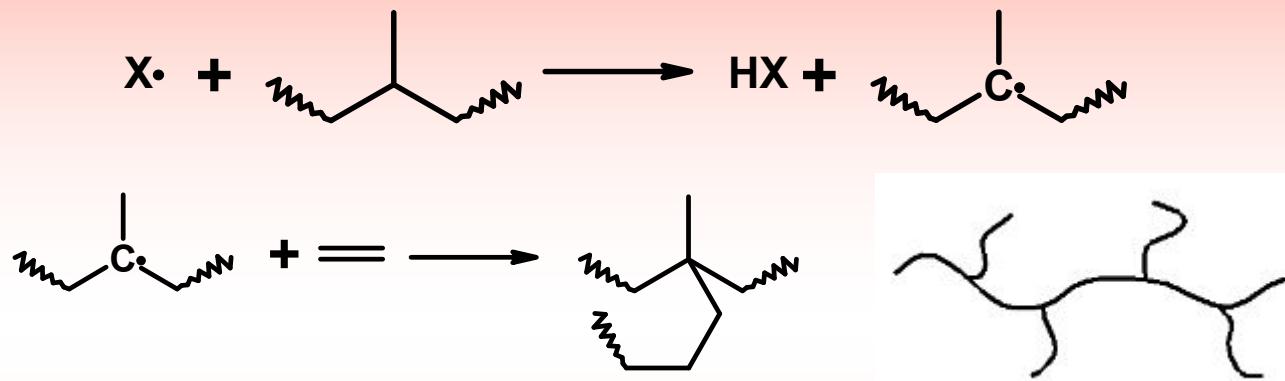


Аналогично можно проводить

- гидрогалогенирование
- сульфогалогенирование
- этерификацию
- эстерификацию

Модификация полимеров

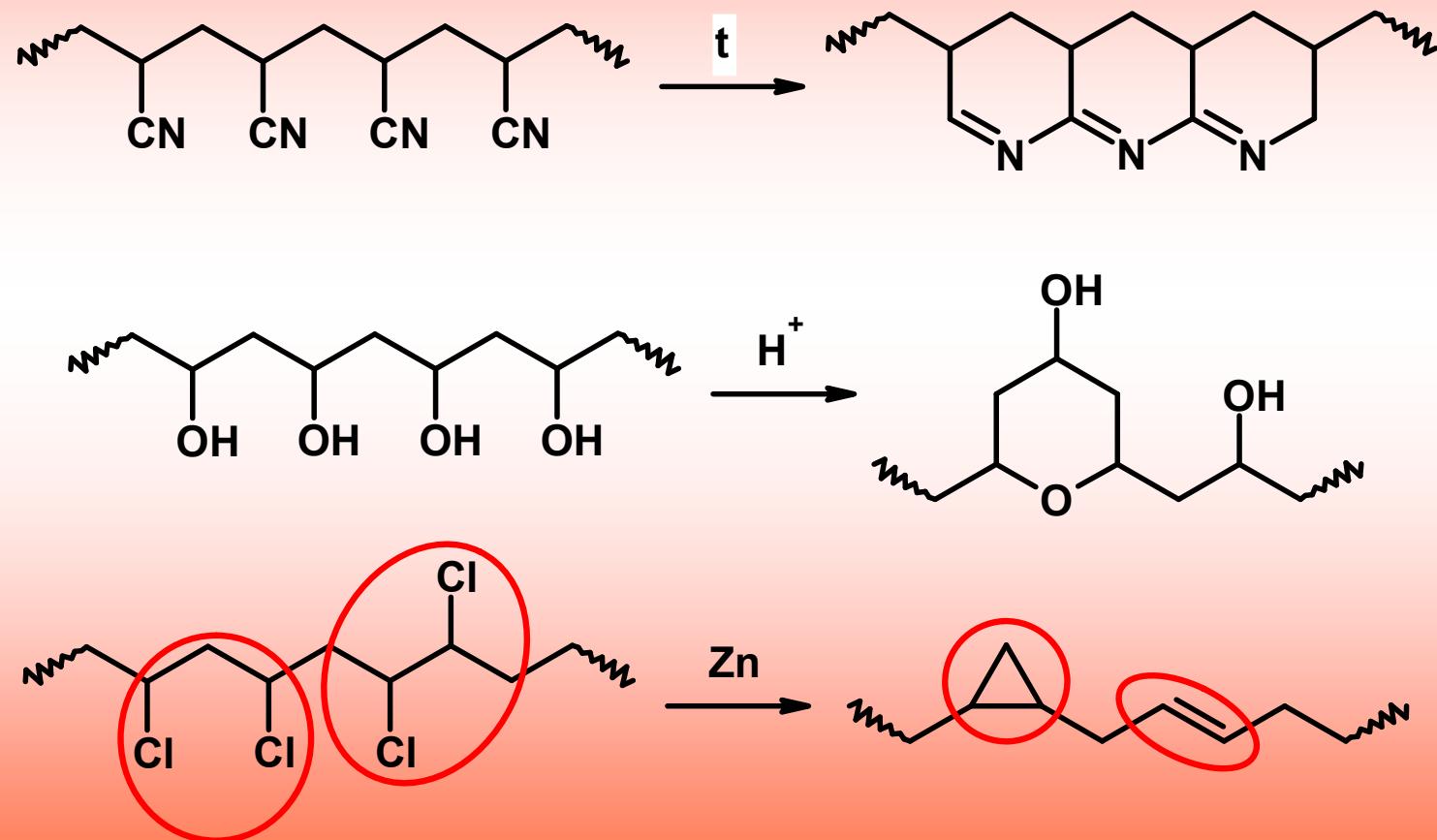
Прививка боковых цепей



Прививка боковых цепей к основным макромолекулам вызывает заметное изменение физических свойств последних. Так, если к полибутадиеновым цепям прививать полистирольные боковые цепи, то по мере возрастания длины боковой цепи материал становится все более термопластичным и менее каучукоподобным.

Модификация полимеров

Внутримолекулярная циклизация



Модификация полимеров

Полимер-эффект

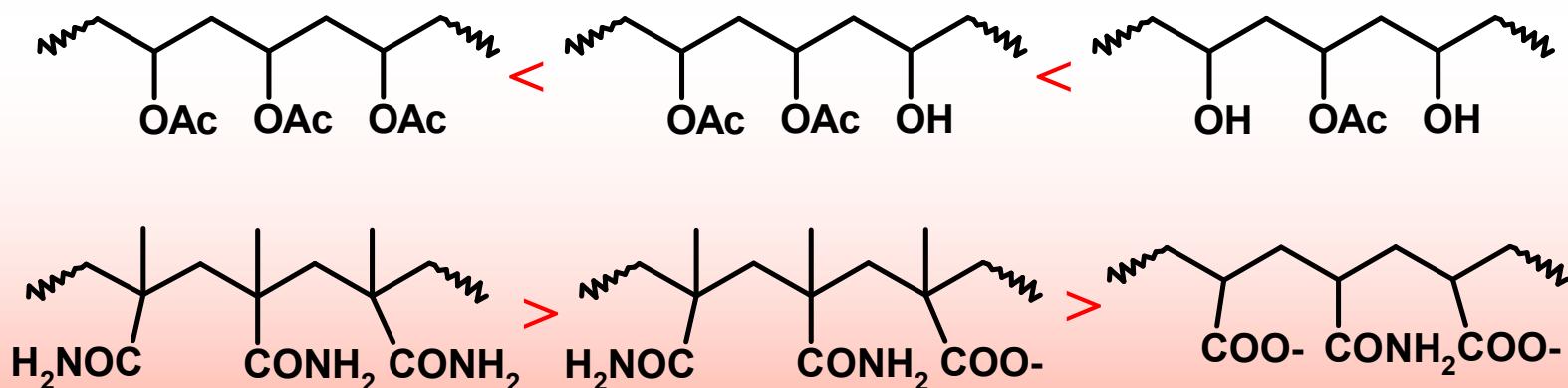
В силу структурно-физической неоднородности полимера, как следствие является проявление структурно-кинетической неоднородности функциональных групп:

- **концентрационный эффект** – локальная неравномерная концентрация реагента в макромолекулярном клубке вследствие избирательной сорбции и сольватации (клубок - микрореактор);
- **электростатический эффект** – проявляется в уменьшении степени ионизации по сравнению с низкомолекулярными аналогами при одних и тех же значениях pH и в изменении электростатического притяжения или отталкивания низкомолекулярного иона при изменении степени ионизации;
- **конформационный эффект** – изменение доступности функциональных групп для низкомолекулярного реагента в результате изменения конформации макромолекулы в ходе самой реакции и возможность влияния на реакционную способность не только ближайших, но и удаленных по цепи групп;

Модификация полимеров

Полимер-эффект

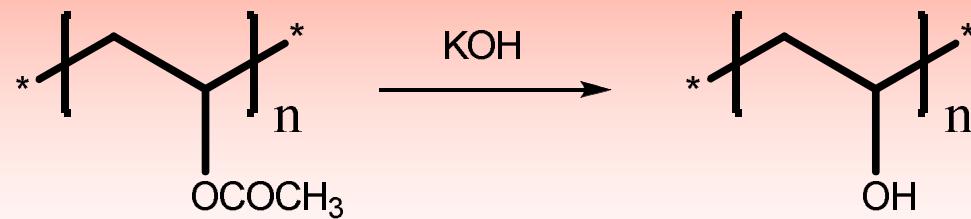
- **надмолекулярный эффект** – обусловлен уменьшением доступности функциональных групп в гетерогенных системах, причем скорость полимераналогичных превращений в значит. мере определяется морфологией полимера;
- **эффект соседних звеньев** – влияние соседних звеньев на реакционную способность данного звена.



Из-за *полимер-эффекта* степень протекания полимераналогичных реакций (α) практически никогда не достигает 100%

Модификация полимеров

Полимер-эффект



$$V_0(\text{HCl}) = 22.4 \text{ мл}$$

$$V_{\pi}(\text{HCl}) = 4.7 \text{ мл}$$

$$c(\text{HCl}) = 0.57 \text{ моль/л}$$

$$m(\text{полим}) = 1.00 \text{ г}$$

$$M(\text{эл. зв.}) = 86 \text{ г/моль}$$

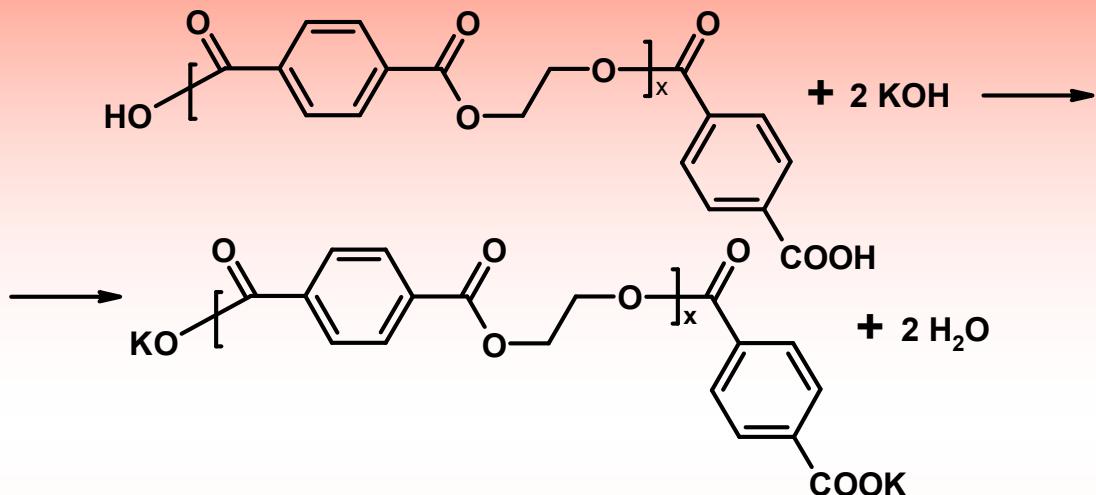
$$n_{meop} = \frac{12}{86 \text{ г/моль}} = 0.0116 \text{ моль}$$

$$n_{\text{эксп}} = (22.4 \text{ мл} - 4.7 \text{ мл}) \cdot 0.57 \text{ моль/л} \cdot 10^{-3} = 0.0101 \text{ моль}$$

$$\alpha = 100\% \cdot \frac{n_{\text{эксп}}}{n_{meop}} = 100\% \cdot \frac{0.0101 \text{ моль}}{0.0116 \text{ моль}} \approx 87\%$$

Реакции концевых групп

Определение среднечисловой молекулярной массы



$$n_{KOH} = 2.1 \text{ мл} \cdot 0.01 \text{ моль / л} \cdot 10^{-3} = 2.1 \cdot 10^{-5} \text{ моль}$$

$$n_{\kappa.e.} = \frac{2.1 \cdot 10^{-5} \text{ моль}}{2} = 1.05 \cdot 10^{-5} \text{ моль}$$

$$\bar{M}_n = \frac{12}{1.05 \cdot 10^{-5} \text{ моль}} \approx 95 \ 000$$

$$\bar{X}_n = \frac{95000}{192} \approx 495$$

m(полим) = 1.00 г

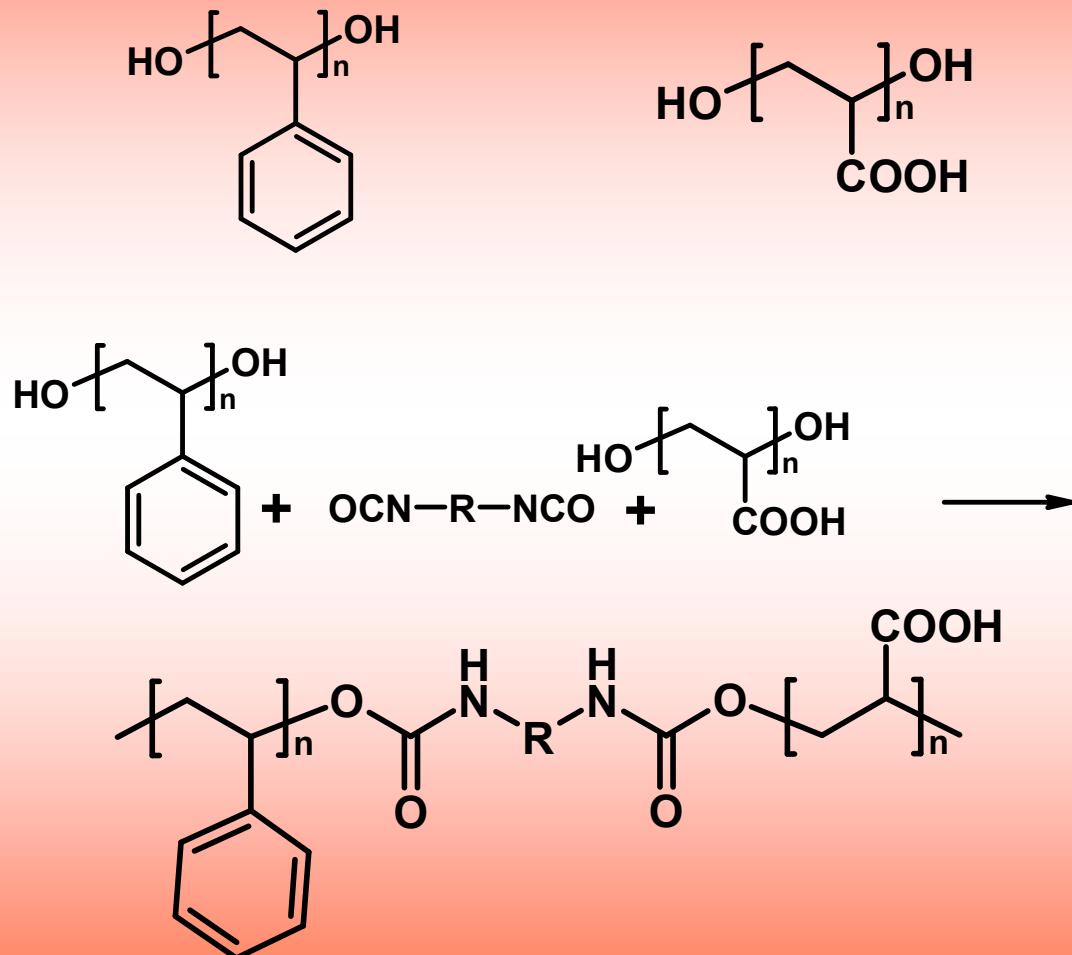
c(KOH) = 0.01 моль/л

V(KOH) = 2.1 мл

M(эл. зв.) = 192 г/моль

Реакции концевых групп

Получение блок-сополимеров



Деструкция полимеров

Деструкция – это общее название процессов, протекающих с разрывом химических связей в макромолекулах и приводящих к уменьшению степени полимеризации или ММ полимера.

В зависимости от места разрыва химических связей различают:

- деструкцию в основной цепи (приводит к уменьшению степени полимеризации полимера);
- деструкцию в боковой цепи (приводит к уменьшению молекулярной массы полимера, имеет сходство с полимераналогичными реакциями).

Деструкция полимеров

Деструкция в основной цепи

В зависимости от характера продуктов может протекать:

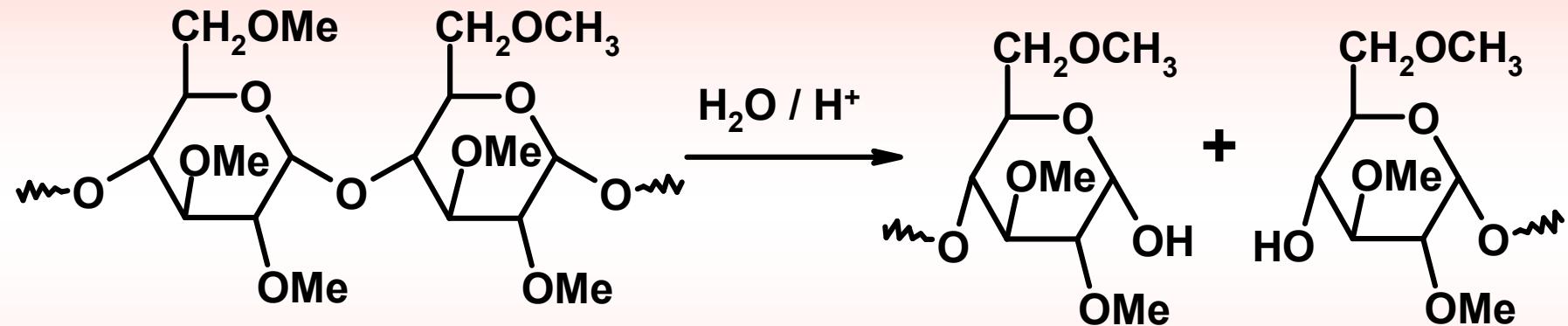
- по закону случая (равновероятный разрыв химических связей в любом месте макромолекулы);
- деполимеризация (отщепление мономерных звеньев с концов полимерной цепи).

В зависимости от природы реакционного центра:

- свободнорадикальная;
- ионная.

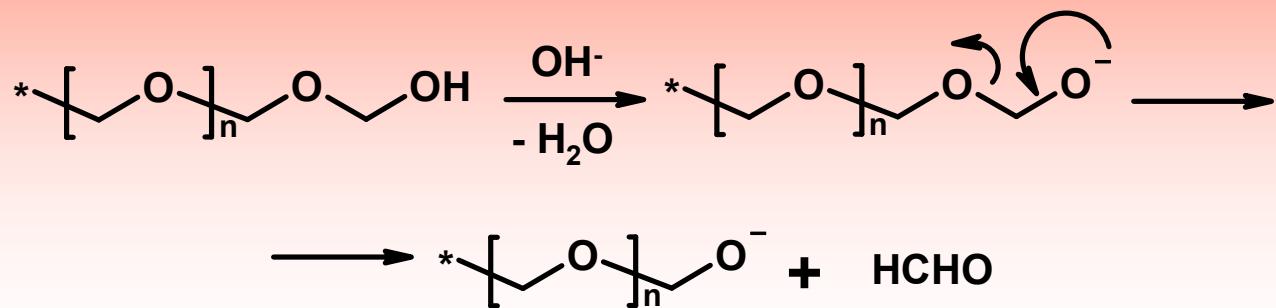
Деструкция полимеров

Деструкция по закону случая



Деструкция полимеров

Деструкция по закону концевых групп



К деполимеризации наиболее склонны полимеры с четвертичными атомами углерода в основной цепи (ПММА, поли- α -метилстирол, политетрафторэтилен) и с небольшим тепловым эффектом полимеризации (менее 60 кДж/моль).

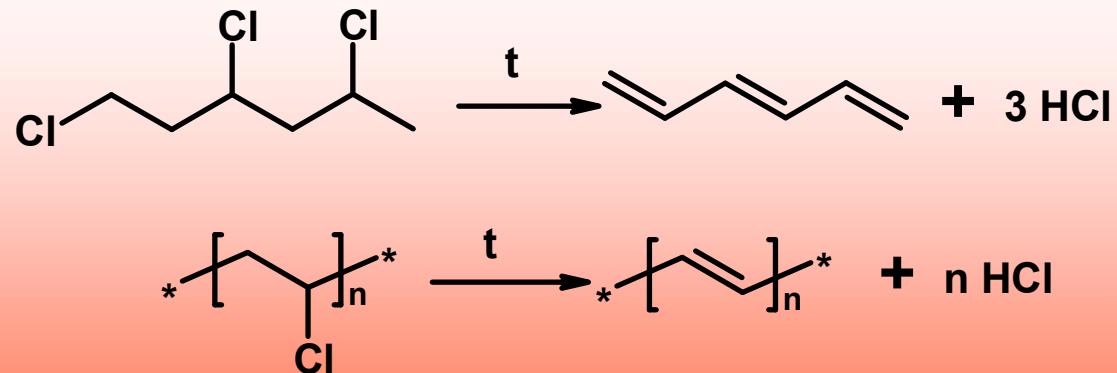
Чем выше тепловой эффект полимеризации, тем меньше склонность полимера к термическому распаду по механизму деполимеризации с распадом на мономеры.

Деструкция полимеров

Термическая деструкция

Происходит под действием высоких температур в отсутствии кислорода и других факторов. Термическая деструкция зависит от типа полимера и происходит с заметной скоростью выше температур 230-430 °С. Процесс в большинстве случаев протекает по радикально-цепному механизму.

Энергия химических связей между атомами как в молекулах низкомолекулярных соединений, так и в макромолекулах с таким же строением элементарного звена, одинаковая. Можно предположить, что продукты распада таких соединений будут похожи.

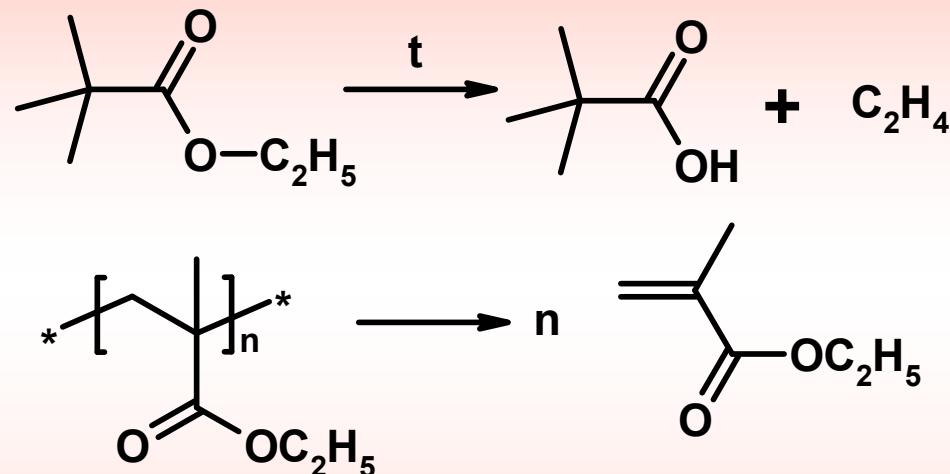


Однако, полимеры разлагаются при более низкой температуре, по сравнению с температурой разложение низкомолекулярных аналогов.

Деструкция полимеров

Термическая деструкция

Но могут образоваться и совершенно разные продукты деструкции:



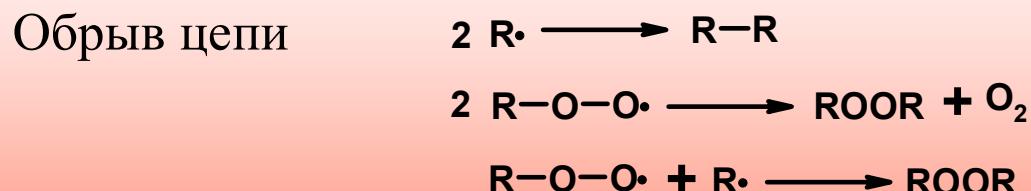
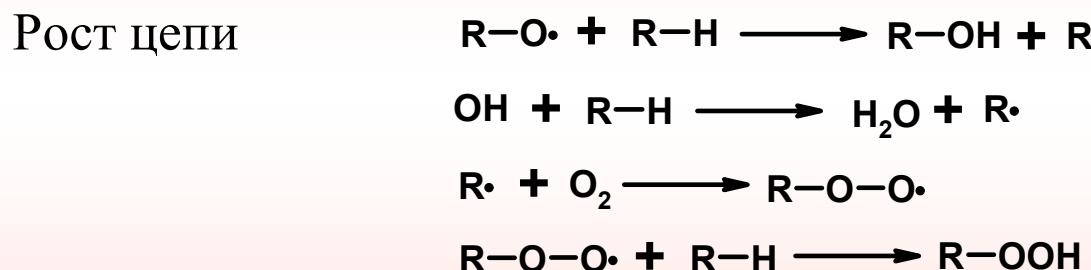
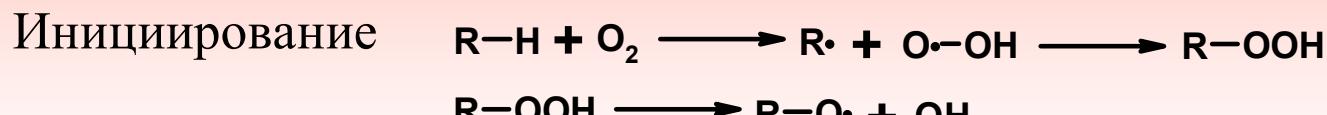
Причины

- наличие дефектов в структуре полимера, связанных с неидеальной регулярностью присоединения звеньев;
- возможность протекания в звеньях полимера реакций, которые принципиально не возможны м низкомолекулярных аналогах.

Деструкция полимеров

Окислительная деструкция

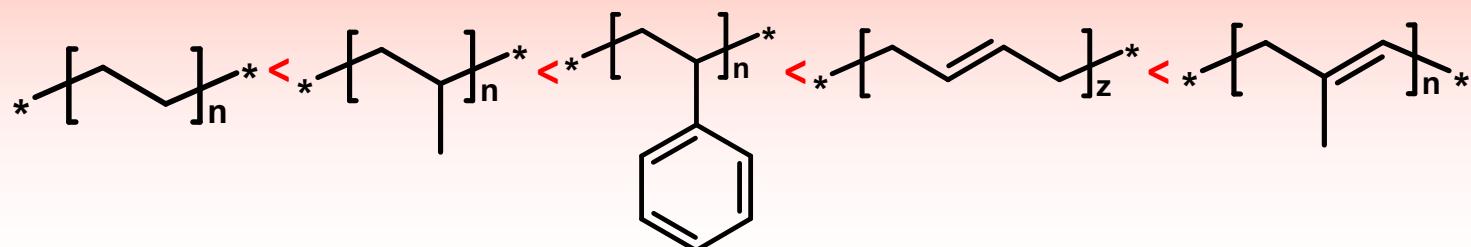
Стадии термоокислительной деструкции гомоцепных полимеров:



Деструкция полимеров

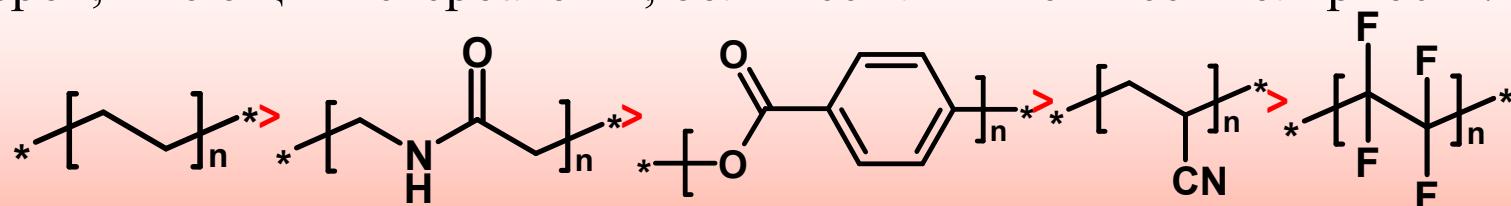
Окислительная деструкция

Для углеводородных полимеров скорость окисления возрастает в ряду:



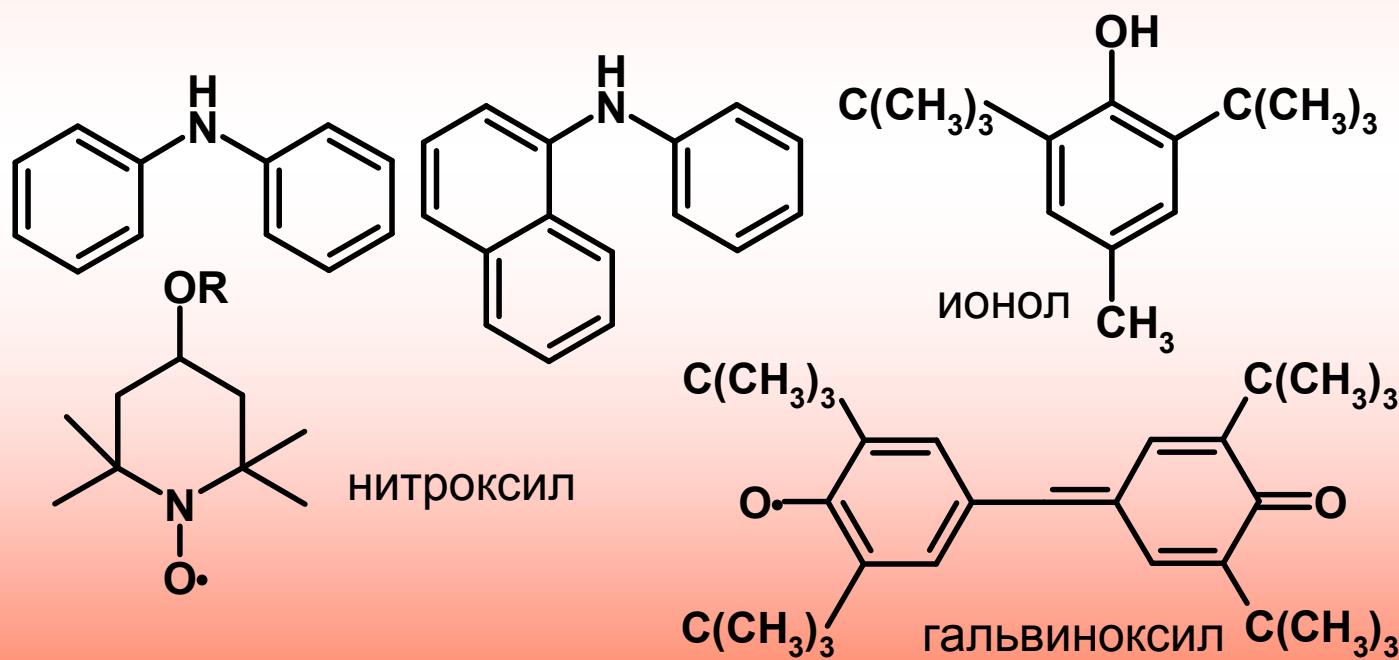
Такая зависимость объясняется стабильностью образующегося радикала за счет делокализации электрона.

У полимеров, имеющих гетероатомы, большее влияние имеет полярность:



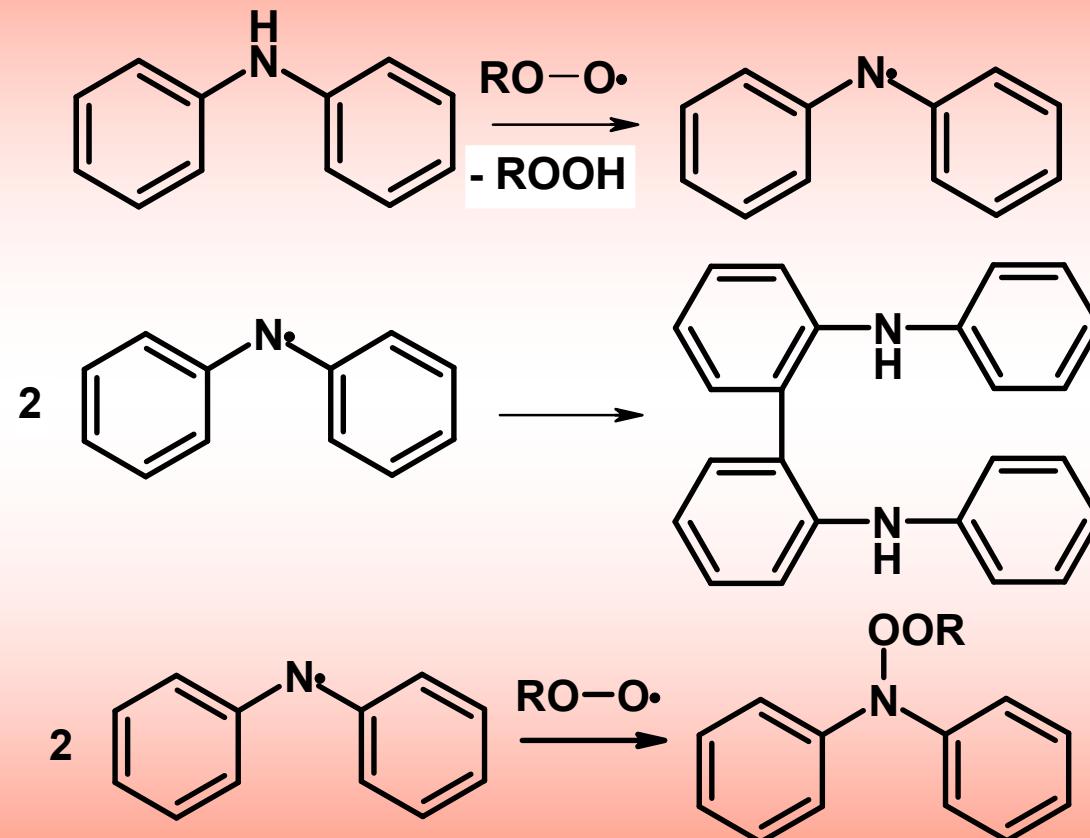
Стабилизация полимеров

Для подавления деструкционных процессов в полимерах в состав вводят стабилизаторы (антиоксиданты, антирады, антиозонанты, светостабилизаторы). Чаще всего деструкционные процессы имеют радикальный характер.



Стабилизация полимеров

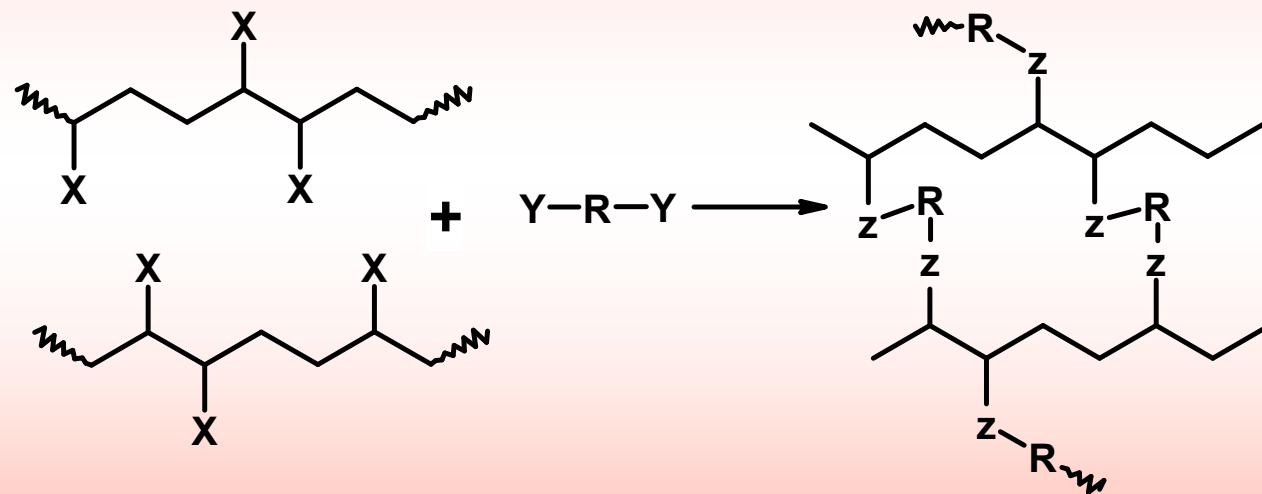
Действие антиоксидантов



Структурирование полимеров

Сшивание

Во время взаимодействия бифункционального соединения с двумя макромолекулами полимера образуется межмолекулярная ковалентная связь, и линейное высокомолекулярное соединение превращается в пространственно сшитое.



Эти реакции так же относятся к макромолекулярным и приводят к существенным изменениям физико-химических свойств полимера.

Старение полимеров

Старение – накапливание изменений в структуре и физико-химических свойств полимеров.

Чаще всего старение связано с распадами макромолекулярных цепей, приводящее к

- образованию значительного количества низкомолекулярных фракций;
- снижению средней молекулярной массы;
- расширению ММР.

Продолжение следует...