

ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ

УДК 678.029:691.175

СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ СИНТЕЗА ПОЛИМЕРОВ

Романко О.И., Елисеева Е.А.*Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана, Москва,
e-mail: olrom49@yandex.ru, el.yakusheva@yandex.ru*

В данной статье представлен обзор данных о современных способах получения полимеров и композитов на их основе. Сделан акцент на классические варианты получения полимеров: реакции полимеризации, поликонденсации и полимераналогичные превращения. Описываются свойства мономеров нового типа (ионных жидкостей), возможность изменения технологии синтеза полимеров (применение новых катализаторов), а также изменение составных частей композиционных материалов современного типа «гибридные полимеры». Ион-ные жидкости подобно катализаторам способствуют более высокому выходу продуктов реакции при одновре-менном снижении отходов. Уделяется внимание фуллеренам, которые находят применение в качестве добавок, катализирующих и иницилирующих реакции полимеризации. Из-за экологических проблем и истощения при-родных ресурсов особое внимание уделено получению биополимеров. Изучены возможности замены совре-менных полимеров на биополимерные материалы. Главное внимание уделено соблюдению экологических принципов получения полимеров и определенных физико-механических характеристик композиционных ма-териалов на их основе. Проксиданты способствуют биоразложению материала, так как они усиливают процесс биодegradации за счет окисления материала в естественной среде. Исследования миграции летучих про-дуктов поликонденсации играют важную роль в решении проблемы получения экологически надежных поли-мерных материалов. Описываются экологически чистые методы получения нанокompозитов – органоинераль-ных гибридных композиционных материалов. В связи с тем, что природа не имеет эффективных способов и механизмов разложения синтетических полимеров, предлагают использовать экологичный источник биополимеров – хитин, из которого построены защитные оболочки животных и грибов. Хитин является вторым биопо-лимером по распространенности после целлюлозы. Уделяется внимание полимераналогич-ным превращениям, которые являются единственным методом получения желаемого полимера.

Ключевые слова: полимеры, полимеризация, поликонденсация, полимераналогичные превращения, экология, биополимеры

CURRENT STATUS AND PROSPECTS OF POLYMER SYNTHESIS

Romanko O.I., Eliseeva E.A.*Bauman Moscow State Technical University, Moscow, e-mail: olrom49@yandex.ru,
el.yakusheva@yandex.ru*

This article provides an overview of the modern methods for accumulation of polymers and composites based on them. Emphasis on classical variants of polymers: reactions of polymerization, polycondensation and polimer-analogichnye transformation. Describes the properties of a new type of monomer (ionic liquids), the ability to change the synthesis technology of polymeric material-ditch (application of new catalysts), as well as change their parts of composite materials of modern type «hybrid polymers. Ion liquid-like catalysts contribute to higher reaction products output while reducing waste. Attention is given to fullerenam, which are used as additives, katalizi governing and initi-ate polymerization reaction. Due to environmental concerns and natural resource depletion, particular attention is paid to the receiving of biopolymers. Explored replacing modern polymers on biopolymer materials. It focuses on compli-ance with environmental principles-based polymers and certain physico-mechanical characteristics of composite mate-rials on their basis. Pro-oxidants promote biologically degradable material because they enhance the biodegradation process due to oxidation of a material in a natural Wednesday. IP route of migration of volatile products of polyconden-sation processes play an important role in solving the problem of polymer Ma-environmentally sound materials. De-scribes the environmentally friendly methods of obtaining nanokompози-LLC-organic hybrid composite materials. Due to the fact that nature has no effective ways and mechanisms of decomposition of synthetic polymers, use eco-friendly source of biopolymers-chitin, from which built protective shells of animals and fungi. Chitin is the second most com-mon biopolymerom after cellulose. Focuses on polimeranalogichnym transformations, which are the only method of obtaining the desired polymer.

Keywords: polymers, polymerization, polycondensation, polymeranalogic transformation, ecology, biopolymers

Глобальные и региональные экологические проблемы, происходящие в результате антропогенного воздействия, подчиняются основным законам экологии Коммонера [1–2]. Возьмём принцип «Всё связано со всем». В природной системе отдельные вещества и энергии взаимосвязаны настолько, что любое изменение одного параметра вызывает качественные и количественные перемены всей системы. Также

этот принцип применим к методам получения полимеров.

Цель обзора – анализ современной литературы для получения информации о новых способах безотходного получения полимерных материалов.

Синтетические полимеры получают реакциями полимеризации, поликонденсации, химическими макромолекулярными превращениями.

Для осуществления реакций полимеризации используют разные факторы: высокое давление, высокие температуры, свет или облучение, катализаторы. Проводится анализ новых подходов к получению полимеров и композитов на их основе [3–5]. Описываются свойства ионных жидкостей [4] (рис. 1), состоящих только из ионов, например аммонийных и имидазольных солей. Ионные жидкости подобны катализаторам, так как они увеличивают выход продуктов реакции [3]. Например, при получении полиэфиркетона (применяемого в эндопротезировании и гидроэнергетике) используют ионные жидкости, при этом полностью производится замена токсичных и агрессивных сред.

Второй принцип «зелёной химии» – «максимальное увеличение эффективности» предполагает применение катализаторов и современные технологические методы в производстве [6–8]. Разработаны способы решения экологических проблем полимерной химии – стабилизация «балластных» полимеров в результате спонтанной полимеризации; очищение и хранение мономеров и очистка воды от дисперсных частиц [9].

Большое значение при получении гидрофильных и гидрофобных полимеров имеет синтез функциональных полимеров в каплях наноразмера [10]. В процессе реакции создаются наночастицы типа «ядро – оболочка», которые могут применяться в медицине, косметологии, производстве текстильных изделий и жидких кристаллов.

Фуллерены применяются [11] как катализаторы и инициаторы реакции полимеризации: в основной цепи, в боковых цепях, привитые к основной цепи или к поверхности полимеров (рис.1), а также могут вступать в реакции поликонденсации и полимер-аналогичных превращений.

Методом полимеризационного наполнения получены полимерные композиции, содержащие полиэтилен и крахмал [12]. Реакция полимеризации этилена инициировалась веществами $[TiCl_4 + (C_2H_5)_2AlCl]$, причём установлено, что активность катализатора в присутствии крахмала выше, чем без него. При этом происходит увеличе-

ние модуля упругости и относительного удлинения при разрыве полимерной матрицы.

Исследована фотоокислительная деструкция композитов под действием солнечного света и УФ-облучения. По данным ИК-спектроскопии полимерные композиты обладают в 2–3 раза меньшей стойкостью к фотоокислительному старению по сравнению с ненаполненным крахмалом полиэтиленом. Полимеры, подвергнутые УФ-облучению, обладают высокой интенсивностью развития микроорганизмов. Использование сополимеров для синтеза различных материалов с необходимым набором свойств является очень перспективным направлением [13–14]. При создании биоразлагаемых полимеров, как правило, к синтетическому полимеру добавляют биоразлагаемый (природный или синтетический). В качестве природного используют крахмал и целлюлозу.

В последние годы начали синтезировать «экологически чистые» полимеры и изделия на их основе [15–16]. Они способны быстро разлагаться в природных условиях по принципу: что создает природа, то она и разрушает. Существует более экологичный источник биополимеров – хитин, из которого построены защитные оболочки животных и грибов. Он является вторым по распространенности биополимером после целлюлозы и обладает большим набором полезных свойств: биосовместимостью; биодеградируемостью; бактериостатичностью; высокой реакционной способностью и т.п. [17].

В статье [18] обсуждаются экологически чистые методы получения нанокompозитов – органоинеральных гибридных композиционных материалов. Современные «полимерные гибриды» – это соединения, в которых органическая и неорганическая составляющие взаимодействуют между собой на молекулярном уровне. Оптимальным с экологической точки зрения является бессточный способ получения композиционных материалов – золь-гель технология (sol-gel или spin-on-glass process). Этот способ исключает стадии промывки, так как в качестве исходного сырья используют соединения, не вносящие примеси в состав конечного продукта.

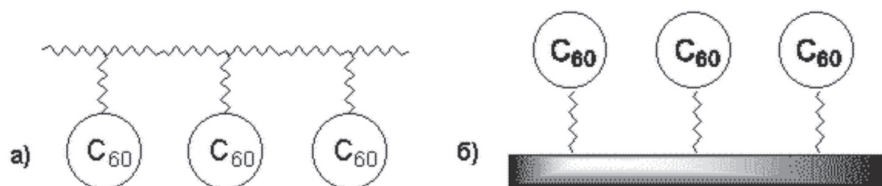


Рис. 1. Примеры фуллеренсодержащих полимеров: а) фуллерен в боковой цепи; б) фуллерен прикреплен к поверхности полимера [6]

Золь-гель процесс является реакцией полимеризации, которая начинается от иона или молекулярного соединения и образует, через процессы гидролиза и конденсации, трехмерную полимерную сеть (рис. 2).

На этапе конденсации частицы содержат на своей поверхности активные группы, и поэтому они сшиваются в гель, в порах которого содержат жидкость.

В настоящее время известны следующие способы проведения процесса поликонденсации: в расплаве, растворе, эмульсионный; межфазовый; газофазовый; в твердой фазе. Каждый способ проведения процессов поликонденсации имеет свои характерные черты, и его выбор дик-

туется химизмом процессов, свойствами мономеров и полимеров.

Важная роль в синтезе полимеров принадлежит миграции выделяющихся летучих продуктов поликонденсации. В настоящее время накоплен большой экспериментальный материал по влиянию различных факторов (излучения, температуры, состава молекул) на диффузионное поведение различных полимерных материалов [19–20].

Большое количество полимерных материалов получают в результате *полимераналогичных превращений* базовых полимеров. Они не приводят к разрыву основной цепи и широко используются для химической модификации природных и синтетических высокомолекулярных соединений.

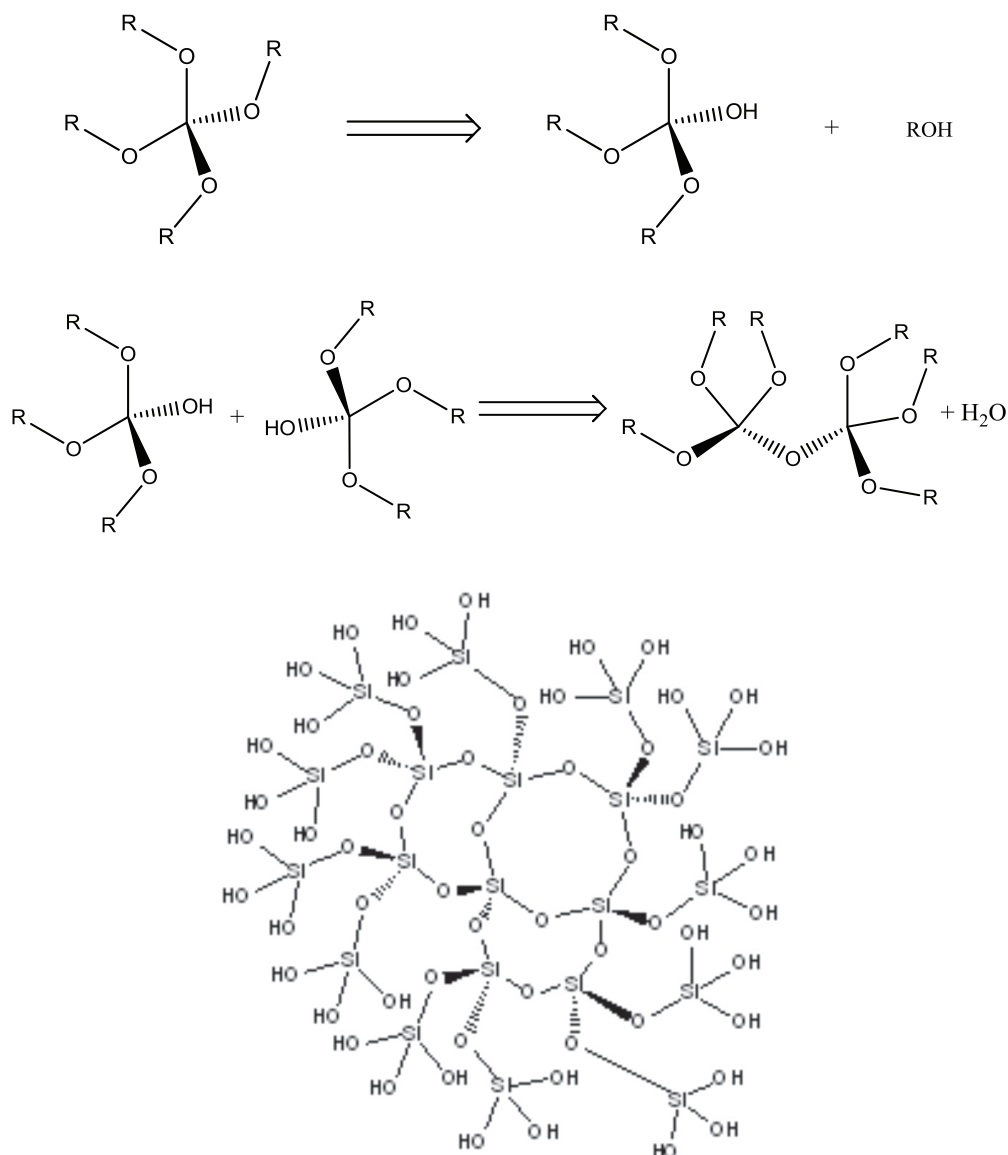


Рис. 2. Стадии золь-гель процесса [18]



Рис. 3. Схема получения полимерных материалов из целлюлозы

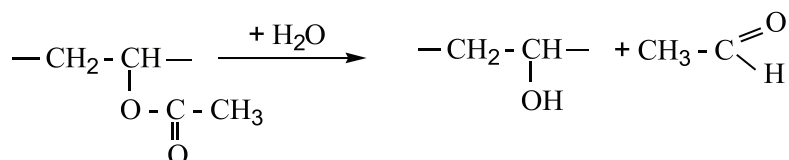


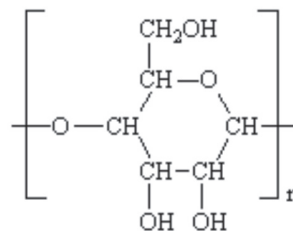
Рис. 4. Реакция получения поливинилового спирта



Рис. 5. Продукты полимераналогичных реакций

Направленная модификация свойств, например, полиметилметакрилата, возможна с использованием ионных жидкостей [3], которые действуют как пластификаторы, меняя порообразование полимера [21]. Биоразлагаемость полимеров (полиэтилена, полипропилена, полистирола и полиэтилентерефталата) повышается при модификации их крахмалом [22]. Композиционные материалы получают более прочными, но при этом добавление макромолекул линейных «лёгких» цепей амилозы и «тяжёлых» разветвлённых макромолекул амилопектина даёт возможность менять структуру надмолекулярных образований. Биоразложению материала способствует использование малых количеств прооксидантов, усиливающих биodeградацию за счёт окислительного разложения материала в естественных условиях, приводящие к полимераналогичным превращениям полимеров. Путём полимераналогичных превращений из целлюлозы получают ценные полимерные материалы (рис. 3).

Многие реакции модификации целлюлозы протекают гетерогенно, так как она во многих взаимодействиях нерастворима в реакционной среде. Реагент часто вообще не достигает некоторых гидроксильных групп в ее молекуле, прочно соединённых водородными связями.

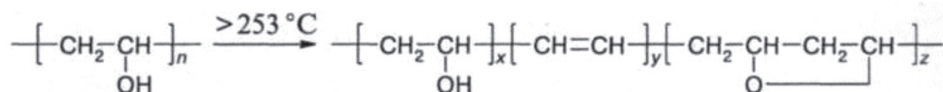


Эти особенности строения, а также ее высокая молекулярная масса (500–600 тыс.) способствуют тому, что перед переработкой в разнообразные материалы целлюлозу специально химически обрабатывают. Рассматриваются вопросы увеличения показателя разложения полимеров с использованием химической или физической модификации макромолекул целлюлозы [17, 23–24].

Иногда полимераналогичные превращения являются единственным методом получения желаемого полимера. Например, при гидролизе поливинилацетата образуется поливиниловый спирт (рис. 4).

Продукты полимераналогичных реакций поливинилового спирта приведены на рис. 5.

Химические превращения поливинилового спирта при термообработке достаточно сложны; основными реакциями являются дегидратация и внутримолекулярная циклизация.



Путём сополимеризации модифицированного крахмала и поливинилового спирта были получены гидрогели, которые [25–26] работают в водно-замещённых системах, изучена их биосовместимость и способность к разложению.

Заключение

В обзоре проанализированы современные источники литературы о новых методах получения полимеров на основе реакций полимеризации, поликонденсации и модификации полимеров. Отмечена важность учёта экологических законов при синтезе полимеров, усовершенствования технологии получения полимерных материалов, безопасных для окружающей среды. Обсуждаются вопросы внедрения ионных жидкостей при производстве полимеров, подбора пластификаторов, использования золь-гель технологии, применения фуллеренов в реакциях полимеризации, синтеза «экологически чистых полимеров».

Список литературы

1. Коммонер Б. Замыкающийся круг / Б. Коммонер. – Л.: Гидрометеоздат, 1974. – 280 с.
2. Котомин С.В. Полимерные материалы и пластики – свойства и применение: учебное пособие / С.В. Котомин, О.И. Романко, Е.А. Якушева. – М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2017. – 45 с.
3. Перспективы использования ионных жидкостей при получении полимеров и композитов / А.Ф. Ягфарова [и др.] // Вестник Казанского технологического университета. – 2012. – Т. 15, № 13. – С. 192–196.
4. Логинов Д.Г. Применение ионных жидкостей в химической промышленности / Д.Г. Логинов, В.В. Никешин // Вестник Казанского технологического университета. – 2012. – Т. 15, № 22. – С. 153–167.
5. Хаустов И.А. Управление синтезом полимеров периодическим способом на основе дробной подачи компонентов реакции / И.А. Хаустов // Вестник Тамбовского университета. – 2014. – Т. 20, № 4. – С. 787–792.
6. Гариева Ф.Р. Исследование путей получения и свойства потенциальных биоразлагаемых полимеров на основе полиэтилена / Ф.Р. Гариева, А.Х. Каримова // Вестник Казанского технологического университета. – 2013. – Т. 16, № 23. – С. 121–123.
7. Хасанова Г.Б. Принципы «Green engineering» – перспективный путь решения проблемы загрязнения окружающей среды полимерами / Г.Б. Хасанова // Вестник Казанского технологического университета. – 2013. – Т. 16, № 22. – С. 197–201.
8. Гольдфейн М.Д. Химия полимеров как основа некоторых технологий и решение проблем охраны окружающей среды / М.Д. Гольдфейн, Н.В. Кожевников // Известия высших учебных заведений. Поволжский регион. Естественные науки. – 2013. – № 3(3). – С. 74–85.

9. Кожевников Н.В. Решение некоторых экологических проблем полимерной химии / Н.В. Кожевников, Н.И. Кожевникова, М.Д. Гольдфейн // Известия Саратовского университета. – 2010. – Т. 10. Сер. Химия. Биология. Экология. Вып. 2. – С. 34–42.

10. Ибрагимов М.А. Возможности миниэмульсионной полимеризации для создания латексов и полимеров. Обзор / М.А. Ибрагимов // Вестник Казанского технологического университета. – 2012. – Т. 15, № 9. – С. 119–125.

11. Химия фуллеренов. III. Фуллерены в реакциях полимеризации. Перспективы применения фуллеренов / Ю.Н. Биглова [и др.] // Вестник Башкирского университета. – 2004. – № 3. – С. 80–91.

12. Исследование структуры и способности к окислительному разложению полимер-полимерных композиций на основе крахмала и полиэтилена, полученных методом полимеризационного наполнения / Е.М. Харькова [и др.] // Высокомолекулярные соединения. – 2017. – Т. 59. Серия Б. – № 5. – С. 393–401.

13. Дебабов В.Г. Биотехнология – шанс для России / В.Г. Дебабов // Инновации. – 2014. – № 3(185). – С. 3–5.

14. Новый экологически благоприятный способ получения редииспергируемых в воде полимеров / С.А. Марченко [и др.] // Успехи в химии и химической технологии. – 2014. – Т. 18, № 3. – С. 49–51.

15. Сазанов Ю.Н. Лигнин-полимерные композиты / Ю.Н. Сазанов // Лесной журнал. – 2014. – № 5. – С. 153–167.

16. Реакции взаимодействия нитрата целлюлозы со спиртами / С.М. Романова [и др.] // Вестник Казанского технологического университета. – 2011. – № 12. – С. 44–49.

17. Никитенко П. Хитозан – полимер будущего / П. Никитенко, Л. Хрустицкая // Наука и инновации. – 2013. – № 9 (127). – С. 14–17.

18. Кудрявцев П.Г. Нанокompозитные органоминеральные гибридные материалы / П.Г. Кудрявцев, О.Л. Фиговский // Инженерный Вестник Дона. – 2014. – Т. 29, № 2. – С. 1.

19. Современные композиционные материалы на основе полимерной матрицы / О.В. Ершова [и др.] // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. – 2015. – № 4–1. – С. 14–18.

20. Шавницкова С.Ю., Вихарева И.М., Удалова Е.А. Применение микроволнового излучения в химии // Башкирский химический журнал. – 2010. – Т. 17, № 2. – С. 116–120.

21. Гидрофобные ионные жидкости в пластифицированных мембранах ионселективных электродов / Н.В. Шведеле [и др.] // Журнал аналитической химии. – 2010. – Т. 65, № 8. – С. 880–884.

22. Карпунин И.И., Кузьмин В.В., Балабанова Т.Ф. Классификация биологически разлагаемых полимеров // Наука и техника. – 2015. – № 5. – С. 53–59.

23. Богатова И.Б. Получение биосинтетических полимерных упаковочных материалов – решение проблемы полимерного мусора // Вестник Волжского университета им. В.Н. Татищева. – 2015. – № 1(23). – С. 95–100.

24. Синтез новых полимеров на основе нитрата целлюлозы / С.Я. Романова [и др.] // Химия растительного сырья. – 2014. – № 4. – С. 51–57.

25. Способ получения гликолида из гликолевой кислоты с высокой степенью конверсии / О.В. Бабкина [и др.] // Вестник Томского государственного университета. – 2013. – № 366. – С. 194–196.

26. Биодegradуемые полимерные гидрогели на основе производных крахмала и ПВС / А.П. Фомина [и др.] // Успехи в химии и технологии. – 2011. – Т. 25, № 3 (119). – С. 83–87.