

Высокомолекулярные соединения

(Лысенко Е.А.)

Лекция № 21.

Химические превращения полимеров. Реакции с уменьшением степени полимеризации (реакции деструкции).

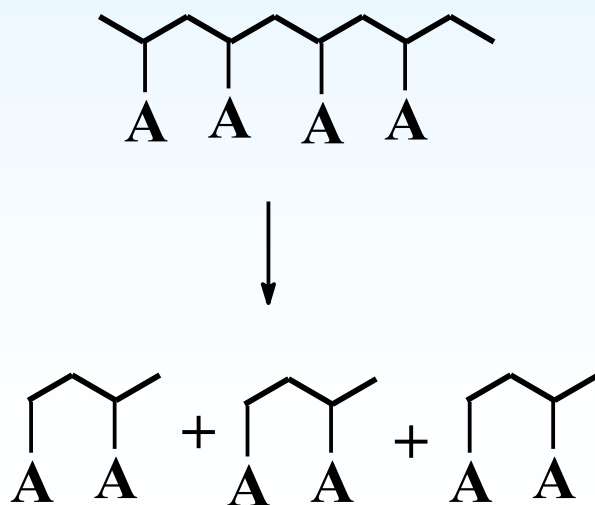
1. Классификация реакций деструкции.

2. Случайная деструкция.

3. Цепная деструкция.

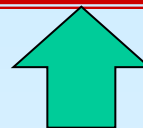
4. Термоокислительная деструкция и способы её предотвращения.

1. Классификация реакций деструкции.

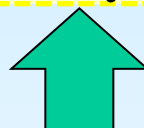


Случайная
(ступенчатая)

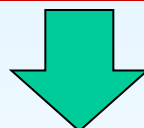
Цепная



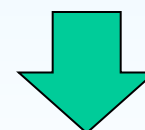
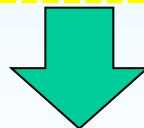
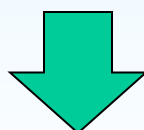
По механизму реакции



Деструкция макромолекул (классификация)



По факторам, вызывающим деструкцию

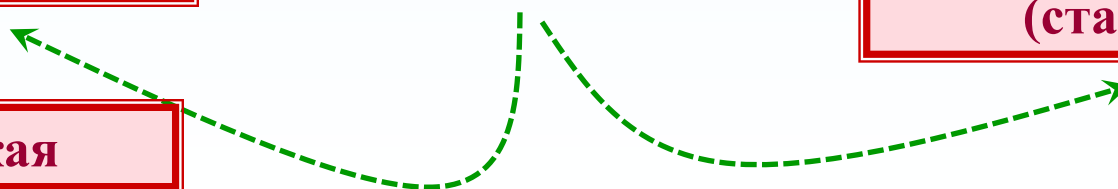


Химическая

Термическая

Окислительная
(старение)

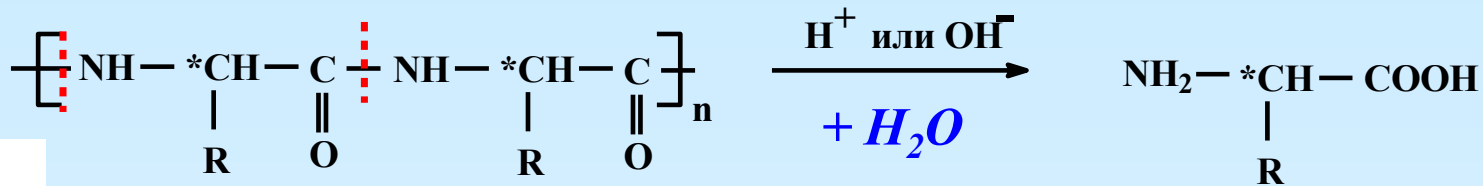
Физическая



2. Реакции случайной (ступенчатой) химической деструкции (для гетероцепных полимеров)

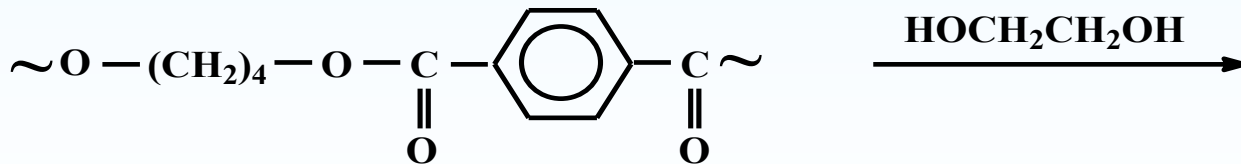
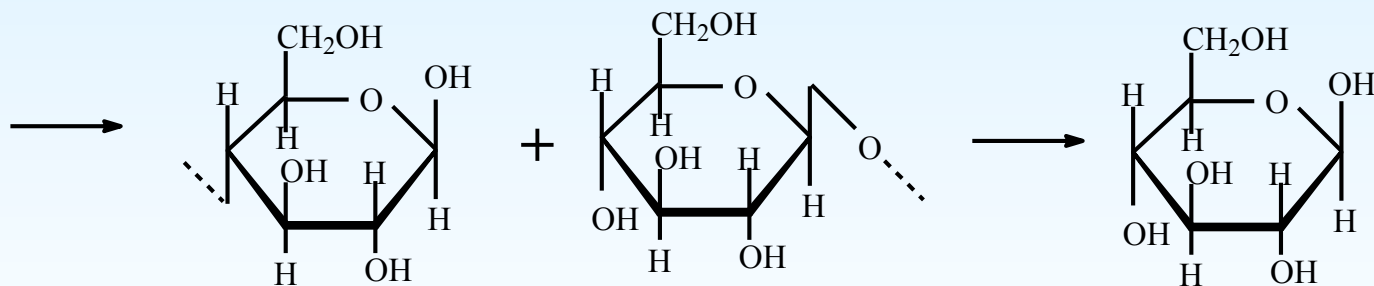
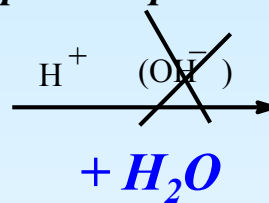
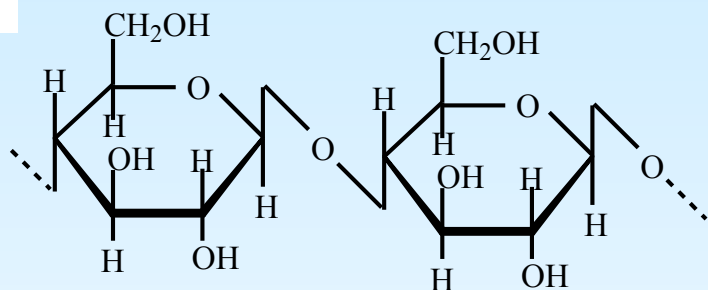
Случайный разрыв химической связи в полимере под действием химического реагента (кислот, щелочей, спиртов и др.)

Пример 1: Гидролиз полипептидов

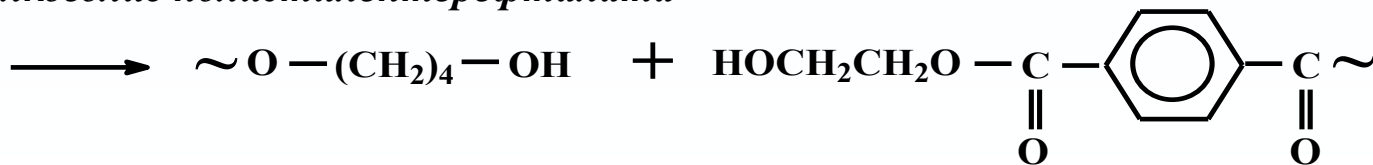


6

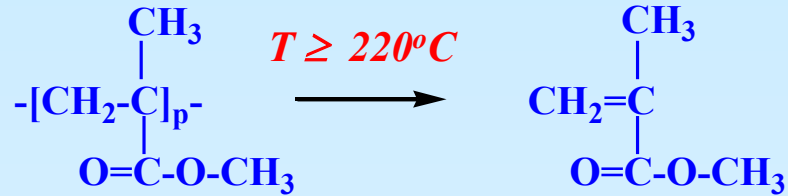
Пример 2: Гидролиз целлюлозы



Пример 3: Алкоголиз полиэтилентерефталата



3. Реакции цепной термической деструкции

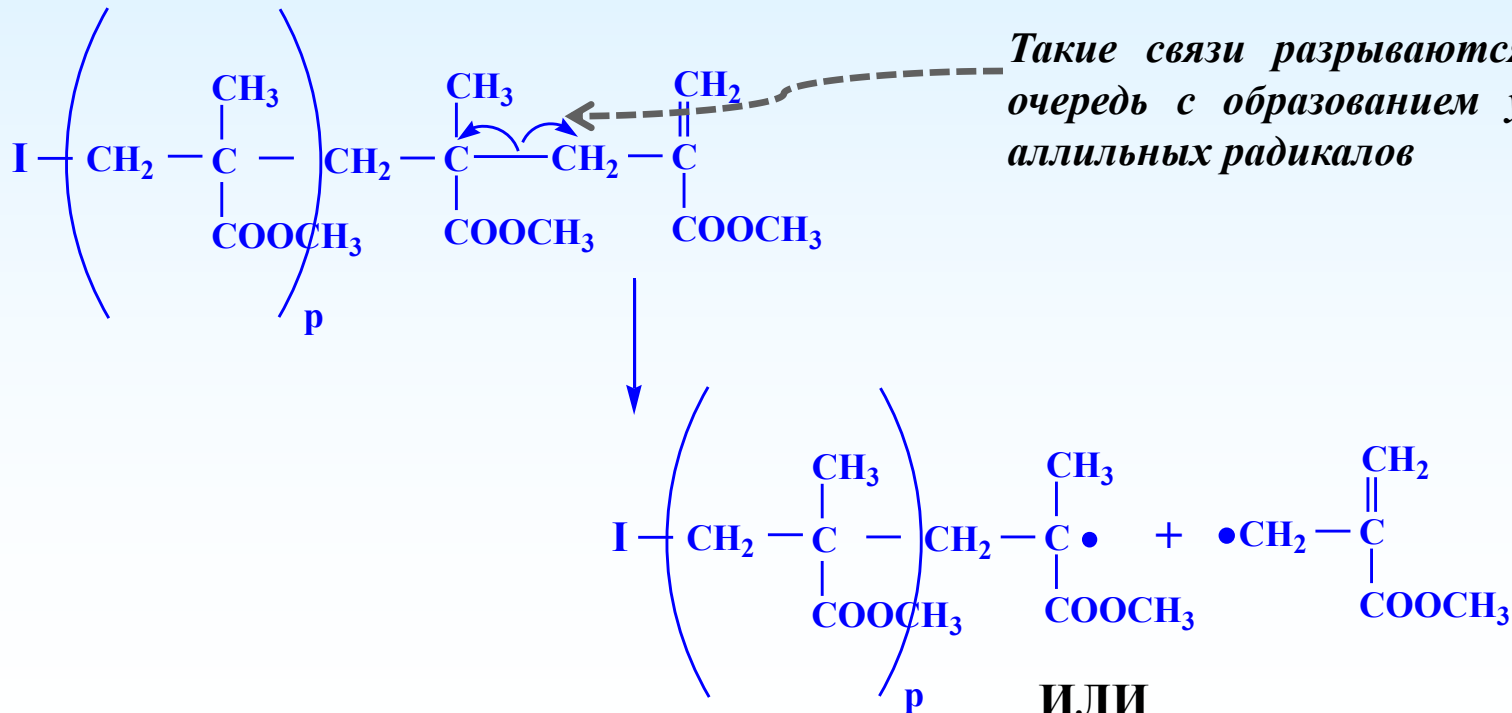


Полиметилметакрилат

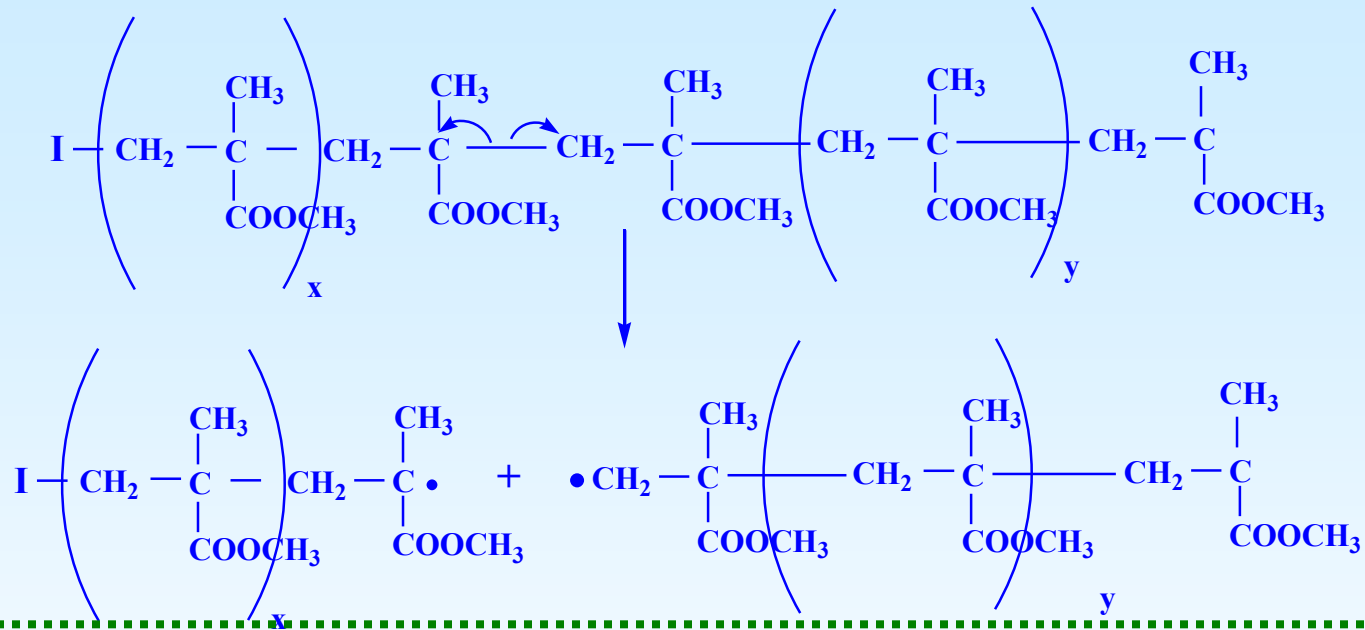
Метилметакрилат

Механизм реакции деполимеризации (цепной, свободнорадикальный)

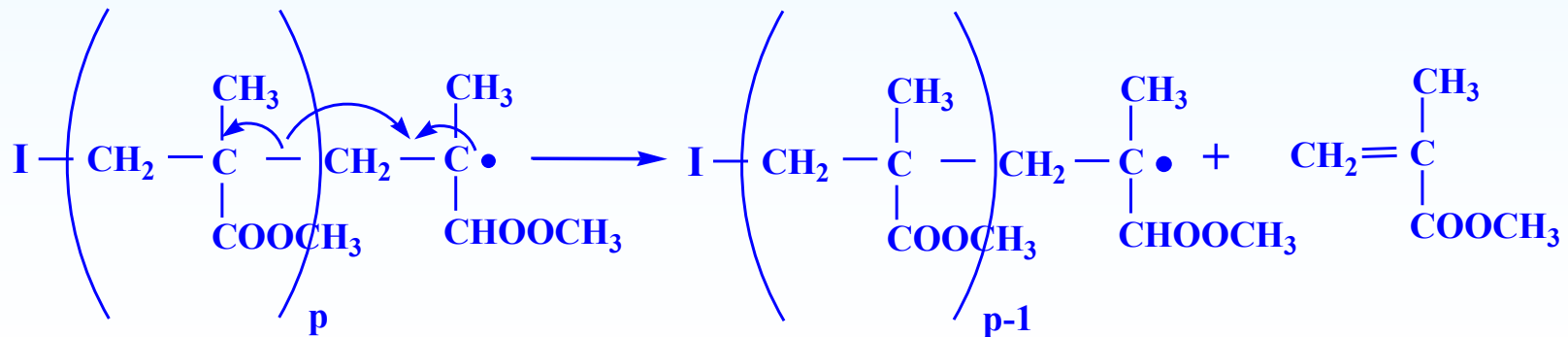
I. Иницирование (образование свободных радикалов):



I. Иницирование (образование свободных радикалов):



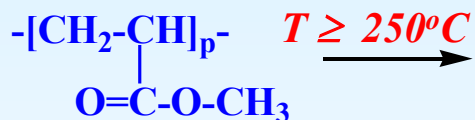
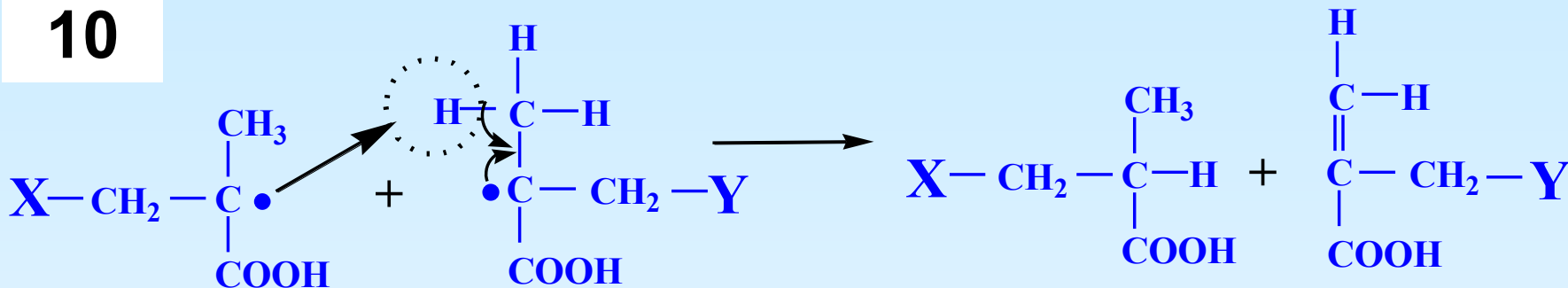
II. Развитие цепи (собственно деполимеризация):



Как протекает цепная термодеструкция полиметилакрилата?

II. Обрыв цепи (гибель свободных радикалов):

10

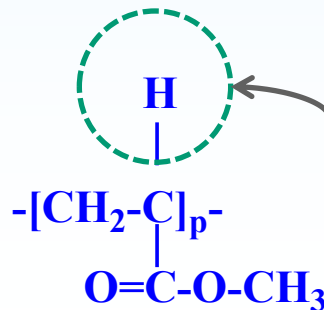


Олигомеры разной структуры и длины.
НЕТ МОНОМЕРОВ!

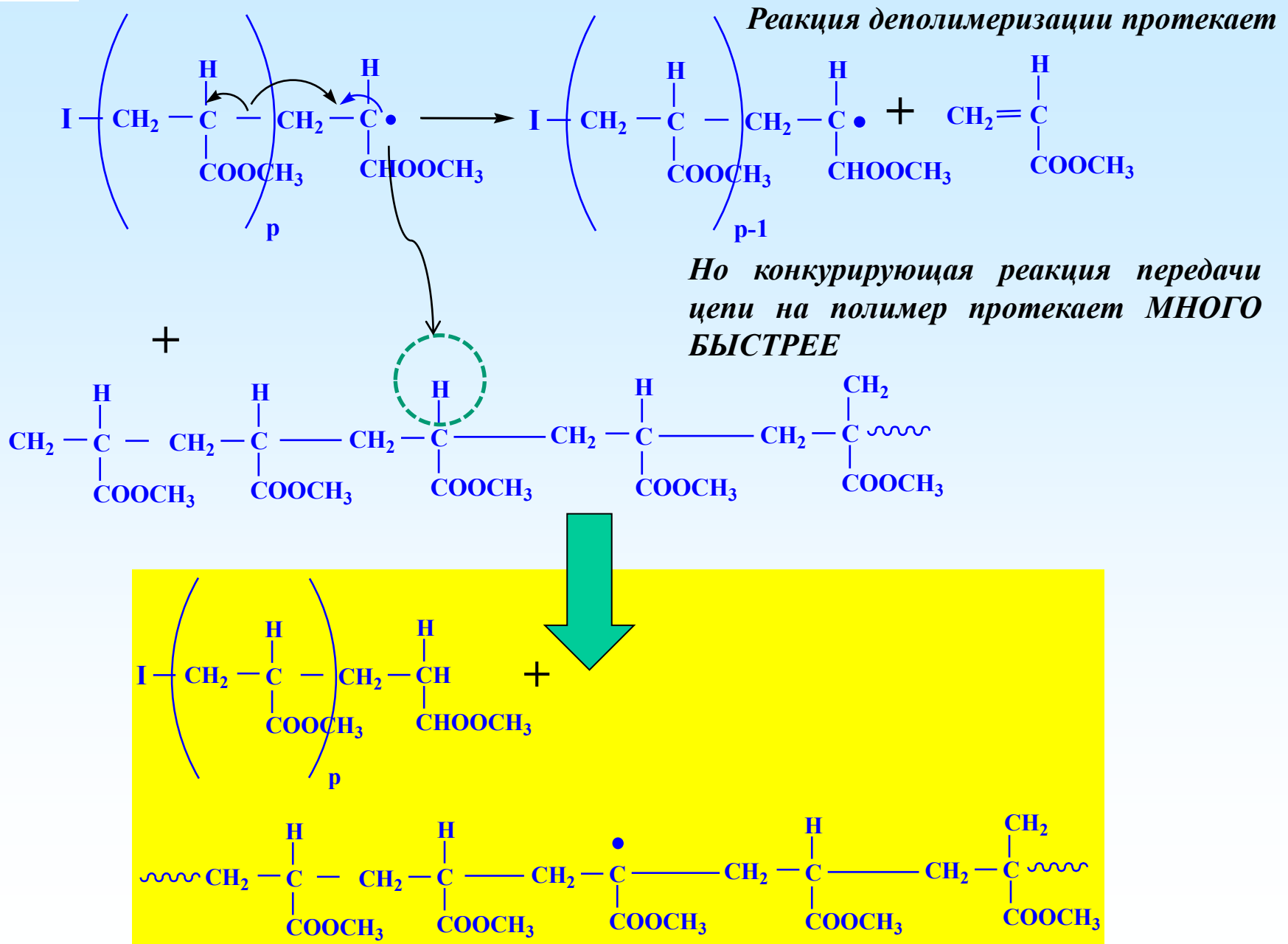
Полиметилакрилат

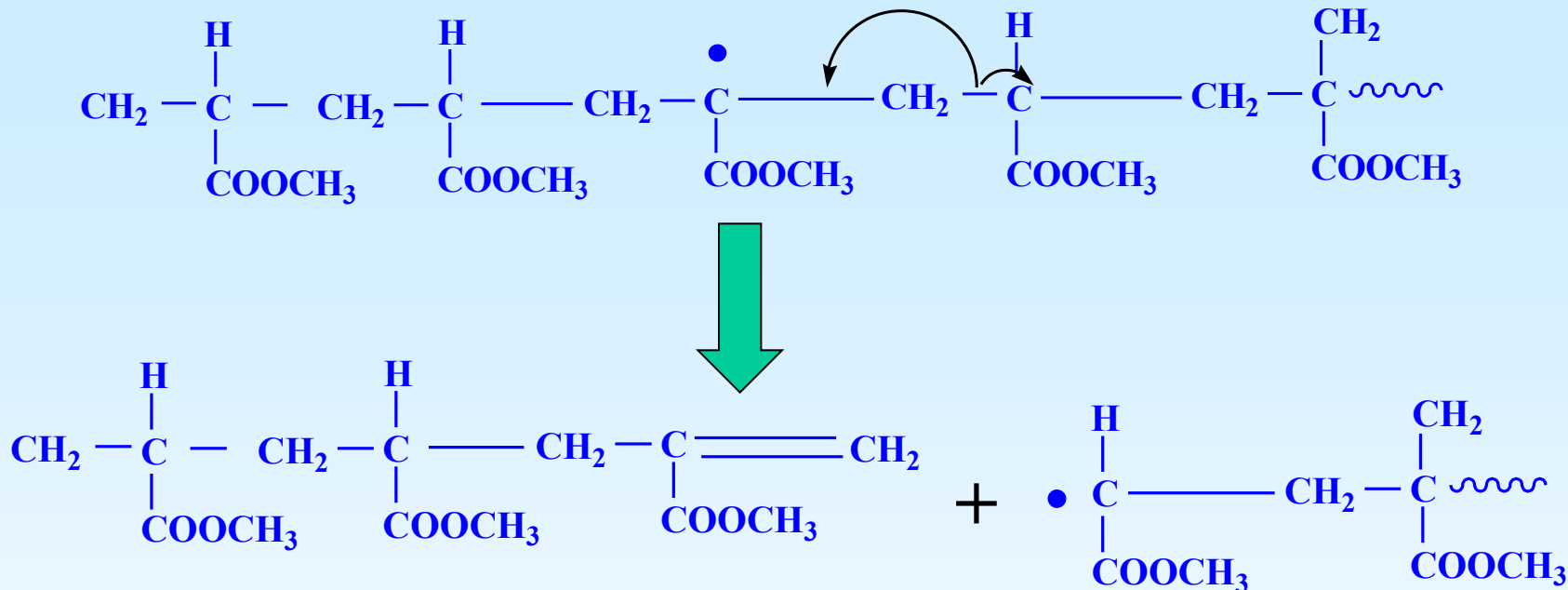
Почему не идет деполимеризация?

Ответ: из-за наличия атома водорода в α -положении при атоме углерода с заместителем. При отрыве этого водорода образуется устойчивый третичный радикал.



α -водород. Из-за него деполимеризация не идет.





Произошла реакция деструкции: цепь расщепилась на два более коротких фрагмента, но не образовалось мономера. Конечным продуктом реакции является смесь олигомеров разной длины и структуры.

Условия успешной деполимеризации:

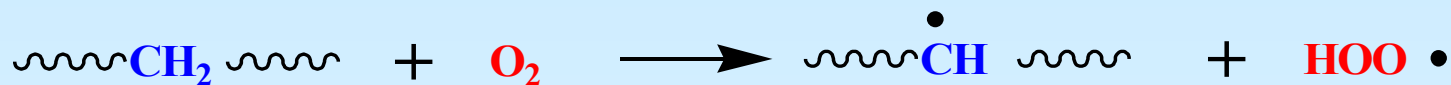
- Температура реакции выше верхней предельной температуры полимеризации (термодинамическое условие);
- Наличие четвертичного углеродного атома в цепи (кинетическое условие).

Название полимера	Выход продуктов термического разложения
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -[\text{CH}_2-\text{C}]_p- \\ \\ \text{O}=\text{C}-\text{O}-\text{CH}_3 \end{array}$ Полиметилметакрилат	Мономер > 90%
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -[\text{CH}_2-\text{CH}]_p- \\ \\ \text{O}=\text{C}-\text{O}-\text{CH}_3 \end{array}$ Полиметилакрилат	Мономер ~ 1%, олигомеры
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -[\text{CH}_2-\text{C}]_p- \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ Поли- α -метилстирол	Мономер > 90 %
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ -[\text{CH}_2-\text{CH}]_p- \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ Полистирол	Мономер ~ 45%
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -[\text{CH}_2-\text{C}]_p- \\ \\ \text{C}\equiv\text{N} \end{array}$ Полиметакрилонитрил	Мономер ~ 85%
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -[\text{CH}_2-\text{CH}]_p- \\ \\ \text{C}\equiv\text{N} \end{array}$ Полиакрилонитрил	Мономер ~ 1%, олигомеры
$-[\text{CF}_2-\text{CF}_2]_p-$ Политетрафторэтилен	Мономер ~ 90%
$-[\text{CH}_2-\text{CH}_2]_p-$ Полиэтилен	Мономер < 1%, олигомеры

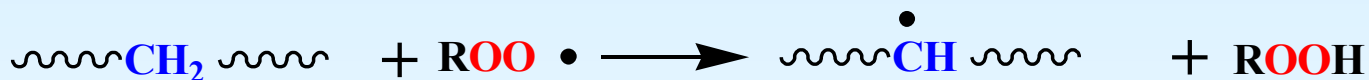
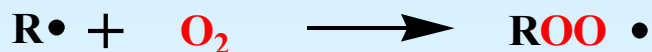
***4. Реакции цепной
окислительной
(термоокислительной)
деструкции***

15 Как протекает термоокислительная цепная деструкция полимеров?

I. Зарождение кинетической цепи:

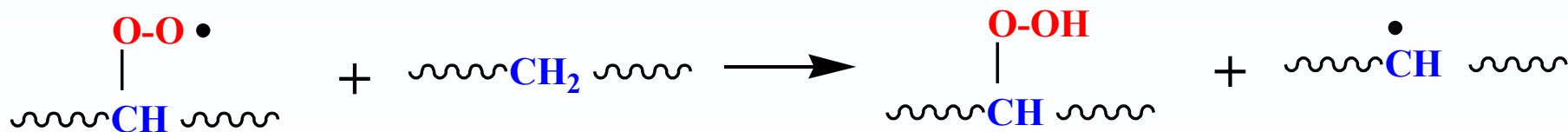
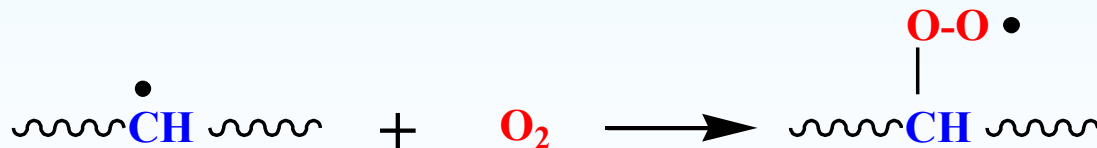


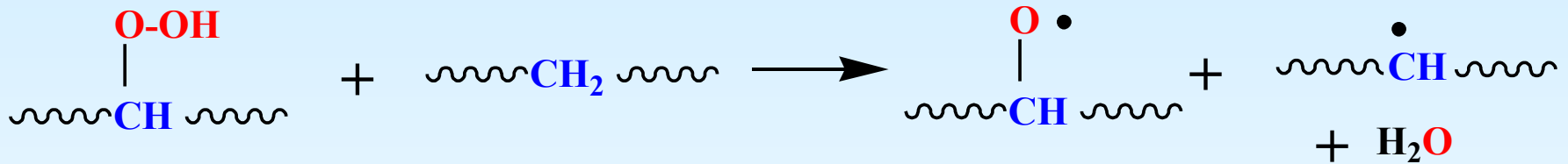
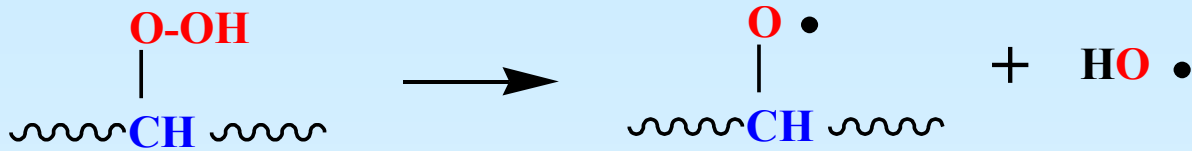
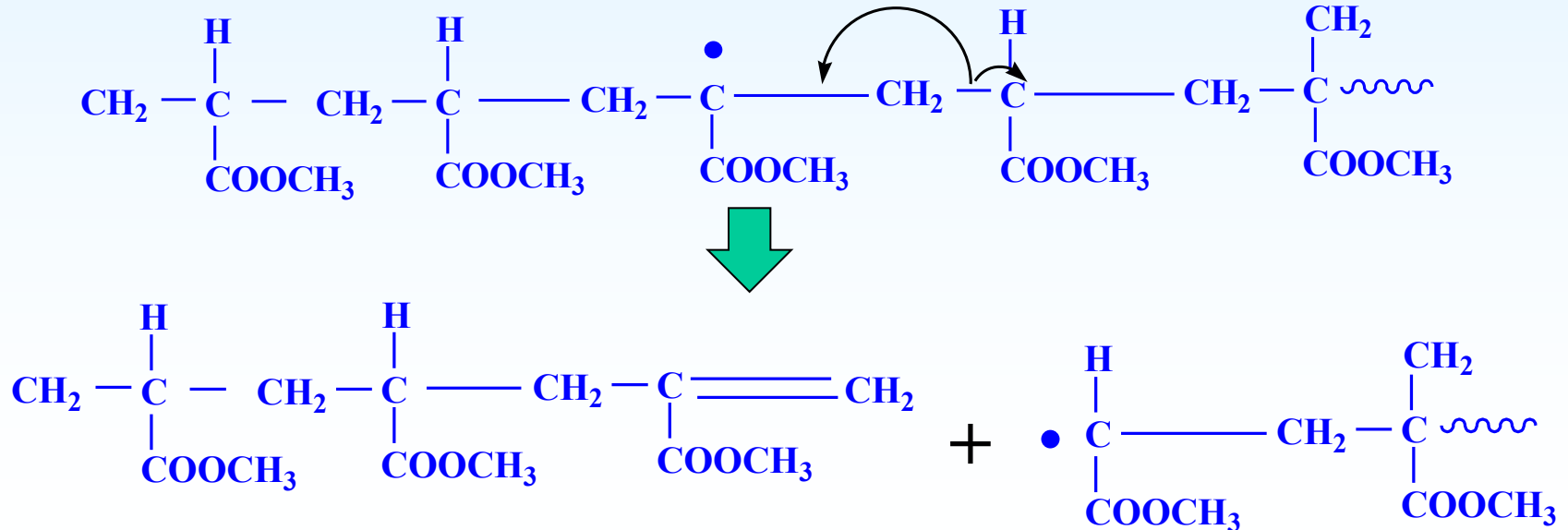
Самозарождение цепи – при обычных температурах протекает крайне медленно

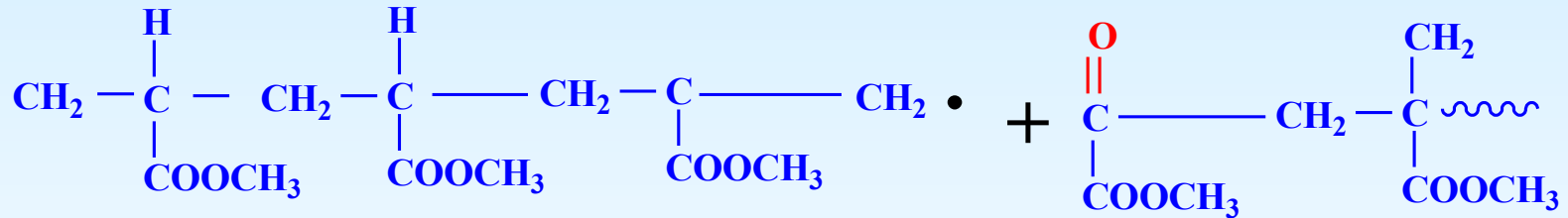
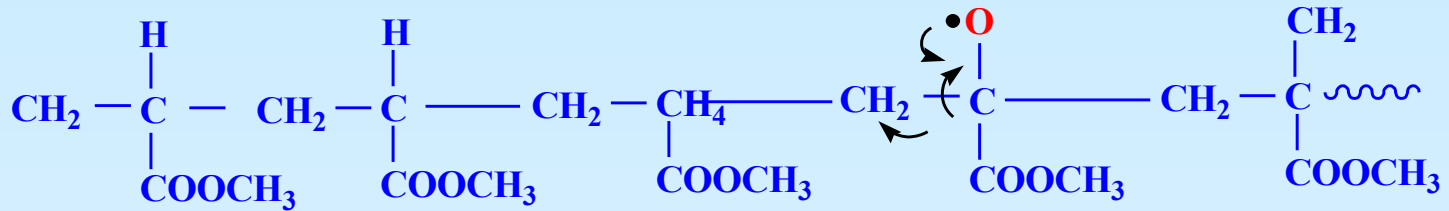


R• - радикалы, образовавшиеся из примесей (остатки инициатора, металлы переменной валентности, легко окисляющиеся вещества и др.)

II. Развитие цепи:



III. Разветвление цепи:IV. Стадия деструкции:



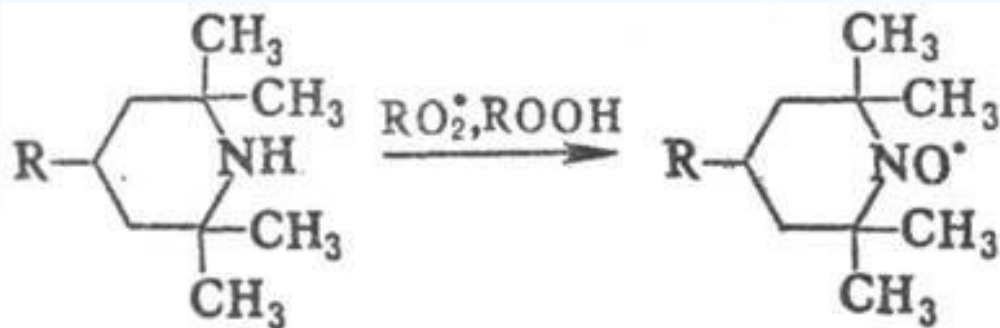
Образование свободных радикалов в полимере может происходить не только под действием теплоты, но и под действием света (УФ- и видимая область). Такие процессы называются соответственно фотодеградацией и фотоокислением.

Старение полимеров – ухудшением эксплуатационных свойств полимеров с течением времени в результате воздействия света, кислорода, тепла и других факторов внешней среды. В основе процессов старения лежит термо-и фотоокислительная деструкция.

СТАБИЛИЗАТОРЫ ПОЛИМЕРОВ, вещества, которые вводят в состав полимеров для предотвращения их старения (деструкции). Наиболее важные стабилизаторы полимеров:

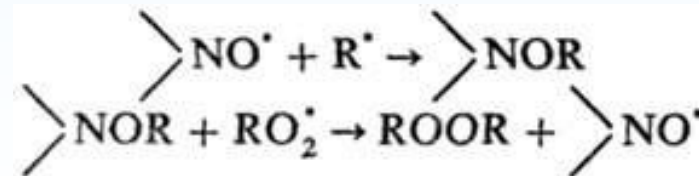
- **Антиоксиданты, или антиокислители** (вторичные ароматические амины, фенолы);
- **Антиозонанты** (производные фенилендиамина, воски);
- **Светостабилизаторы** (сажа, производные бензофенона), замедляющие старение полимеров при действии на них ультрафиолетового света;
- **Антирады** (ароматические углеводороды или амины), защищающие полимеры от разрушения под влиянием высокоэнергетических излучений.

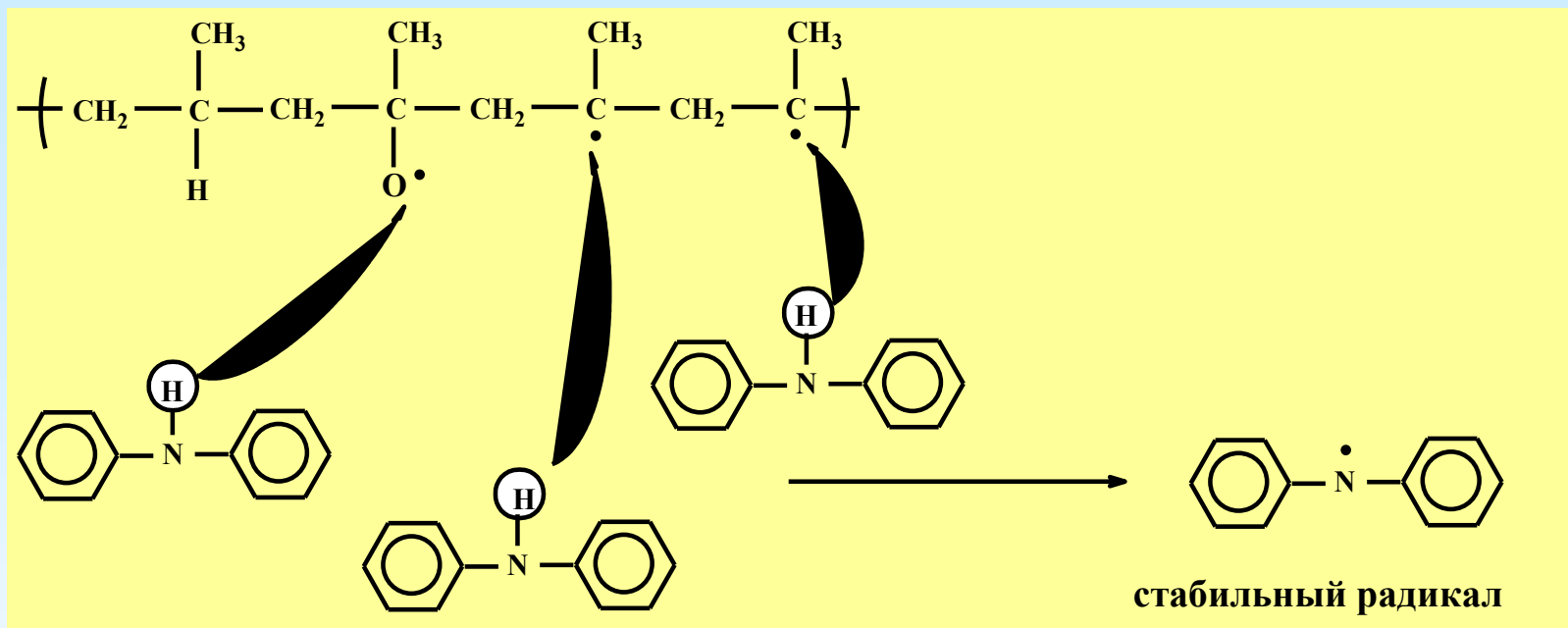
Пример антиоксиданта – нитроксильные радикалы:



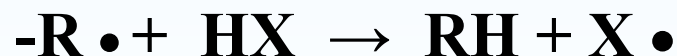
Тетраметилпиперидины

Регенерация нитроксильных радикалов





**Механизм стабилизации полимеров при термоокислительной деструкции предполагает захват активного радикала ($-R\bullet$) молекулой стабилизатора (антиоксиданта) NH . При этом образуется малоактивный радикал ($X\bullet$).
Общая схема реакции:**



В качестве стабилизаторов (антиоксидантов) используют органические соединения, содержащие подвижные атомы водорода: вторичные ароматические амины и замещенные фенолы

ВЫВОДЫ:

- 1) Химические реакции деструкции полимеров носят случайный или цепной характер, а их конечными продуктами могут быть или мономеры, или смесь низкомолекулярных соединений различного химического состава.***
- 2) Под действием кислорода воздуха полимеры «стареют», что обусловлено протеканием цепных реакций термоокислительной деструкции. Замедлить процесс «старения» можно путём введением в полимер антиоксидантов.***