

Деструкція полімерів

План

1. Історія виникнення деструкції полімерів.
2. Класифікація деструкції.

Під час перероблення та експлуатації полімерів відбувається їх старіння.

При старінні розвиваються два типи процесів:

- структурування (зшивання);
- деструкція (розкладання).

Термін «деструкція» у хімії низькомолекулярних сполук означає руйнування молекул з утворенням фрагментів меншого розміру.

У полімерній хімії цей термін має значно більшу узагальненість, оскільки часто незначні зміни у структурі макромолекул спричиняють погіршення усього комплексу фізико-хімічних властивостей полімерної речовини.

Наприклад, при розриві 0,01% карбон-карбонових зв'язків у олігомері етилену з молекулярною масою 420 утвориться лише 0,3% низькомолекулярних продуктів і молекулярна маса практично не зміниться.

У поліетилені з молекулярною масою 420.000 викликає три розриви на кожну макромолекулу, і середня довжина ланцюга зменшиться у чотири рази.

Проблема деструкції (руйнування) полімерів почала турбувати людство одночасно з початком перероблення різних природних матеріалів.

Перші згадки щодо руйнування полімерів з'явилися після того, як європейці знайшли в лісах Амазонки дерева, що виділяють латекс, під час коагуляції якого утворюється каучук – речовина з незвичайними властивостями.

Найбільше вразила їх пружність каучуку, що робила цей матеріал ніби живим. Однак під час тривалої подорожі ця властивість зникла і, оскільки каучук, одержаний з дерева, вважався у певному сенсі живим, був зроблений висновок, що він «загинув». Такий підхід зберігається в полімерній хімії і нині, що відображається в термінах «живі» і «мертві» полімери або «старіння» та «стомленість полімерів».

Після відкриття у 1839 р. Ч. Гудьїром вулканізації біло помічено, що вулканізований каучук старіє значно повільніше від не вулканізованого. Це явище пояснювали впливом побічних продуктів, що утворювалися під час вулканізації. Такі захисні продукти пізніше отримали назву «антиокисданти».

Роботи М. Фармера, Д. Блада та їхніх колег з Британського дослідницького об'єднання виробників гуми заклали підвалини сучасної теорії деструкції полімерів.

М. Фармер звернув увагу на особливу роль у цих процесах первинних продуктів окиснення – гідропероксидів.

Боланд встановив, що найефективнішими антиоксидантами можуть бути речовини, що легко окислюються, і дуже за низьких концентрацій можуть обривати ланцюг радикальної реакції.

2. Класифікація деструкції

Класифікацію деструкції можна здійснити *за природою діючого агента та характером дії на макромолекулу*.

У такому разі процеси деструкції поділяють на дві групи:

1) реакції, що індуковані за фізичним агентами – під впливом температури (термодеструкція), світла (фотодеструкція), радіаційного випромінювання (радіоліз) та під час механічних навантажень (механодеструкція);

2) реакції, що індуковані хімічними агентами – хемодеструкція (термоокиснювальна).

Ці групи діляться на підгрупи: реакції розривання ланцюга та реакції без його розриву.

Інший принцип класифікації ґрунтується на механізмах руйнування полімеру.

1. Деструкція за законом випадку, коли макромолекула розривається на олігомерні уламки – процес обернений до реакції поліконденсації.

Типовим прикладом деструкції полімерів за законом випадку, є гідроліз метилцелюлози в присутності концентрованої хлоридної кислоти при 0 °С:

Легкість, з якою відбувається кислий гідроліз целюлози, пояснюється ацетальною природою зв'язків між її β -D-глюкозидиними ланками. Незважаючи на близьку будову етерів та ацеталів, здатність етерів до гідролізу на 7-8 порядків нижча, ніж у ацеталів.

З одного боку, це пояснюється індукційним ефектом двох сусідніх атомів кисню:

З іншого – енергетичною вигідністю розкладу оксонієвого йона, який виникає під час протонізації ацетального зв'язку і розкладається з утворенням резонансно стабілізованого карбокатиона:

Стабільність таких катіонів підтверджується і тим, що розклад ацеталів ніколи не супроводжується процесами ізомеризації.

Незважаючи на те, що у целюлозі кінцеві напівацетальні зв'язки $O-CH-OH$ десь у 1,5 рази реакційноздатніші від ацетальних, що утворюють ланцюг, гідролітична деструкція відбувається за законом випадку. Це пов'язано з кінетикою процесу – концентрація кінцевих груп, наприклад, у целюлози з ММ 100.000, у 300 разів менше, ніж ацетальних.

Загалом гідролізу ацеталів сприяє паралельна орієнтація зв'язку $C-O$ з неспареною парою електронів непроторованого атома кисню.

2. Деструкція за законом кінцевих груп (за «принципом доміно») внаслідок послідовного відривання мономерних ланок з кінців макромолекул – процес, обернений до полімеризації, тобто деполімеризація.

Деполімеризація за кінцевими групами у чистому вигляді зустрічається рідко.

Найяскравіше вона проявляється під час розкладу полімерів альдегідів.

Наприклад, полі альдегіди легко деполімеризуються за кінцевими напівацетальними групами, реакційна здатність цих груп набагато більша, ніж в ацетальних. Тому у промисловості виробляють тільки полімер найпростішого альдегіду – поліформальдегід з блокованими напівацетальними групами.

Класичним варіантом деполімеризації за кінцевими групами є лужний гідроліз неблокованого поліформальдегіду за схемою:

Майже повністю за «принципом доміно» відбувається і деструкція цього полімеру за підвищених температур на повітрі (термоокиснення) з гемолітичним розриванням зв'язків:

Так, при температурі 220 °С заблокований поліформальдегід деструктується зі швидкістю 0,5-0,7% на хвилину.

3. Змішаний тип деструкції виникає, коли розклад макромолекул за законом випадку супроводжується де полімеризацією уламків, що утворилися. Тоді можливі такі варіанти:

- а) один уламок стабільний, а інший розкладається (деполімеризується) до кінця;
- б) обидва осколки розкладаються до кінця.

Тип деструкції твердого полімеру може відрізнитися від типу розкладу у розчині.

Наприклад, макромолекули целюлози мають у протофібрилах складчасту конформацію, причому у кожній складці міститься вісім елементарних ланок.

Як показали дослідження, на вершинах таких складок глюкозидні зв'язки мають підвищену реакційну здатність, а гідроліз целюлози **у гетерогенних умовах** зумовлює утворення олігомерів з $P_n = 8$.

У гомогенних умовах – розчинні цей процес відбувається за законом випадку.

3. Характеристика видів деструкції

3.1 Хімічна деструкція

Найбільш розповсюджений вид хімічної деструкції є **гідроліз** – розщеплення полімерів в присутності води.

Схильність до гідролізу визначається природою функціональних груп і зв'язків в полімері. *При гідролізі бічних функціональних груп* змінюється хімічний склад полімеру; *при гідролізі зв'язків основного ланцюга* відбувається деструкція і зменшується молекулярна маса полімеру.

Наприклад, із гетероланцюгових полімерів особливо легко гідролізуються напівацеталі, складні поліестери, поліаміди.

Із поліетерів легше гідролізуються аліфатичні ефіри гідрокарбонової і щавлевої кислот, складніше – вищих дикарбонових кислот, особливо ароматичних.

Примітка: карболанцюгові полімери, як правило, до гідролізу не схильні; кристалічні полімери гідролізуються повільніше, ніж аморфні.

Практичне значення має гідроліз природніх напівацеталей – полісахаридів. При повному гідролізі утворюються відповідні моносахариди. При повному гідролізі крохмалю і целюлози утворюється глюкоза. Каталізаторами є йони гідрогену.

При гідролізі білків, в присутності або кислот, лугів, відповідних ферментів, утворюються α -амінокислоти, або низькомолекулярні продукти – желатин:

Гідроліз поліамідів в лужному середовищі при нагріванні, супроводжується утворенням 75-85% лактамів:

Гідроліз супроводжується виділенням газоподібних вуглеводнів – метану, етану, етилену. Лактами можуть використовуватися для синтезу поліамідів.

Даний метод має велике значення при регенерації і вторинному використанні зношених поліамідних виробів.

При гідролізі поліамідів в кислому середовищі одержують діаміни і дикарбонові кислоти.

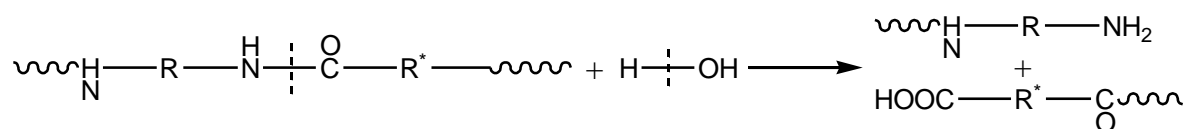
Термічна деструкція

Реакції які призводять до зменшення ступеня полімеризації

Хімічна деструкція полімерів

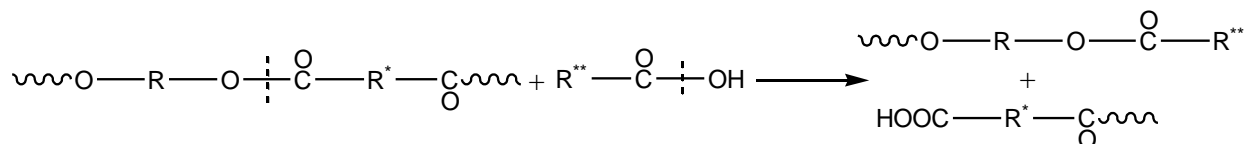
1. Гідроліз

Гідроліз поліаміду:



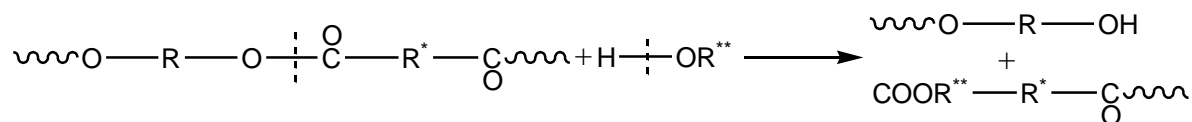
2. Ацидоліз

Ацидоліз поліефіру:



3. Алкоголіз

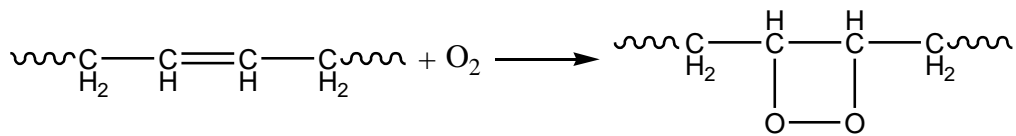
Алкоголіз поліефіру:



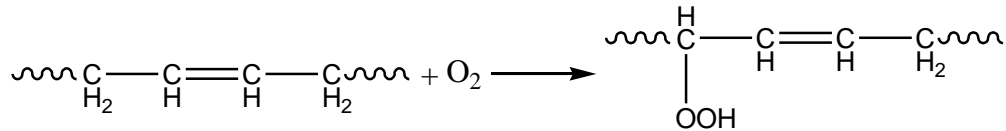
4. Окислення ненасичених полімерів

А) Окислення ненасичених полімерів за місцем подвійного зв'язку (I) або в результаті реакції з α -воднем (II):

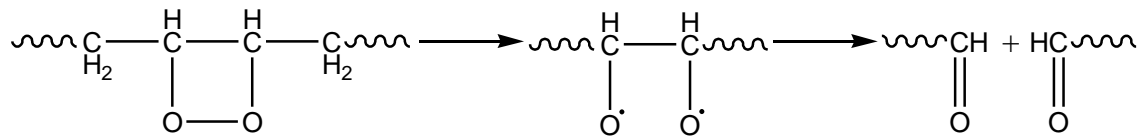
Ініціювання за маршрутом I:



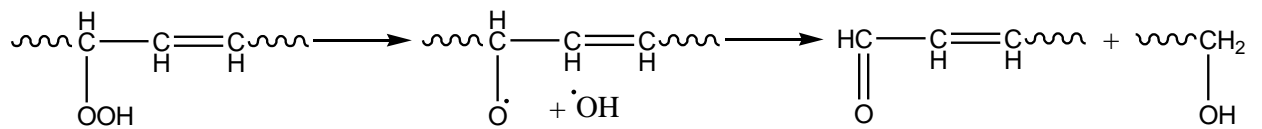
Ініціювання за маршрутом II:



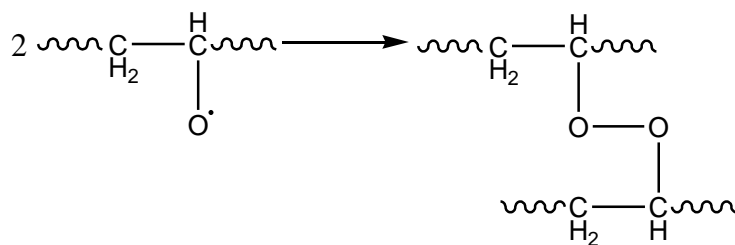
Розвиток ланцюга за маршрутом I:



Розвиток ланцюга за маршрутом II:



Обрив ланцюга рекомбінацією:



Б) Озоноліз

Озон приєднується до подвійного зв'язку з утворенням озонідів:

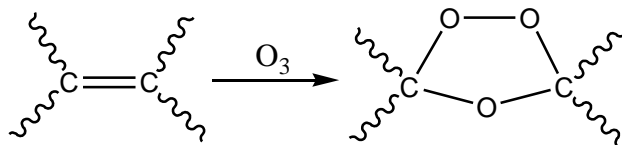
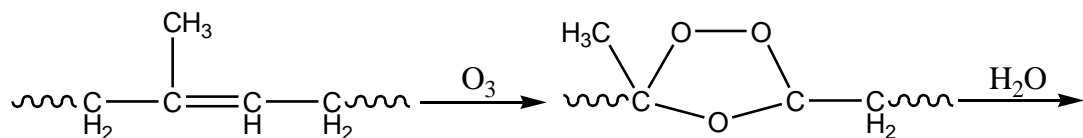
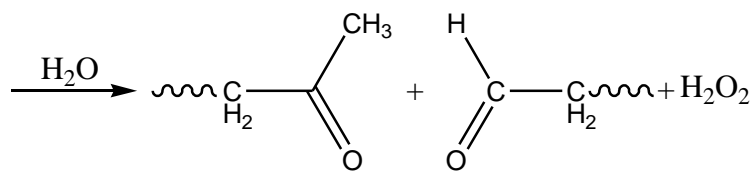


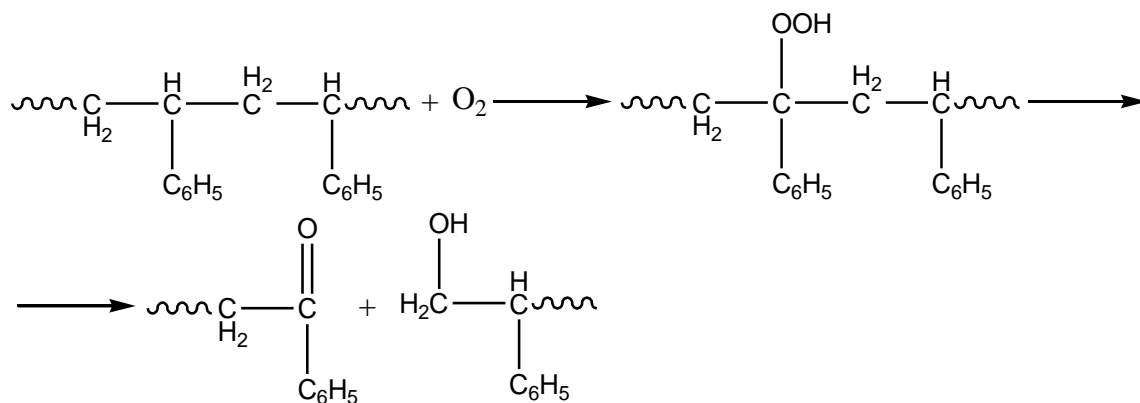
Схема реакції озонолізу натурального каучука:





5. Окислення насичених полімерів

А) Окислення полістиролу під дією сонячного світла та високої температури:



Б) Окислення аморфного поліетилену:

