

VIII.7 Chemické reakce polymerů

H. Schejbalová & I. Stibor, str. 179.

I. Prokopová, str. 190.

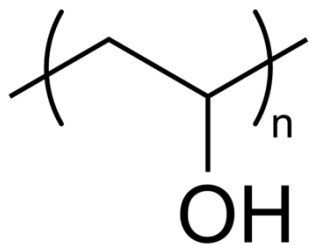
D. Lukáš 2013

Vzdělávací záměr

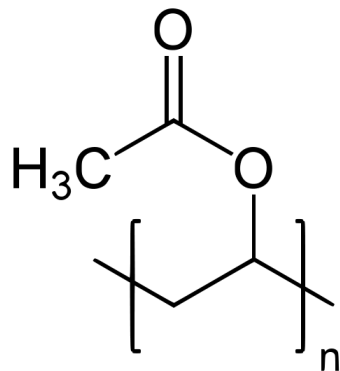
- Rozdělení chemických reakcí polymerů a jejich specifika.
- Polymer analogické reakce: halogenace, sulfochlorace, epoxidace, hydrolýza, esterifikace
- Degradace polymerů (lépe zpracovat)
- Síťování polymerů

- 1) Reakce, při kterých zůstává **zachován** polymerační stupeň (velikost makromolekuly). Reakce probíhají na bočních skupinách, bočních řetězcích nebo jednotlivých atomech hlavního řetězce. Tyto reakce někdy nazýváme **polymeranalogické** a patří sem např. dodatečná halogenace, esterifikace, epoxidace, hydrolýza aj.
- 2) Reakce, při nichž dochází ke **zvětšování** makromolekul. Do této skupiny patří zejména **sít'ování** a výše popsané reakce přípravy sledových a roubovaných polymerů.
- 3) Reakce, při nichž dochází ke **zmenšování velikosti makromolekul** (odbourávání). Tyto reakce mohou být vyvolány jak vlivy fyzikálními (mechanické síly, teplo, světlo, jiné záření), tak chemickými (oxidace, hydrolytické štěpení apod.).

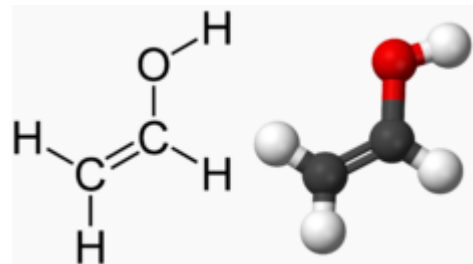
Polyvinylalkohol (PVA) se vyrábí alkalickou hydrolyzou polyvinylacetátu např. v methanolu.



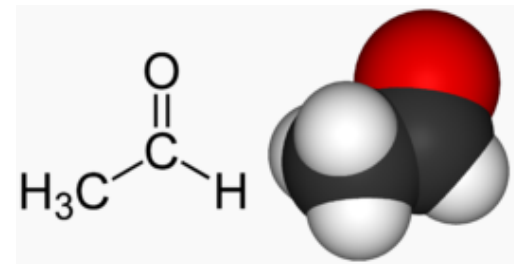
PVA



Polyvinylacetát



Vinylalkohol



Acetaldehyd

Monomer **vinylalkohol** je velmi nestabilní, jelikož snadno tautomerizuje ze své enol formy na aldo formu (**acetaldehyd**).

Proto **polyvinylalkohol** obsahuje stále **určité množství polyvinylacetátových skupin**, které tento polymer modifikují a jsou příčinou jeho dost **proměnlivých vlastností**.

Makromolekuly podléhají stejným chemickým reakcím jako jejich nízkomolekulární analogy.

Acetylace hydroxylových skupin celulosy je např. v principu stejnou reakcí jako acetylace nízkomolekulárního alkoholu.

I chlorace lineárního polyetyleny probíhá stejným mechanismem jako chlorace nízkomolekulárních n-alkanů.

Chemických reakcí polymerů se využívá pro získání polymerů, které nelze připravit přímo polyreakcí monomerů, nebo pro zavádění určitých funkčních skupin do makromolekul existujícího polymeru.

K těmto cíleným chemickým reakcím polymerů patří také příprava roubovaných a blokových kopolymerů a síťování (pre)polymerů.

K **nežádoucím chemickým změnám** polymerů může docházet vlivem působení vzdušného kyslíku, světla, vlhkosti nebo tepla v průběhu jejich stárnutí.

Degradace polymeru je změna vlastností, pevnosti v tahu, barvy, tvaru, apod., pod vlivem jednoho nebo více faktorů životního prostředí, jako je teplo, světlo nebo chemikálií jako kyseliny, louhy a některé soli.

Tyto změny jsou obvykle nežádoucí, jako praskání a chemický rozklad produktů nebo v některých případech žádoucí, jako biodegradace, nebo záměrné snížení molekulové hmotnosti polymeru k recyklaci. Změny ve vlastnostech jsou často označovány jako "stárnutí".

Rozklad polymeru může být užitečný pro recyklaci / opětovné použití odpadu polymeru nebo k snížení znečištění životního prostředí. Rozklad může být vyvolán úmyslně.

http://en.wikipedia.org/wiki/Polymer_degradation

Polymery podléhají **stejným reakcím** jako jejich nízkomolekulární obdoby, i když poměry jsou zde mnohem komplikovanější.

Zvláštnosti reakcí polymerů

Reaktivita funkčních skupin může být ovlivněna jejich přístupností, sousedními skupinami (i např. při reakci vznikajícími), **sterickými efekty** apod. (**viz další obrázek**)

Další zvláštností u reakcí polymerů je skutečnost, že ne na všech reaktivních místech makro-molekuly dojde k žádané reakci a z toho vyplývající **nejednotnost stupně úplnosti reakce**.

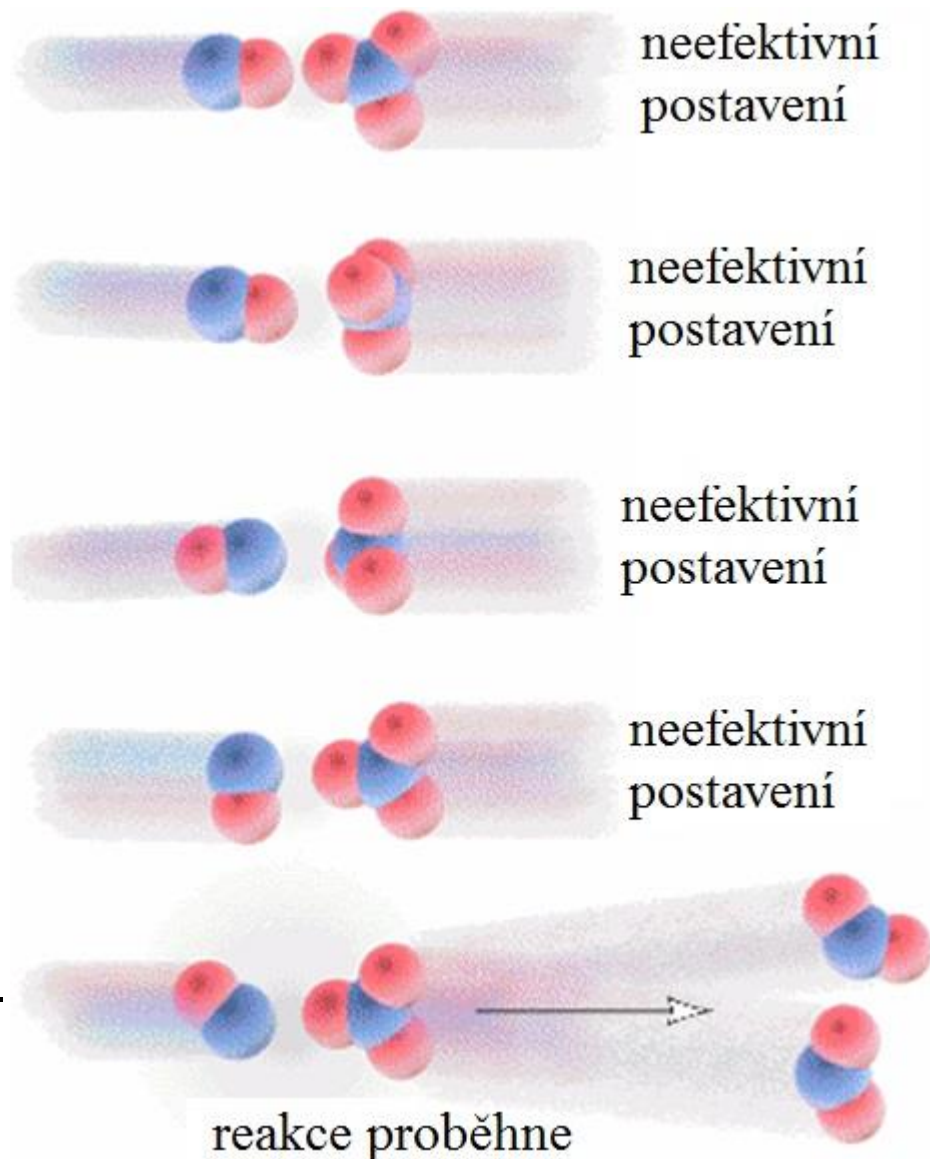
Dokonale mohou probíhat pouze reakce v homogenním systému, např. roztoku polymeru nebo alespoň značně naboťnalém polymeru. Jinak jsou **reaktivní místa v krystalických oblastech nepřístupná**. (**viz druhý další obrázek**)

Sterický efekt při chemické reakci

Ne všechny srážky reagentů vedou k chemické reakci.

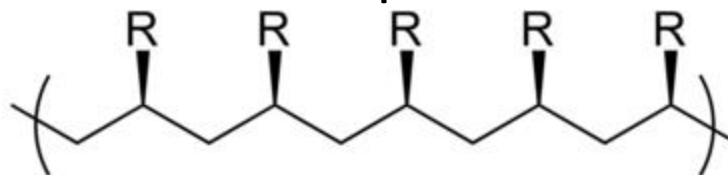
Důvodem je to, že vzájemné postavení molekul v okamžiku srážky nemusí být "výhodné" pro reakci.

Uvedený obrázek ukazuje, že pouze jedna z pěti vzájemných orientací molekul při kolizi mezi NO a NO₃ vede k reakci. (Dusík - modrá, Kyslík - červená).

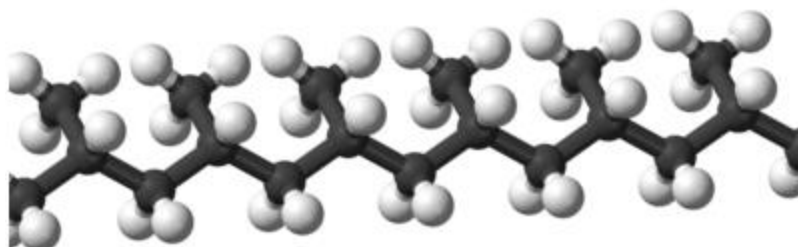


Reaktivita polymeru může být limitována sterickými zábranami např. v případech, kdy **reagující funkční skupina je stíněna objemným substituentem**, nebo se reakce účastní nízkomolekulární **reaktant s tuhými neohebnými molekulami**.

Zásadní vliv může mít i **prostorové uspořádání sousedních substituentů** v makromolekulách. Tak např. izotaktický poly(methylmethakrylát) hydrolyzuje podstatně rychleji než poly(methylmethakrylát) syndiotaktický. V izotaktickém polymeru jsou sousední skupiny v optimálním prostorovém uspořádání pro jejich vzájemnou interakci za vzniku přechodného cyklického anhydridu (9.1-3).

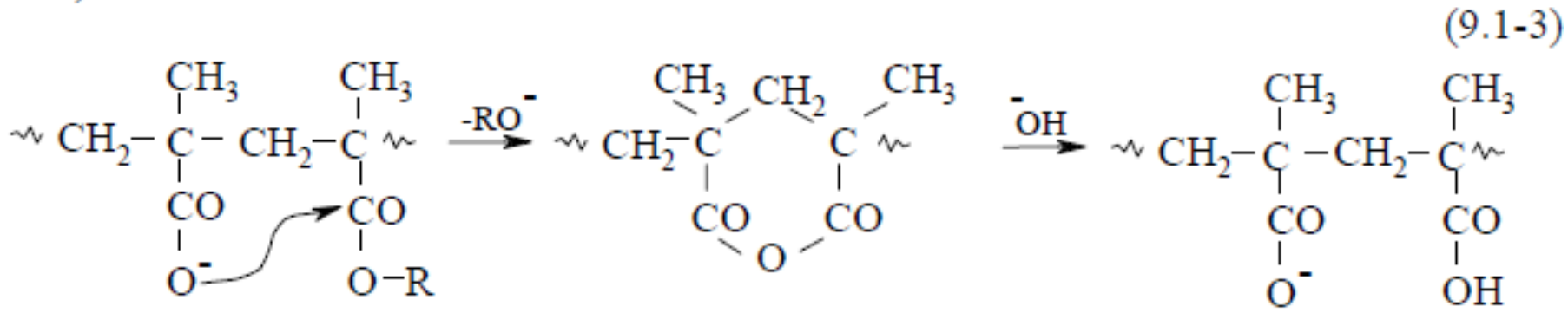


Izotaktický polymer



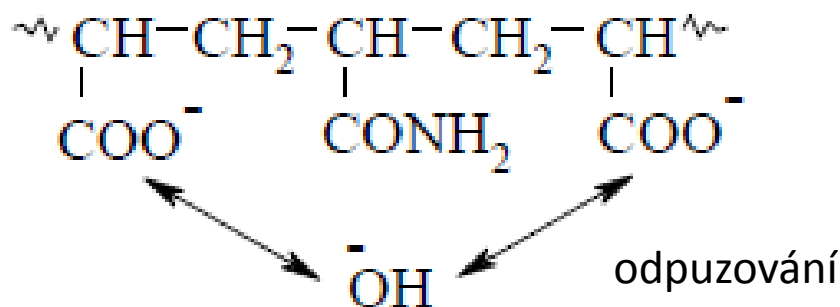
<http://en.wikipedia.org/wiki/Tacticity>

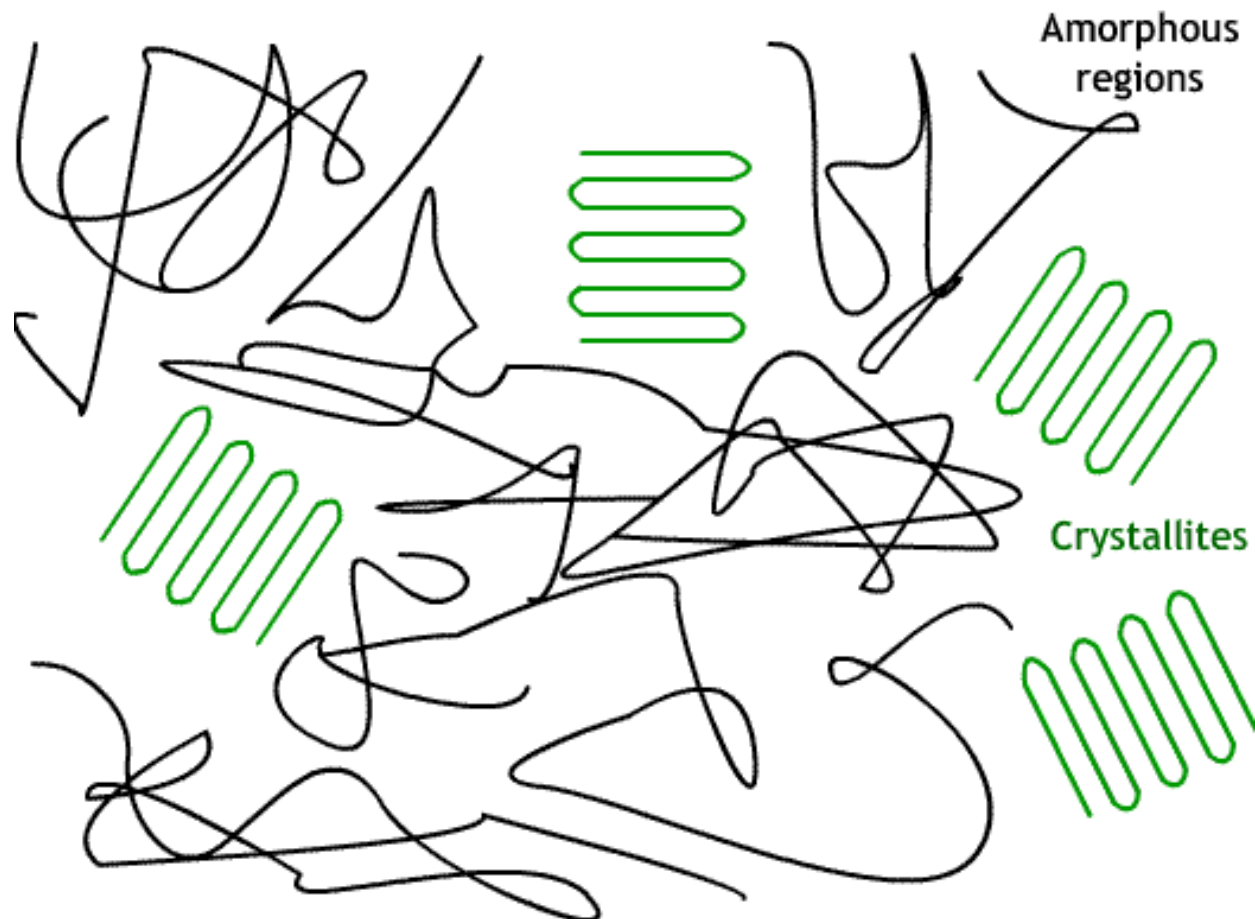
Zásadní vliv může mít i **prostorové uspořádání sousedních substituentů** v makromolekulách. Tak např. izotaktický poly(methylmethakrylát) hydrolyzuje podstatně rychleji než poly(methylmethakrylát) syndiotaktický. V izotaktickém polymeru jsou sousední skupiny v optimálním prostorovém uspořádání pro jejich vzájemnou interakci za vzniku přechodného cyklického anhydridu (9.1-3).



Reakce polymerů, v nichž se **elektroneutrální funkční skupiny přeměňují na ionizované skupiny**, jsou často charakterizované **poklesem reakční rychlosti** v závislosti na stoupající konverzi funkčních skupin. Zřetelně se to projevuje např. při **hydrolýze poly(akrylamidu)**.

Se vzrůstajícím stupněm přeměny amidových skupin na skupiny karboxylátové (9.1-4) dochází k elektrostatickému odpuzování katalyzujících hydroxylových aniontů, a tím ke zpomalení reakce.



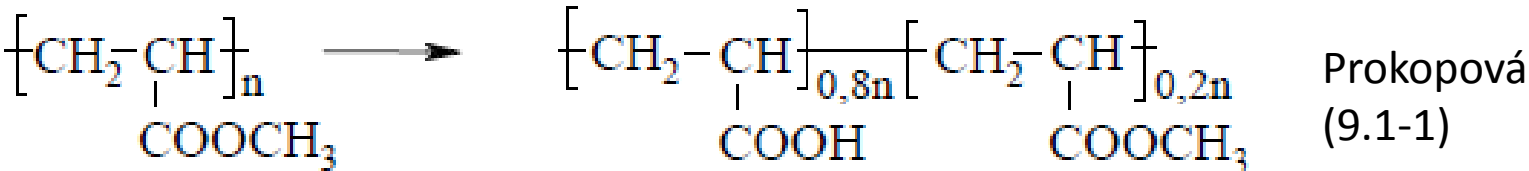


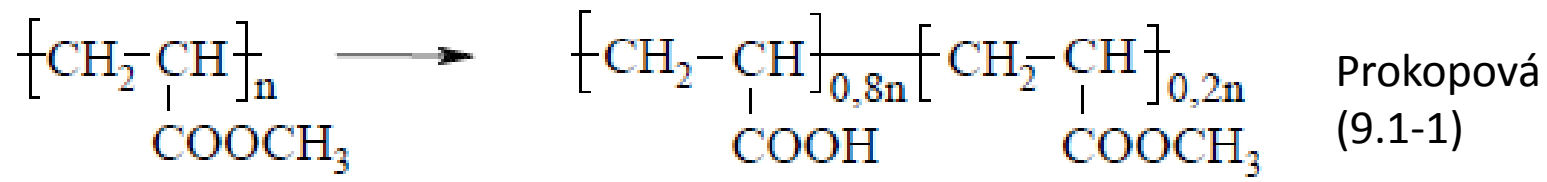
Viz předchozí text: Dokonale mohou probíhat pouze reakce v homogenním systému, např. roztoku polymeru nebo alespoň značně nabotnalém polymeru. Jinak jsou **reaktivní místa v krystalických oblastech nepřístupná.** (viz druhý další obrázek)

V případě reakcí polymerů je význam pojmu konverze funkčních skupin poněkud jiný než u reakcí látek nízkomolekulárních.

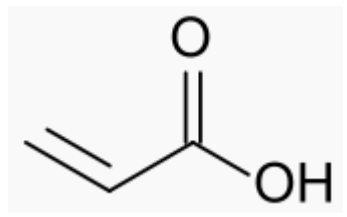
Např. proběhne-li **hydrolýza methylesteru kyseliny propanové do konverze 80 %**, je možno z reakční směsi vyizolovat čistou kyselinu propanovou s teoretickým výtěžkem 80%.

Dosáhne-li konverze esterových skupin při hydrolýze poly(methylakrylátu) (9.1-1) rovněž 80 %, není výsledkem reakce kyselina polyakrylová s výtěžkem 80 % a vedle ní 20 % nepřeměněného poly(methylakrylátu). Reakčním produktem je **polymer, jehož makromolekuly obsahují v průměru 80 % strukturních jednotek kyseliny akrylové a 20 % strukturních jednotek jejího methylesteru.**



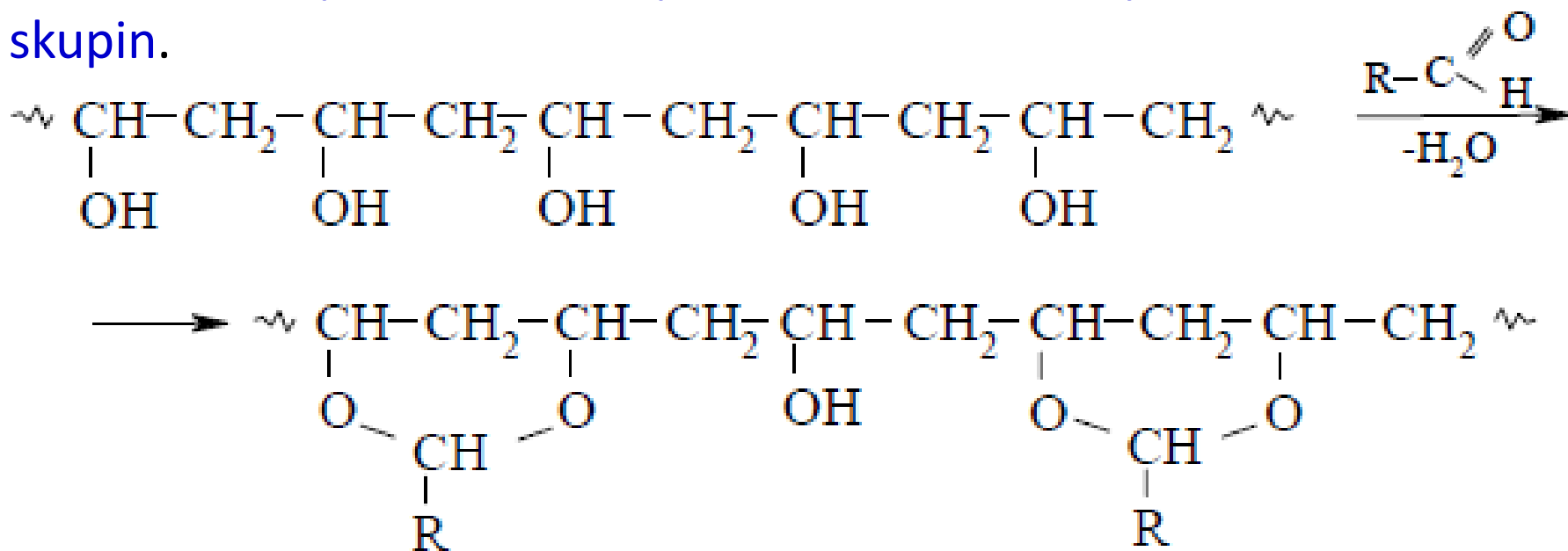


Je třeba upozornit, že zápis (9.1-1) neodráží reálnou mikrostrukturu makromolekul: rozložení strukturních jednotek kyseliny akrylové a jejího methylesteru neodpovídá struktuře blokového kopolymeru, je víceméně nahodilé.



Kyselina akrylová

Pokud se na chemické reakci polymeru podílejí dvě sousední funkční skupiny tak, jako např. při vzniku poly(vinylacetalů) reakcí poly(vinylalkoholu) s aldehydy (9.1-2), je **maximální konverze funkčních skupin limitována přítomností izolovaných funkčních skupin.**



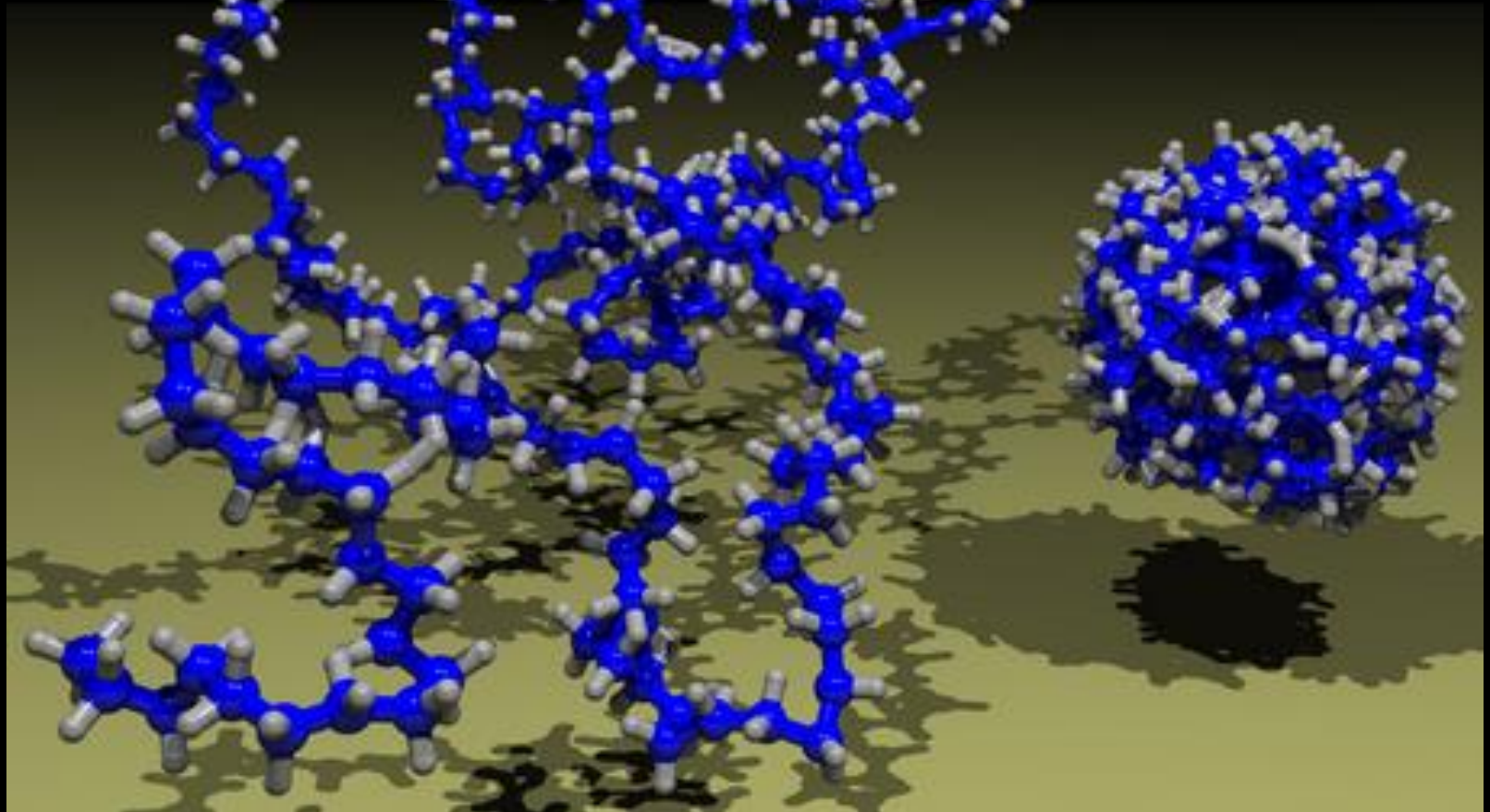
P. J. Flory odvodil, že ze statistických důvodů je u podobných (nevratných) reakcí **maximálně dosažitelná konverze funkčních skupin 86 %**. U řady reakcí tohoto typu byla prokázána dobrá shoda mezi experimentálními výsledky a odvozenou teoretickou hodnotou.

Při reakci polymeru v roztocích se může lokální koncentrace funkčních skupin značně lišit od jejich celkové koncentrace v polymeru. Je to způsobeno tím, že **makromolekuly zaujímají v roztoku tvar statistického klubka**, jehož rozměry jsou závislé na charakteru rozpouštědla.

V tzv. termodynamicky **špatných rozpouštědlech**, kde vzájemné interakce mezi segmenty makromolekul jsou silnější než interakce mezi segmenty makromolekul a molekulami rozpouštědla, jsou klubka sbalená a funkční skupiny jsou ukryty uvnitř klubka. Na jeho povrchu je koncentrace funkčních skupin velmi nízká. **Uvnitř klubka proto probíhá reakce polymeru s malými molekulami reaktantu vysokou rychlostí**, zatímco **na jeho povrchu se blíží nule**. Celková, experimentálně zjištěná reakční rychlost je průměrem rychlostí reakce uvnitř a na povrchu klubka.

Vliv rozpouštědla

Klubko a globule



http://polymer.physik.uni-ulm.de/arc_mol_graphics/Fig2.JPG

K abnormálnímu chování reakčního systému může docházet v případech, kdy se v průběhu reakce mění rozpustnost polymeru. Se stoupající konverzí funkčních skupin v makromolekulách může v některých případech klesat rozpustnost produktu polymeranalogické reakce v použitém rozpouštědle a **polymer se může z reakčního prostředí vylučovat**.

Tvorbou aglomerátů makromolekul se výrazně omezí přístupnost dosud nezreagovaných funkčních skupin a **reakce se může i úplně zastavit**.

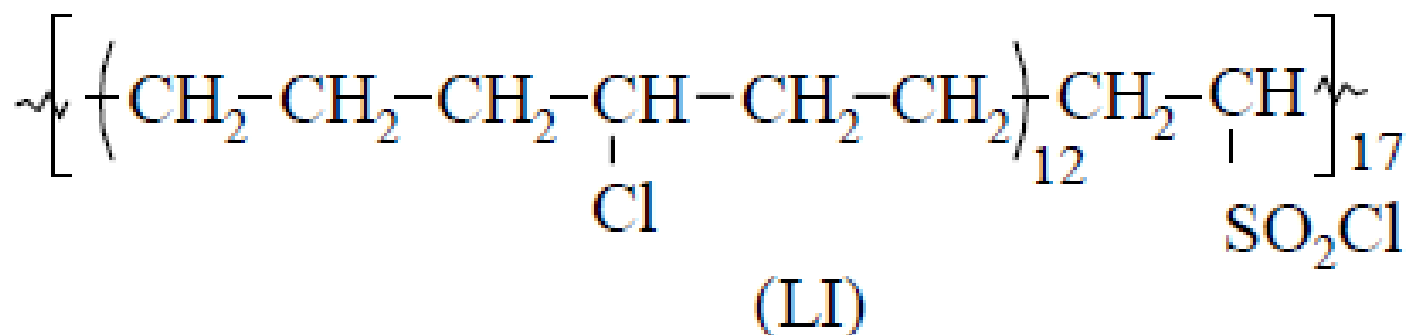
Příkladem polymeranalogické reakce, během níž dochází ke změnám rozpustnosti produktu v reakčním médiu, je **chlorace polyetylenů v roztoku alifatického nebo aromatického uhlovodíku**.

Rozpustnost chlorovaného polyetylenů roste v závislosti na obsahu chloru až do obsahu asi 30 hmot.% Cl. S dalším nárůstem obsahu chloru v polymeru rozpustnost klesá a teprve při 50-60% chlorace se rozpustnost chlorem modifikovaného polyetylenů (v důsledku snížení krystalinity) znovu zvyšuje.

V některých případech může být **vylučování reakčního produktu z roztoku zdánlivě paradoxně důvodem zvýšení rychlosti polymeranalogické reakce**. Může k tomu dojít tehdy, když se na povrchu vyloučeného polymeru adsorbuje nízkomolekulární reaktant a zvýší se tak jeho lokální koncentrace s přímým důsledkem zvýšení rychlosti jeho reakce s polymerem.

Probíhá-li polymeranalogická reakce v heterogenní fázi za podmínek, kdy určitý podíl polymeru je krystalický, je produkt reakce nehomogenní. Pro reakci jsou totiž přístupné jen funkční skupiny v amorfni fázi.

Příkladem může být rozdílná rychlost chlorsulfonace různých typů polyethylenu. Bylo prokázáno, že rychlost vzniku chlorsulfonovaného polyethylenu (LI) vzrůstá úměrně obsahu amorfni fáze v polymeru.



Při některých polymeranalogických reakcích dochází k **reakci také na povrchu krystalické fáze**. Při dostatečně dlouhé reakční době mohou malé molekuly reaktantu penetrovat i do krystalických oblastí. Rozsah reakce v krystalické fázi je však vždy nižší než ve fázi amorfní.

Velký praktický význam mají **polymeranalogické reakce celulosy** v heterogenní fázi. Na glukosových strukturních jednotkách reagují hydroxylové skupiny, které jsou v částečně krystalické celuloze rozdílně přístupné a distribuce zreagovaných skupin v makromolekulách je proto nerovnoměrná. To má pochopitelně vliv na vlastnosti i zpracovatelnost modifikované celulosy.

V praxi se proto zajišťuje lepší přístupnost reagujících hydroxylových skupin tím, že se před vlastní polymeranalogickou reakcí celuloza nabobtnává vodným roztokem NaOH za vzniku tzv. alkaliceleulosy.

Určitý podíl hydroxylových skupin přitom tvoří s NaOH adiční sloučeniny, ostatní zůstávají volné. Je velmi důležité, že se mezi makromolekulami celulosy přeruší vodíkové můstky – to je předpokladem pro rovnoměrnější zreagování HO- skupin v průběhu polymeranalogické reakce.

Přestože jsou obecně reakce polymerů v homogenní fázi výhodnější, mají svůj význam i reakce ve fázi heterogenní. Využívají se zejména tam, kde je vyžadována modifikace povrchových vlastností polymeru bez výraznějších změn ve hmotě materiálu.

Dodatečná halogenace se provádí u:

- nasycených polymerních uhlovodíků (radikálová substituce)
- nenasycených polymerních uhlovodíků (adice).

Je třeba zdůraznit, že tento typ reakcí **není hlavním způsobem přípravy** halogen obsahujících polymerů, ale cestou pro úpravu vlastností hotových makromolekulárních látek.

Sulfochlorace

Technický význam má chlorace resp. sulfochlorace ($\text{Cl}_2 + \text{SO}_2$) polyethylenu, polypropylenu a jejich kopolymerů.

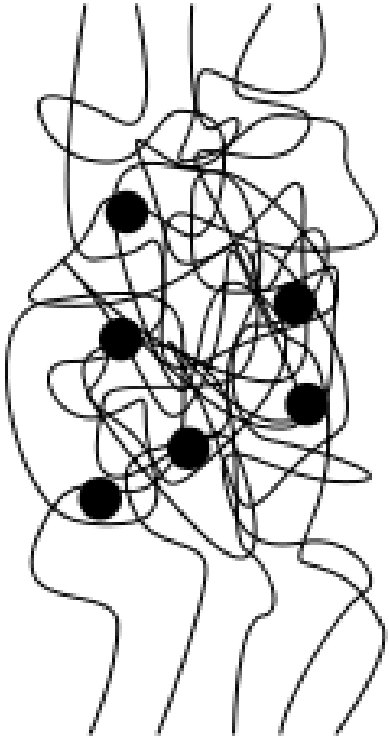
Chlorsulfonované polyolefiny (cca 25% Cl a 1.5% S) jsou **elastomery**.

Elastomery jsou polymery s visko-elastickými vlastnostmi.

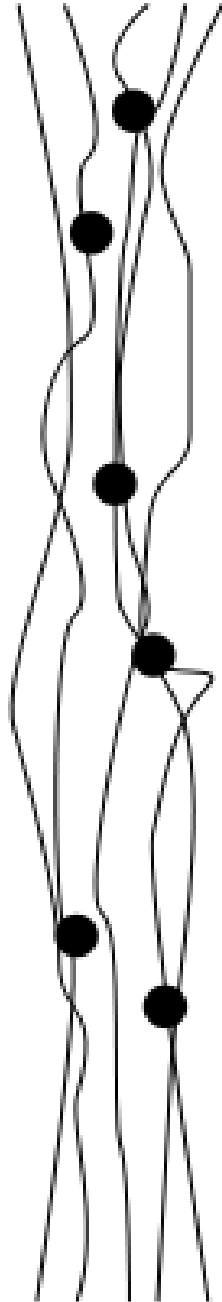
Elastomery mají obvykle mají **nízkou hodnotu Youngova modulu pružnosti** a vysokou hodnotu pevnosti ve srovnání s jinými materiály. Jejich počáteční modul pružnosti $E \sim 3\text{MPa}$.

Termín “elastomer“ je odvozen z “**elastický polymer**“, je často používán zaměnitelně s termínem “**guma – pryž**“.

Elastomery jsou **amorfní polymery nad teplotou jejich skelného přechodu**, takže pohyb termální pohyb jejich segmentů je významný. Při pokojové teplotě jsou elastomery relativně měkké a deformovatelné.

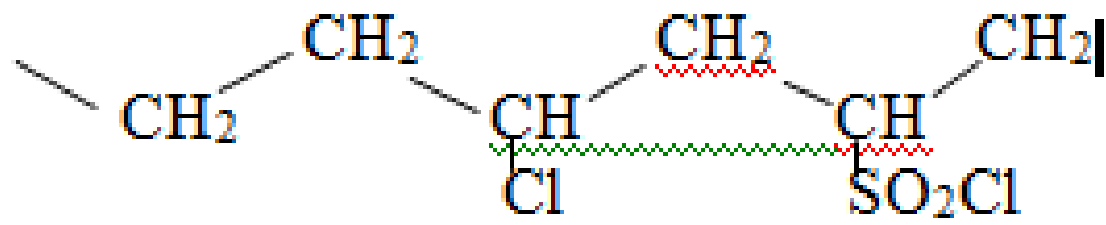


(A)
Nedeformovaný
polymer



(B) Polymer v **napjatém stavu**. Po odstranění vnějšího napětí se elastomar vrátí do konfigurace

Tečky představují **místa síťování**.



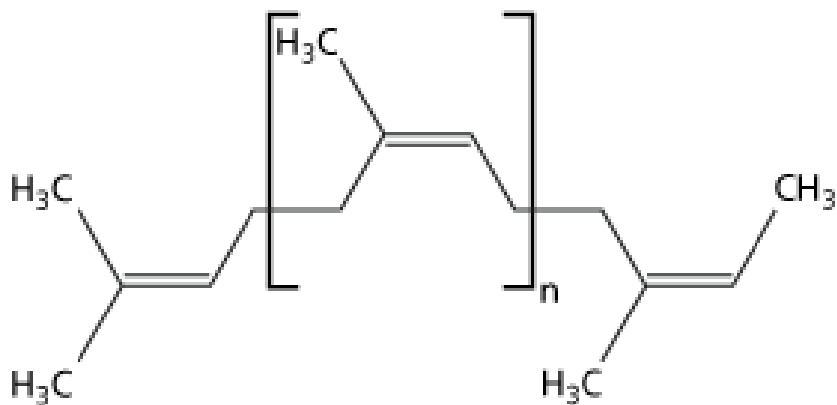
Chlorací přírodního kaučuku se vyrábí tzv. **chlorkaučuk** (pojivo pro zvlášt' odolné nátěrové hmoty, lepidla).



Přírodní kaučuk *Cis-1,4-polyisopren.*

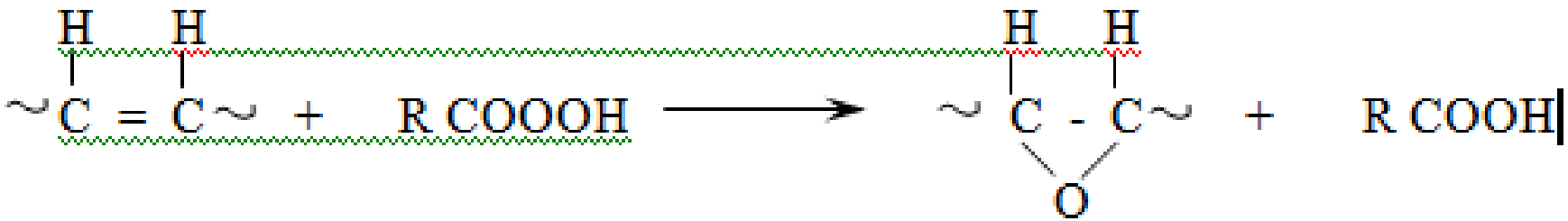
Surový kaučuk (latex) se získává z tropického stromu kaučukovníku brazilského (*Hevea brasiliensis*) nařezáváním jeho kůry.

Ten se upravuje srážením např. [kyselinou mravenčí](#), pere vodou a suší na materiál zvaný krepa.



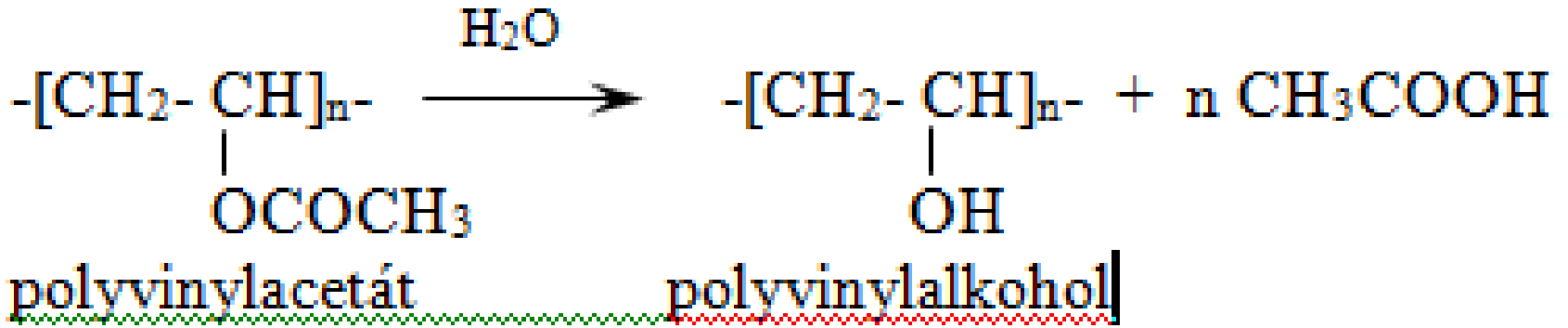
Jeho dalšími úpravami (přídavkem plniv, dalších aditiv a vulkanizací) se vyrábí "přírodní kaučuk" čili přírodní pryž.

Epoxidace se provádí působením H_2O_2 nebo peroxykyselin na polymery obsahující dvojnou vazbu:



Technický význam má epoxidace homopolymerů a kopolymerů butadinu a izoprenu (pojiva pro nátěrové hmoty a tmely).

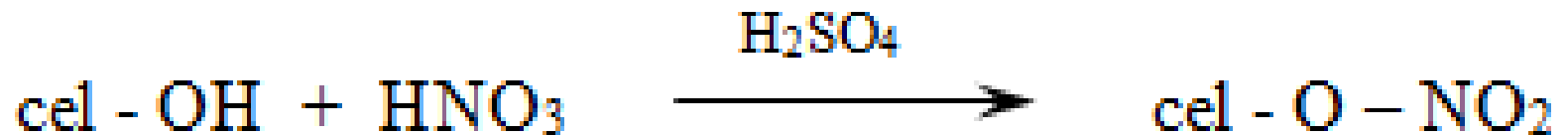
V řadě případů je **hydrolýza** nežádoucí degradační reakce (např. u všech polykondenzátů), ale pro některé polymery (například pro **polyvinylalkohol**) je to jediný způsob přípravy:



Dalším příkladem může být **hydrolýza polyakrylátů** resp. **polymethakrylátů** na příslušné **polykyseliny**.

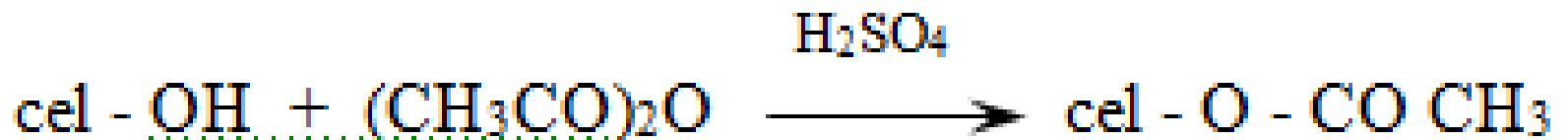
Příkladem může být esterifikace celulosy (viz dále VIII.8.1, Polysacharidy, str .183).

K esterifikaci celulósy dochází působením chladných koncentrovaných kyselin. Mezi nejdůležitější estery celulosy patří estery kyseliny dusičné a octové (nitráty a acetáty):



Trinitrát celulosy se používá pro výrobu výbušnin, dinitrát celulosy pro výrobu nátěrových hmot a celuloidu.

Pro výrobu acetátů se používá jako esterifikační činidlo acetanhydrid a v závislosti na podmínkách vzniká triacetát resp. semidiacetát. Oba typy esterů se používají na výrobu vláken.

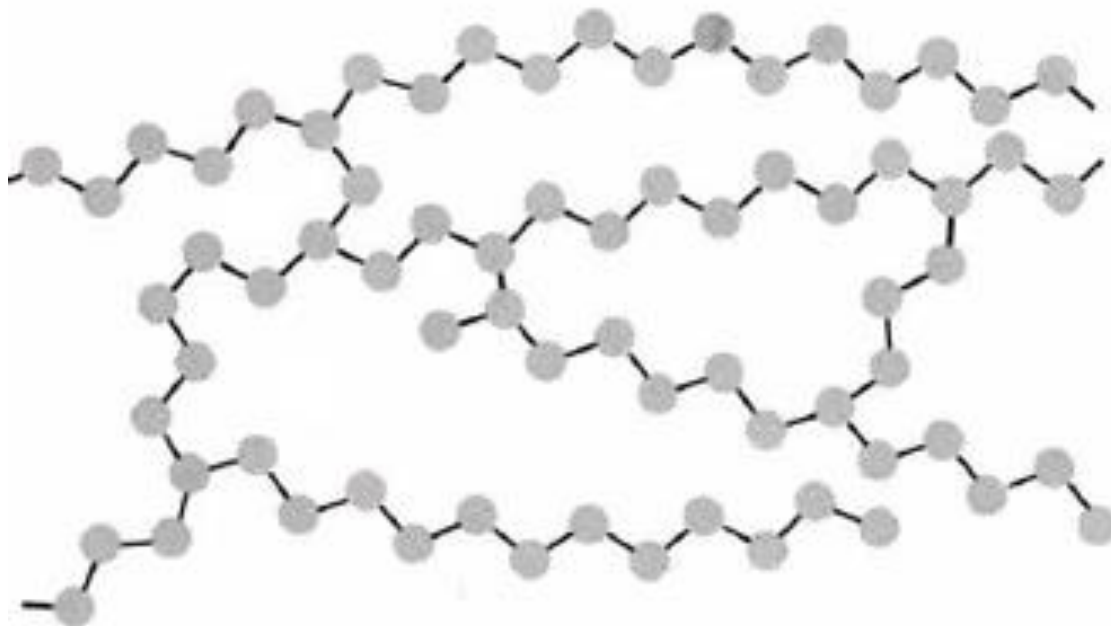


Podstatou sítování polymerů je vzájemné spojování polymerních řetězců vedoucí ke zvětšování makromolekul.

Má mimořádný význam, protože dochází k podstatným změnám vlastností, např.:

- zhoršení rozpustnosti, tavitelnosti,
- zvýšení tvarové stálosti a odolnosti vůči chemikáliím.
- Čím hustší zesítení, tím menší přístupnost pro nízkomolekulární látky, tzn. klesá navlhavost, botnavost apod.

Důsledkem těchto změn je obtížnější zpracovatelnost, proto je účelné vytvořit zesítenou strukturu až v hotovém výrobku.



<http://chemed.chem.wisc.edu/chempaths/GenChem-Textbook/Cross-Linking-932.html>

Vznik zesítěné struktury probíhá různými způsoby:

- 1) polykondenzací a polyadicí tří- a více-funkčních monomerů,
- 2) kopolymerací monomerů, z nichž alespoň jeden má vyšší funkčnost než dvě (kromě konjugovaných dienů),
- 3) zabudováním můstků mezi lineární makromolekuly,
- 4) vzájemnou reakcí makromolekul s vhodnými funkčními skupinami.

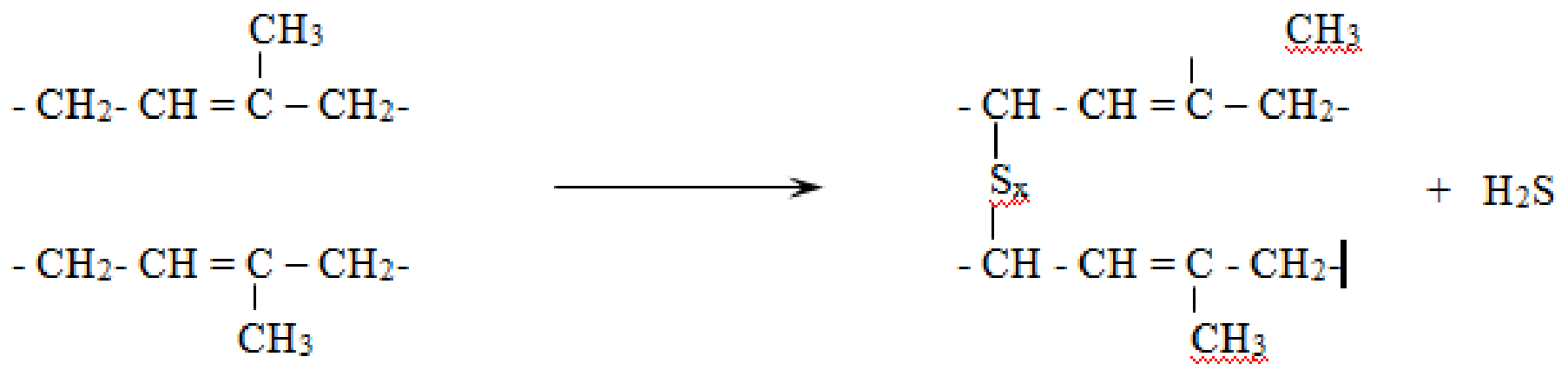
V technické praxi se dodatečným sítováním vulkanizují různé kaučuky a vytvrzují syntetické pryskyřice.

Dodatečné síťování dienových kaučuků je naprosto nezbytné pro dosažení požadovaných vlastností. Nejdůležitějším **vulkanizačním činidlem je síra**, která zprostředkovává vzájemné propojení polymerních řetězců sirnými můstky mezi atomy C sousedícími s dvojnými vazbami (allylový uhlík).

Podle množství vázané síry získáváme různé produkty:

- 1) **měkká pryž** (cca 3 % síry)
- 2) **polotvrdá pryž** (10 % - 20 % síry) - semiebonit
- 3) **tvrdá pryž** (25 % - 50 % síry) – ebonit

Kromě síry obsahuje vulkanizační systém urychlovače a aktivátory.



Síra je vázána zejména v mono- nebo disulfidických vazbách, ale i v jiných formách.

Při sítování polymerů s nasycenými řetězci (polyethylen, kopolymery ethylen-propylen, polysiloxanů) se používají **peroxydy**, v jejichž přítomnosti proběhne **za vyšších teplot radikálová reakce**:

