

CHIMIA COMPUȘILOR MACROMOLECULARI-2

Șef lucrări Epure Elena -Luiza

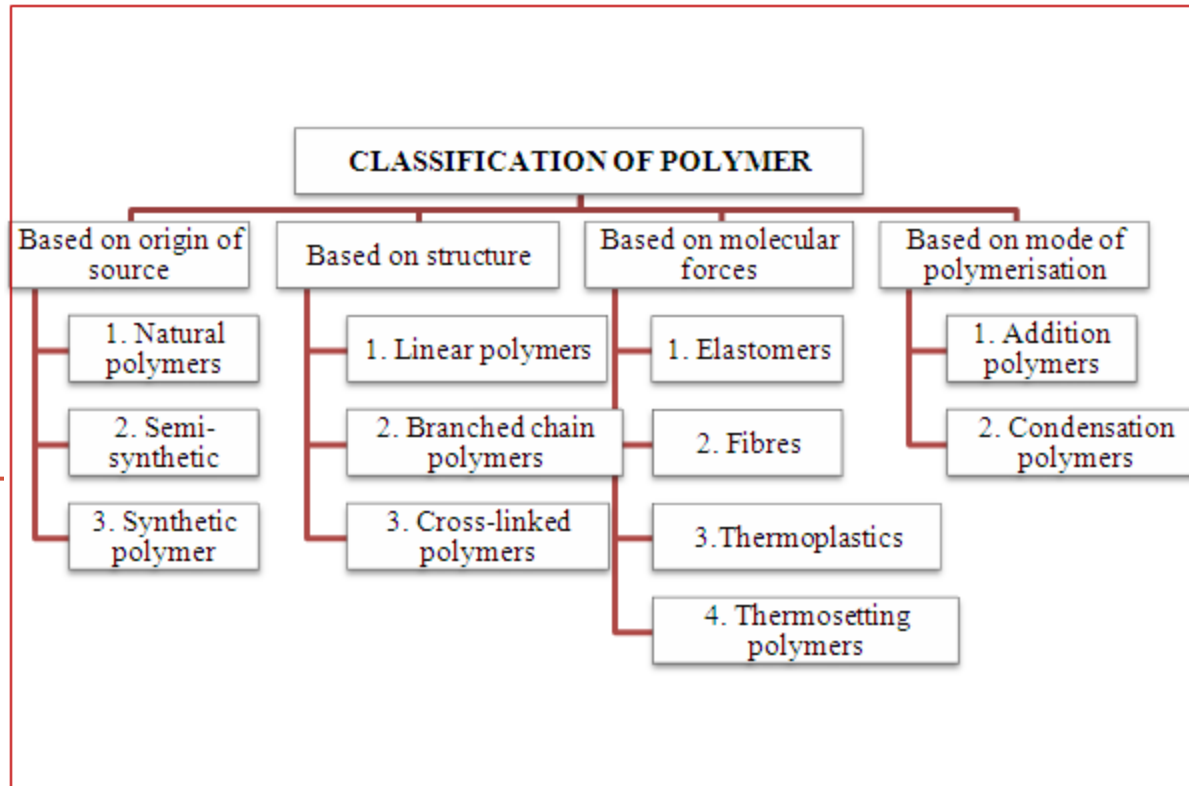
*Departamentul de Polimeri Naturali și Sintetici
Facultatea de Inginerie Chimică și Protecția Mediului Iași
Universitatea Tehnică "Gheorghe Asachi" Iași*

Conținut

- Aspecte generale ale transformărilor polimerilor
- Particularități ale reacțiilor de modificare chimică ale polimerilor
- Exemple de reacții de modificare ale polimerilor
- Reacții polimer analoge
- Reacții de grefare și bloc-copolimerizare
- Reacții de degradare
- Reacții de reticulare

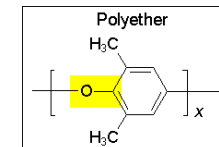
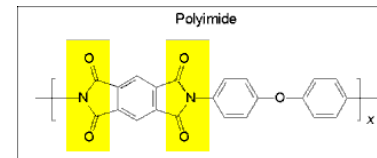
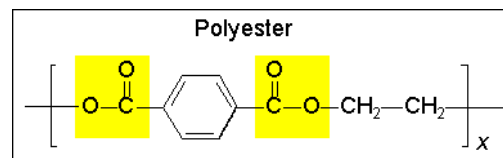
Compuși macromoleculari

Polimer = moleculă mare (macromoleculă) compusă dintr-un număr mare de grupuri repetate de atomi (unități structurale) conectate de obicei prin legături chimice covalente

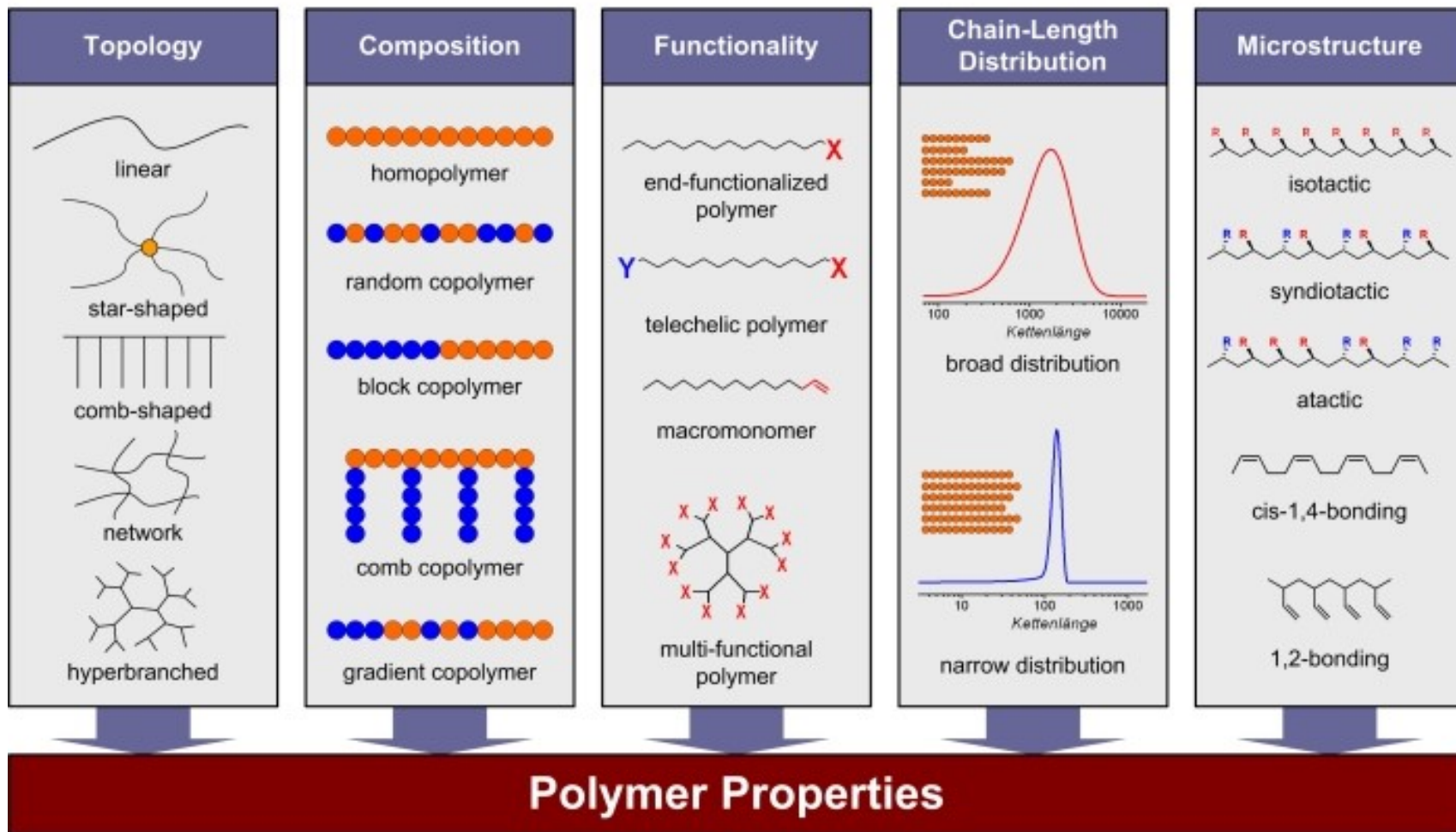


Polimeri naturali: amidon, proteine, cauciuc, celuloză etc.

Polimeri sintetici



Macromolecular Architecture



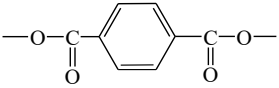
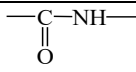
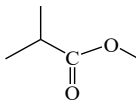
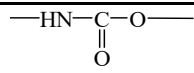
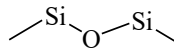
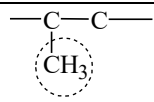
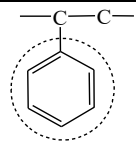
Scop: proprietăți reglabile prin controlul caracteristicilor moleculare = proiectare moleculară rațională

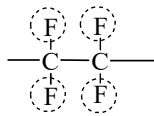
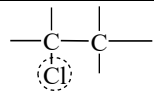
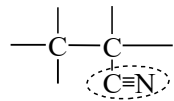
Scurt istoric

- 1840 - reticularea cauciucului natural (Hancock și Ludersdorf);
- 1847 - prin nitrarea celulozei se obține nitro-celuloza (Schonbein);
- 1865 - se obține acetatul de celuloză (Schutzenberger)
- ...
- la începutul secolului al XX-lea au început să fie explicate principiile generale care guvernează fizica și chimia polimerilor
- definirea termenului *reacție de polimerizare*
- 1920 -prima lucrare în care este definită în mod clar o *macromoleculă*, Hermann Staudinger raporta obținerea de polioximetilene, polistiren, policlorură de vinil.

Reacțiile de **modificare a polimerilor** (*reacții de modificare post-polimerizare*) aplicate industrial:

- modificările chimice ale celulozei
- vulcanizarea cauciucului
- hidroliza poliacetatului de vinil la polialcoolvinilic
- sulfonarea polistirenului
- clorurarea polietilenei
- obținerea schimbătorilor de ioni
- sinteza de medicamente
- obținerea polimerilor cu proprietăți catalitice
- obținerea de polimeri bio-degradabili pentru aplicații medicale, în agricultură sau mediu
- obținerea de polimeri neinflamabili
- modificarea proprietăților de suprafață ale materialelor (adeziune, biocompatibilitate, hidrofobicitate etc.).

Grupă funcțională	Caracteristicile polimerului
-C-C-	termo-oxidabilitate, mobilitate torsională
-C=C-	sensibilitate la oxidare și atac chimic
-C-O-C-	predispoziție pentru depolimerizare
	rigiditate, rezistență termică
	rigiditate, cristalinitate ridicată (se formează legături de hidrogen)
	predispoziție pentru hidroliză
	sensibilitate moderată la hidroliză, flexibilitate
	hidrofobicitate, flexibilitate ridicată
	caracter nepolar pronunțat, flexibilitate dependentă de tacticitate
	hidrofobicitate, rigiditate

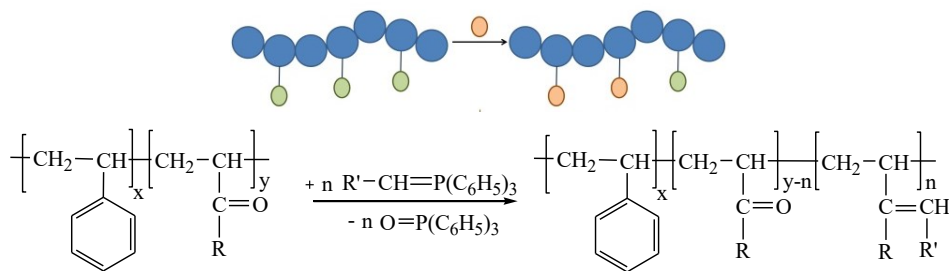
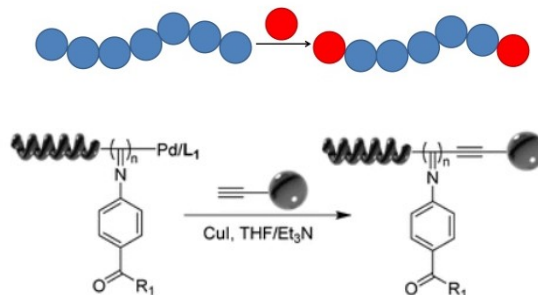
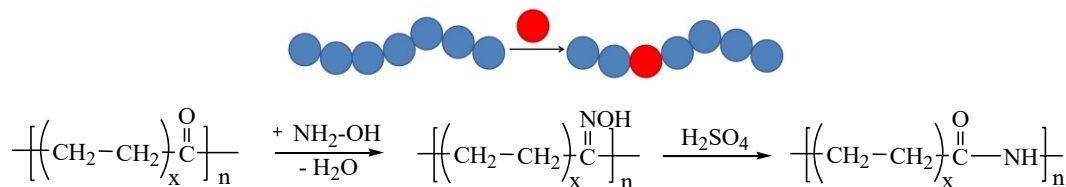
Grupă funcțională	Caracteristicile polimerului
	hidrofobicitate extremă, rezistență termică, rigiditate
	rezistență la atac chimic, rigiditate moderată
	rezistență la solvenți și uleiuri, mobilitate restricționată

Proprietățile unui produs pe bază de polimeri depind de:

- structura chimică (tipul de atomi sau grupuri de atomi),
- numărul și tipul de (co)monomeri
- modul de distribuție a unităților structurale corespunzătoare în lanțul polimeric
- natura interacțiunilor intra- și intercatenare din cadrul polimerului
- morfologie
- masa moleculară
- indicele de polidispersitate
- condițiile de procesare
- tipul de aditivi.

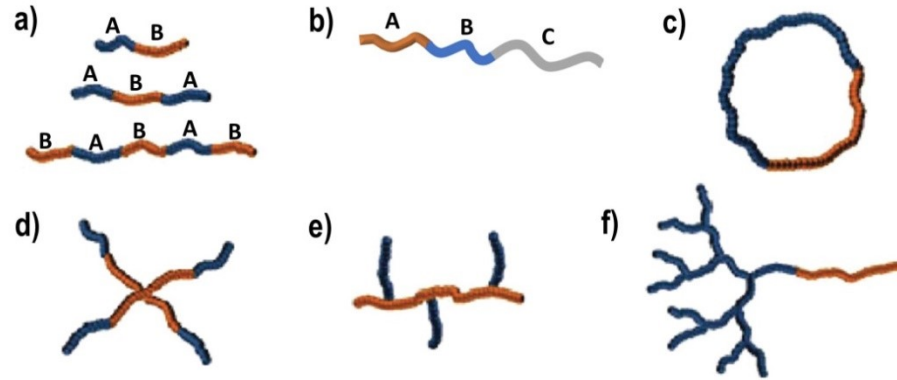
Exemple de reacții de modificare ale polimerilor

- 1. Reacții care presupun existența unei grupări reactive pe lanț (reacții polimer analoge)

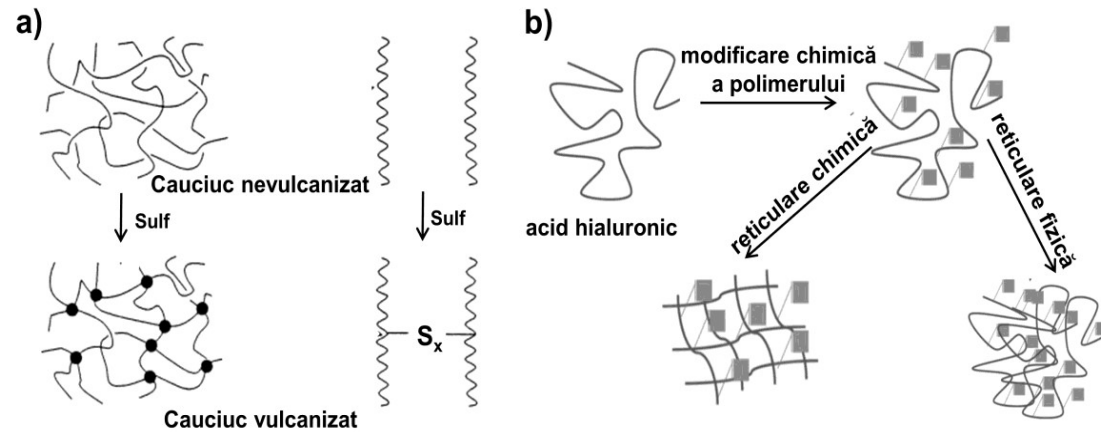


Exemple de reacții de modificare ale polimerilor

- 2. Reacții de grefare și bloc-copolimerizare



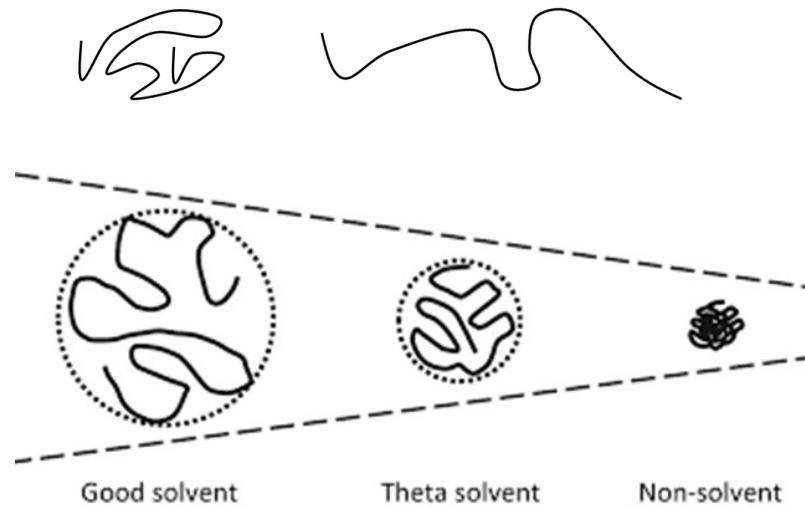
- 3. Reacții de reticulare



- 4. Reacții de degradare

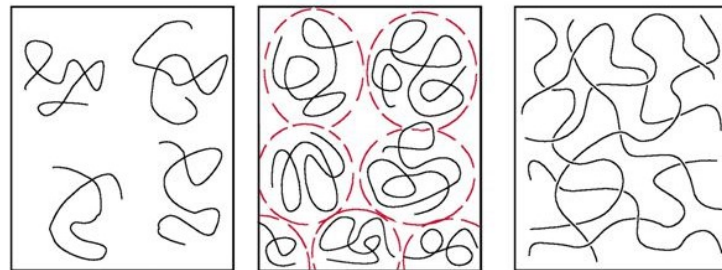
Particularitățile reacțiilor de modificare ale polimerilor

- a) forma lanțului macromolecular



polimeri în soluție

*overlap concentration of polymer coils c^**



$c < c^*$

Dilute polymer solutions

$c = c^*$

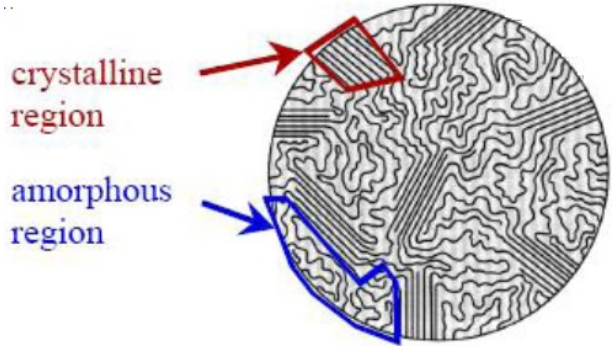
Overlap concentration

$c > c^*$

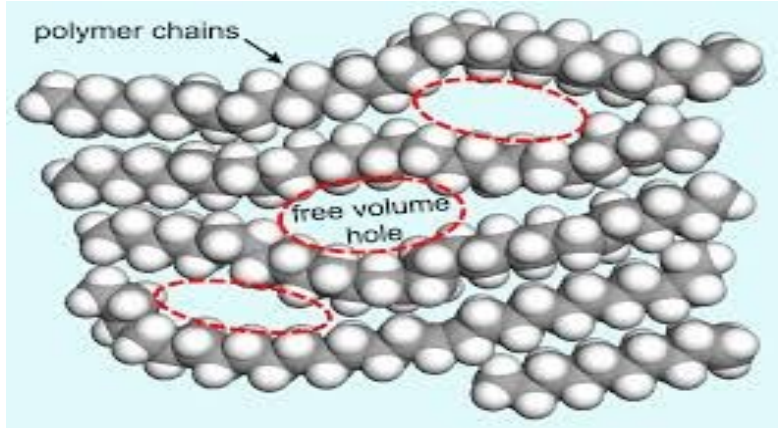
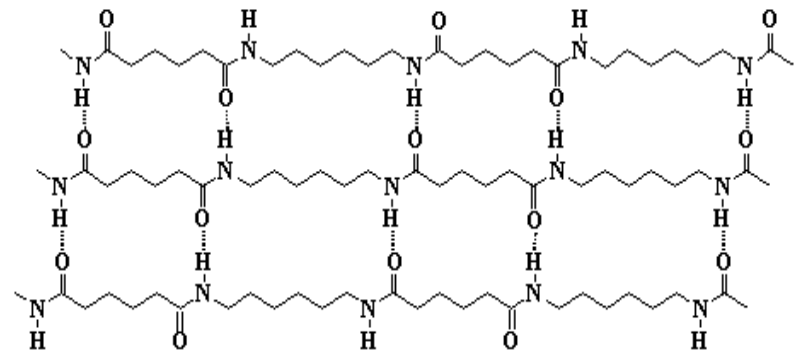
Semidilute polymer solutions

Particularitățile reacțiilor de modificare ale polimerilor

- b) morfologia polimerilor (polimeri în stare solidă)



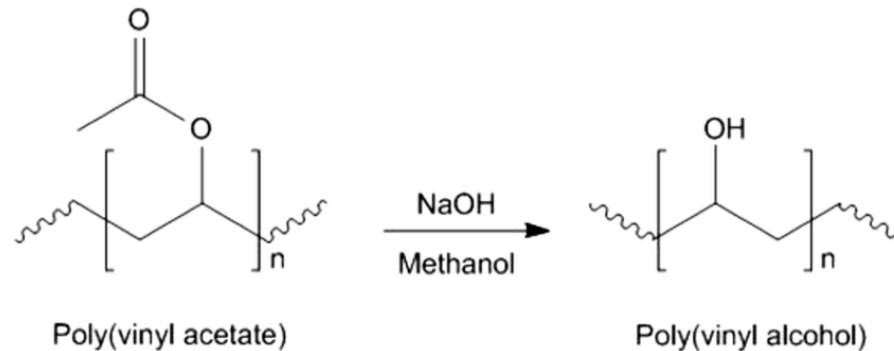
Nylon 6,6:



Particularitățile reacțiilor de modificare ale polimerilor

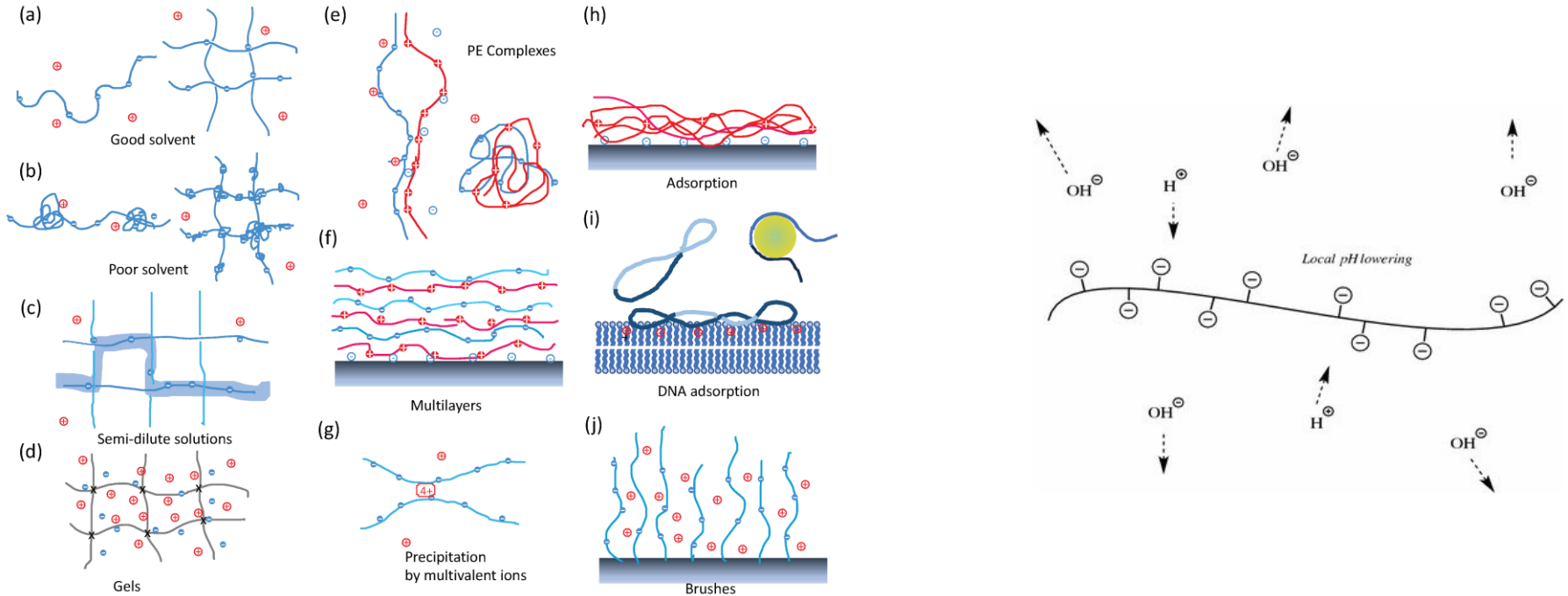
- modificarea solubilității polimerilor**

dictată de modificările de polaritate a lanțurilor sau de schimbările conformaționale pe parcursul reacției. Un exemplu ar fi alcooliza poli(acetatului de vinil). Pe măsură ce gradul de hidroliză crește, produsul de reacție, poli(alcoolul vinilic), devine insolubil în mediul de reacție. Rezultatul dramatic al precipitării poate fi încetarea reacției.



Particularitățile reacțiilor de modificare ale polimerilor

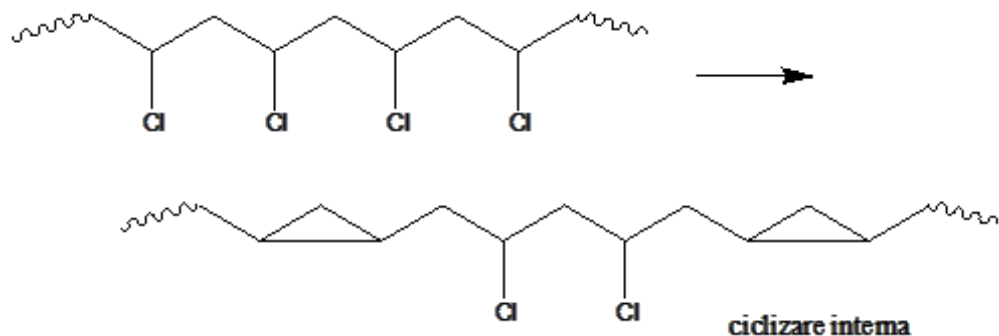
- **modificarea încărcării electrice a unui polimer**



Particularitățile reacțiilor de modificare ale polimerilor

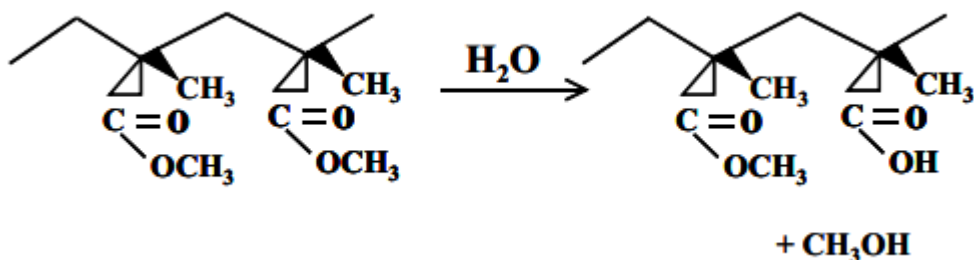
- vecinătățile grupelor funcționale**

- dacă modificarea polimerului presupune reacția a două grupe funcționale vecine (fie între ele, fie simultan cu un reactiv comun mic-molecular), gradul de transformare va fi mai mic de 100%. Conformația lanțului sau împiedicările sterice pot determina o poziționare nefavorabilă a unor grupe funcționale, astfel încât acestea să fie izolate și să nu mai poată participa la reacție. Exemple în acest sens pot fi formarea anhidridei poli(acidului acrilic), dehidroclorurarea poli(clorurii de vinil) sau reacțiile de acetalizare a poli(alcoolului vinilic)

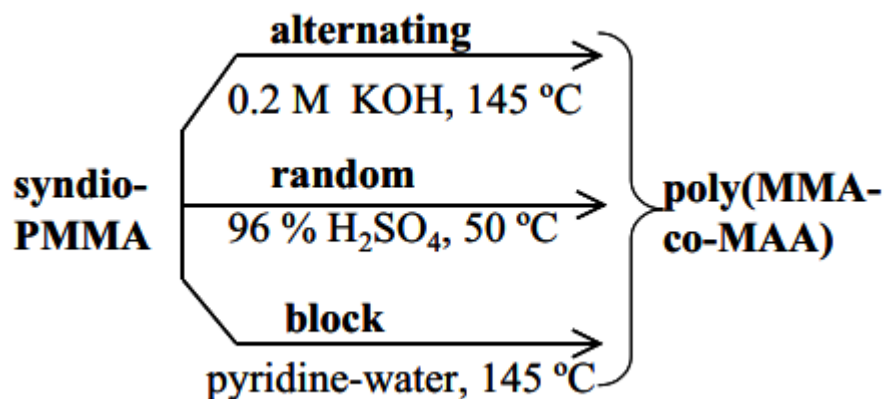


Particularitățile reacțiilor de modificare ale polimerilor

- grupele funcționale vecine** a căror poziționare este determinată de stereoregularitate (izotactică, sindiotactică și atactică), pot mări sau scădea viteza procesului chimic.



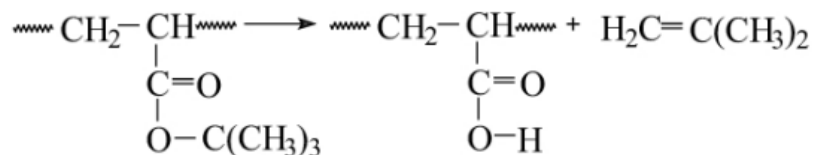
Hidroliza PMMA izotactic



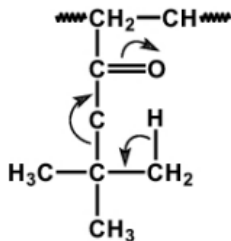
Hidroliza PMMA sindiotactic

Particularitățile reacțiilor de modificare ale polimerilor

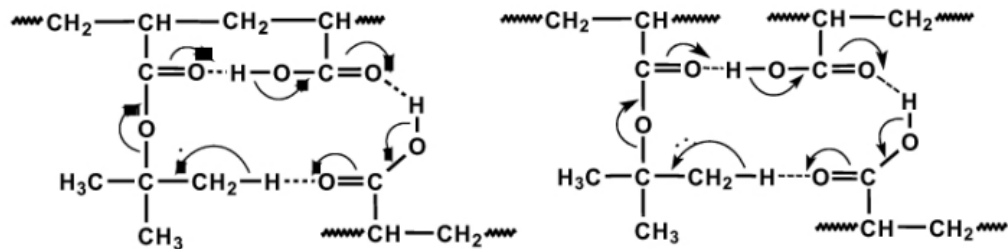
- efectul vecinătății**- viteza procesului de descompunere termică a poli(acrilatului de terț-butil) (PTBA) depinde de concentrația unităților reactante aparținând diferitor lanțuri



Descompunerea PTBA în topitură



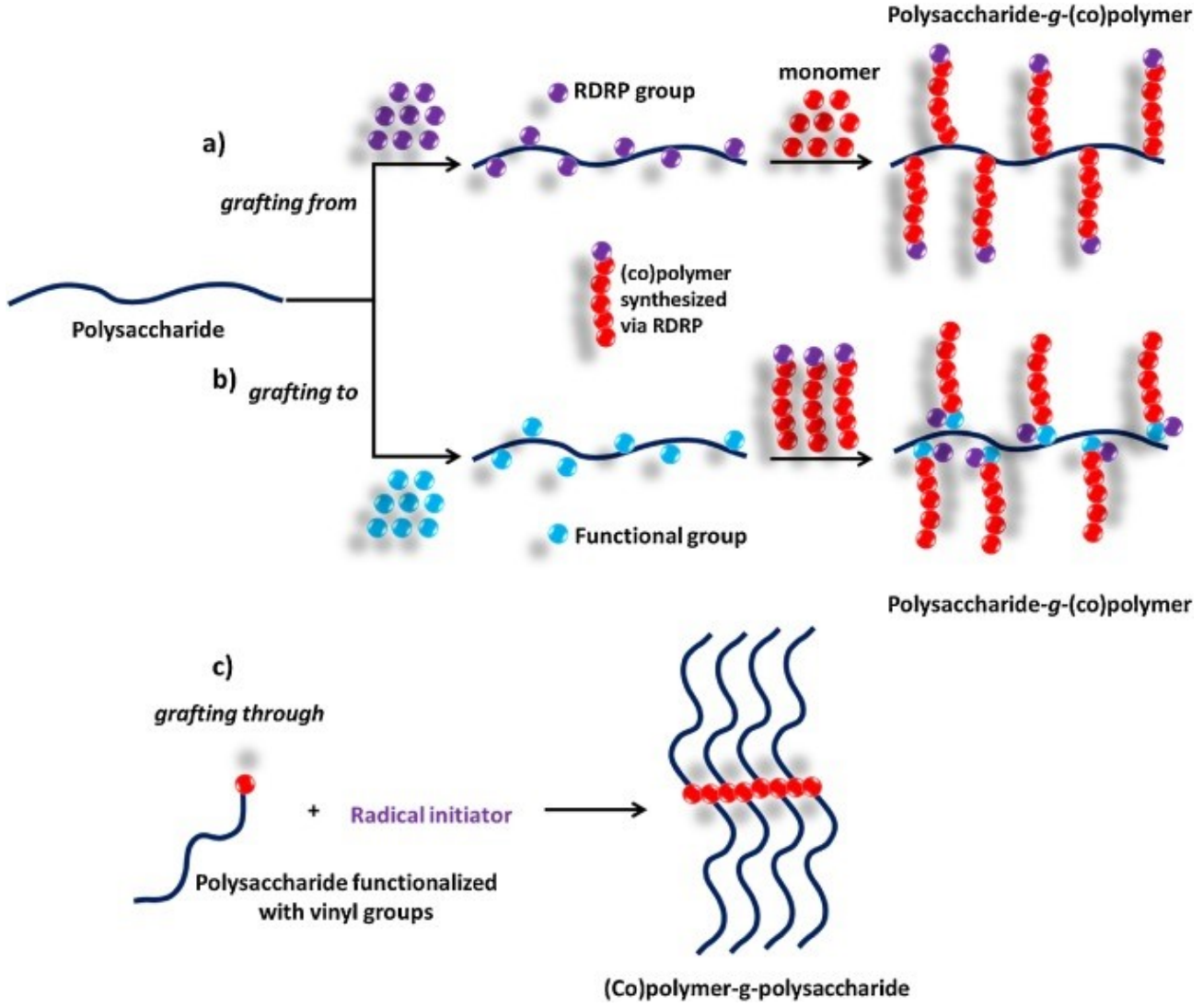
Mecanismul descompunerii



Mecanismul descompunerii autocatalizate

Particularitățile reacțiilor de modificare ale polimerilor

- precipitarea





- modificarea punctuală a anumitor proprietăți cum ar fi: solubilitatea, stabilitatea termică, rezistența mecanică, temperatura de vitrifiere etc.

- pot exista reacții secundare care conduc la scindarea lanțului sau în unele cazuri la reticulare
- alte reacții adverse pot duce la funcțiuni nedorite care pot rămâne atașate la lanț. De exemplu, sulfonarea polistirenului cu H_2SO_4 este însoțită de o serie de scindări oxidative și formare de punți sulfonice.
- chiar dacă nu au loc reacții secundare, nedorite, procesul de transformare chimică a polimerilor este unul complicat. Reactivitatea unei grupări site de pe lanțul polimeric depinde de reactivitatea grupărilor vecine care au reactionat deja sau nu.

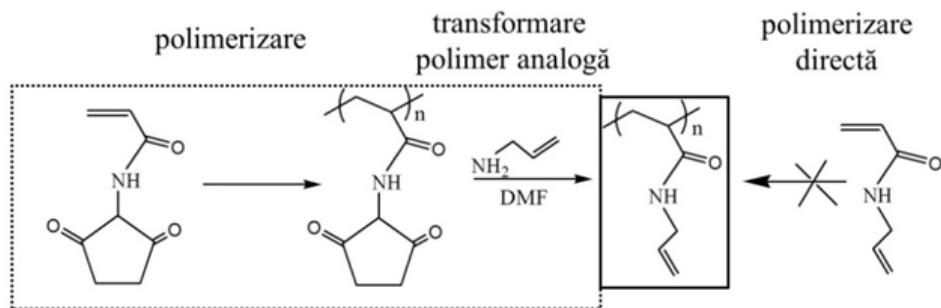
I. Reacții care presupun existența unei grupări reactive pe lanț (reacții polimer analoge)

- Istoric:
- - 1781 izomerizarea cauciucului natural în prezența acizilor
- - 1845- nitrarea polistirenului
- - Staudinger- *a polymer analogous reaction would be the transformation of a polymer into a derivative with the same degree of polymerization, as the chemical modification of a polymer implies changing the chemical nature while keeping the degree of polymerization constant.*

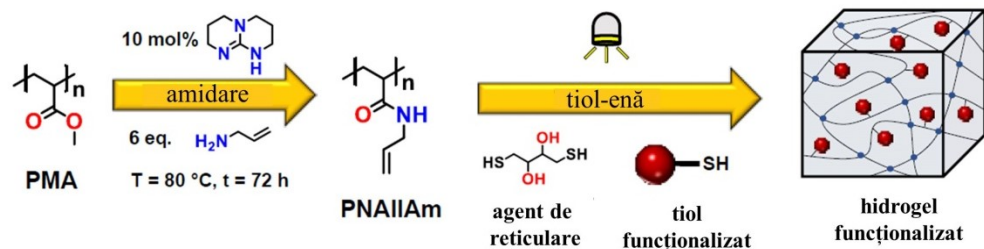
I. Reacții care presupun existența unei grupări reactive pe lanț (reacții polimer analoge)

La reacții polimer-analoge se face apel atunci când:

- ✓ nu există monomer corespunzător polimerului;
- ✓ deși există monomer acesta nu polimerizează, este extrem de scump sau nu poate fi polimerizat direct fără reacții secundare semnificative;
- ✓ se pot obține caracteristici necesare domeniului de aplicare în condiții economice optime.

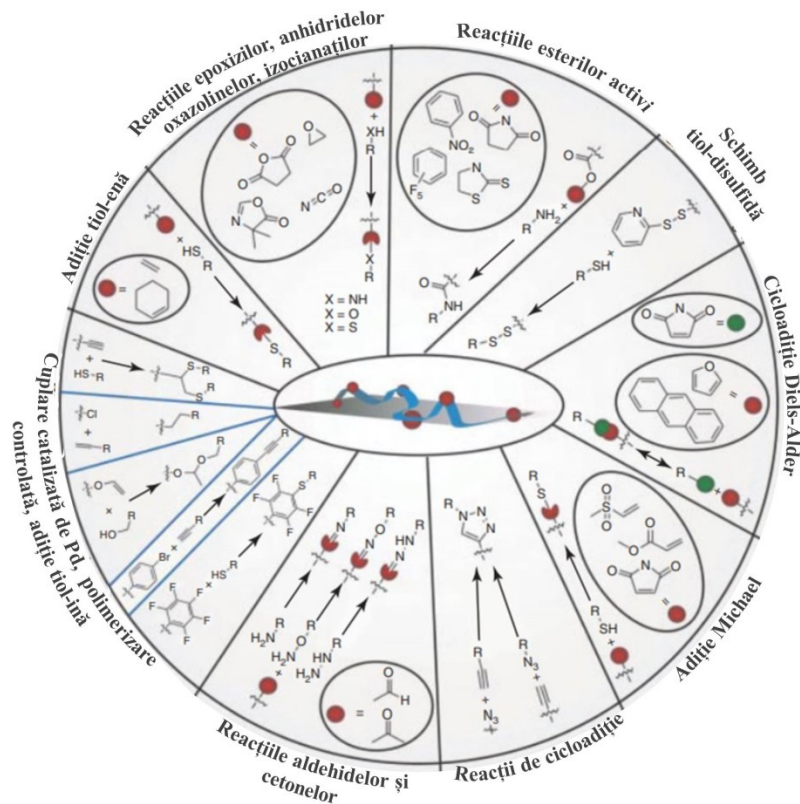


Etapele de obținere a poli(N-alil-acrilamidei)



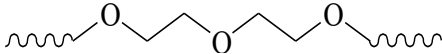
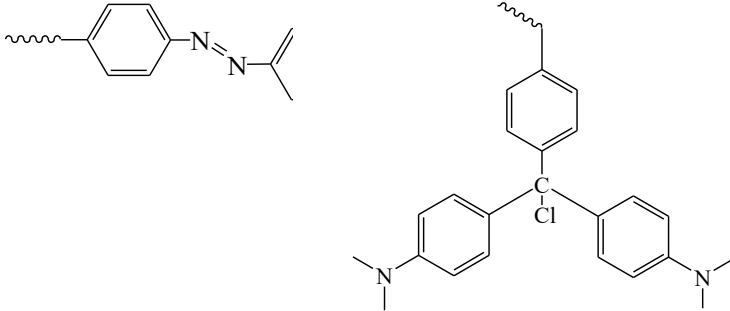


I. Reacții care presupun existența unei grupări reactive pe lanț (reactii polimer analoge)

- Reacțiile de funcționalizare, considerate mult timp “un rău necesar”, au căpătat o valoare mai mare odată cu dezvoltarea tehnicilor de polimerizare radicalică controlată și “chimia click”, care au permis crearea de noi polimeri funcționali cu proprietăți remarcabile, în condiții avantajoase, particularitățile corespunzând actual în mare parte cerințelor “chimiei verzi”.

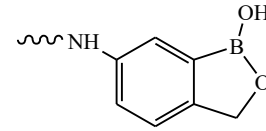


Funcționalizarea - optimizarea performanței materialelor polimerice

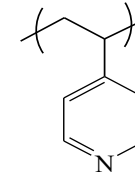
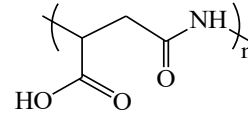
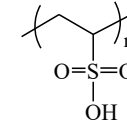
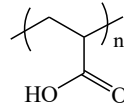
Funcționalizarea presupune modificarea grupelor chimice existente sau introducerea de noi grupe reactive ori legături în catenele polimerice. În urma acestor reacții proprietățile chimice și fizice ale materialului se modifică, influențând după caz stabilitatea termică, solubilitatea, aderența la alte materiale, compatibilitatea, hidrofobicitatea, proprietățile optice, flexibilitatea, rigiditatea, rezistența la impact, degradabilitatea ș.a.m.d.

Proprietate	Grupă funcțională
Biocompatibilitate [11]	
Capacitate de răspuns la stimul luminos [12]	
	
Capacitate de răspuns la stimul redox [12]	

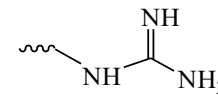
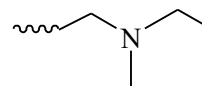
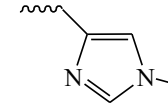
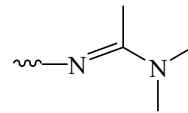
Capacitate de răspuns la stimul
biologic: glucoză [11]



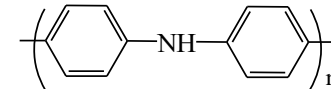
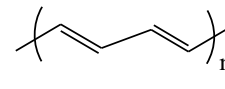
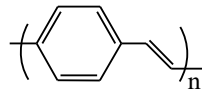
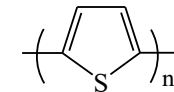
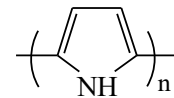
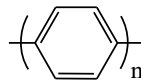
Capacitate de răspuns
la variație de pH [13]



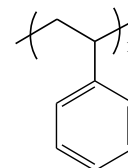
Capacitate de răspuns
la CO₂ [12]



Conductivitate [14]



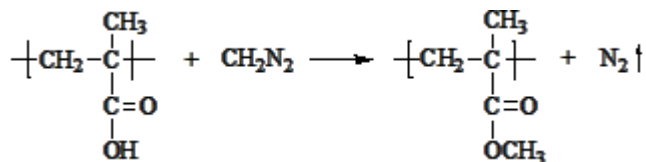
Rezistență mecanică
[11]



Reactivitatea în timpul reacțiilor de modificare chimică a polimerilor

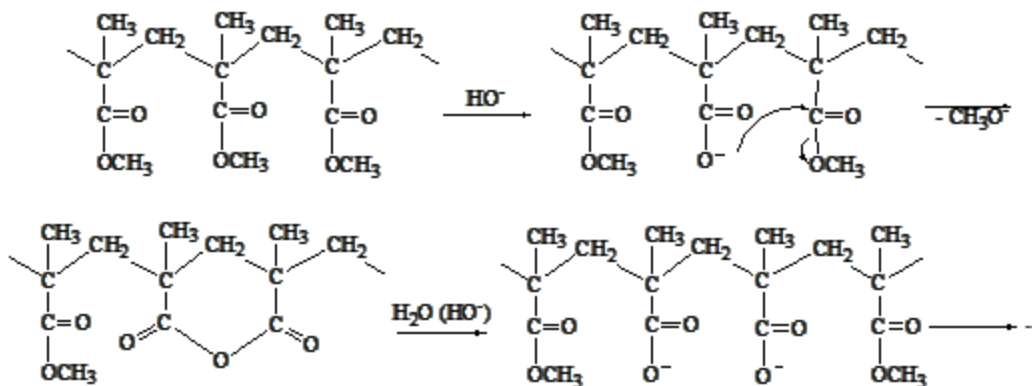
În funcție de constantele de viteză ale etapelor de transformare chimică, se pot întâlni următoarele situații:

1) $k_0 = k_1 = k_2$. În acest caz înlocuirea funcțiunii A cu funcțiunea B este un proces aleator.



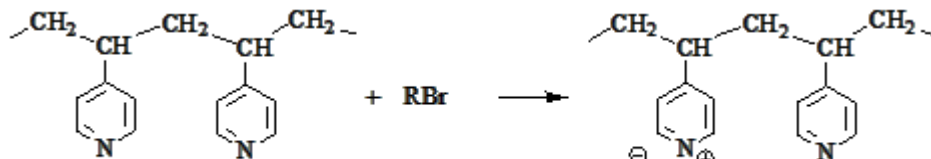
Esterificarea poli(acidului metacrilic) cu diazometan

2) $k_0 < k_1 \leq k_2$. Prezența funcțiunilor de tip B va mări reactivitatea celor de tip A.



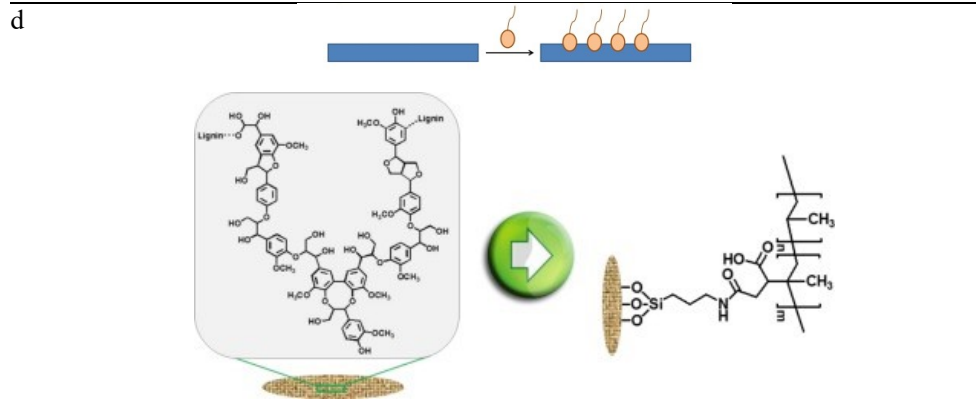
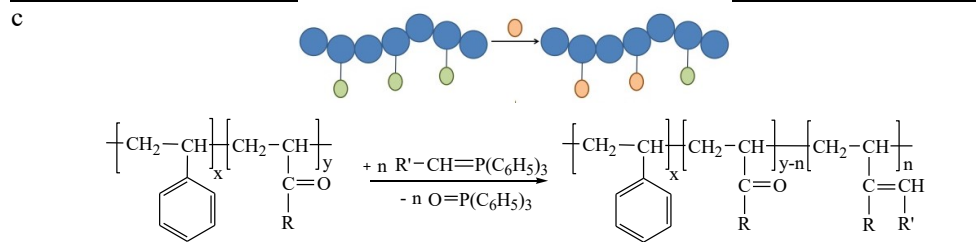
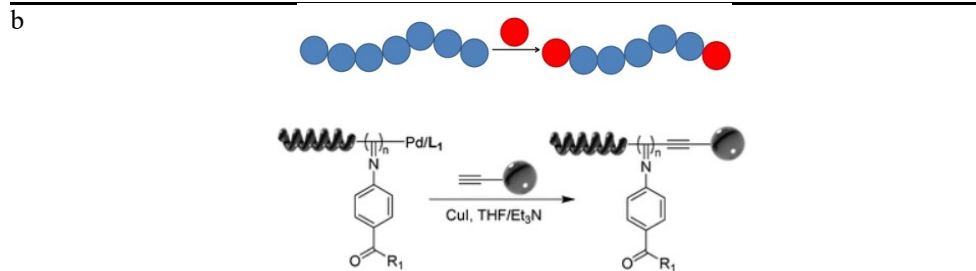
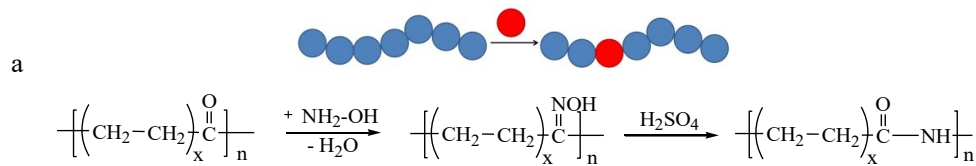
Hidroliza poli(metacrilatului de metil) izotactic

3) $k_0 > k_1 \geq k_2$. Prezența funcțiunilor de tip B tinde să descrească reactivitatea funcțiunilor nereacționate, de tip A.



Reacția de cuaternizare a poli(4-vinilpiridinei) cu derivați bromurați.

Reacții polimer - analoge



Polimeri funcționali- reactivi polimerici

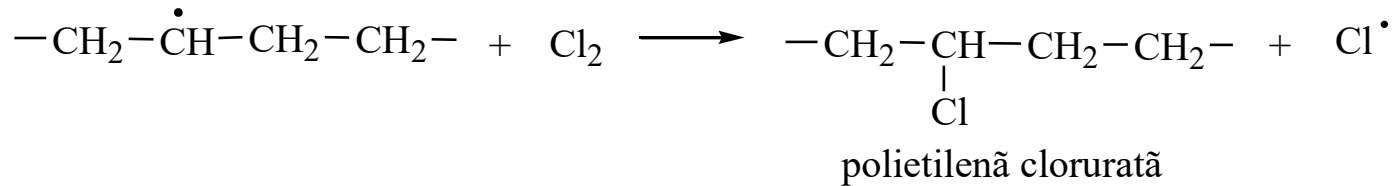
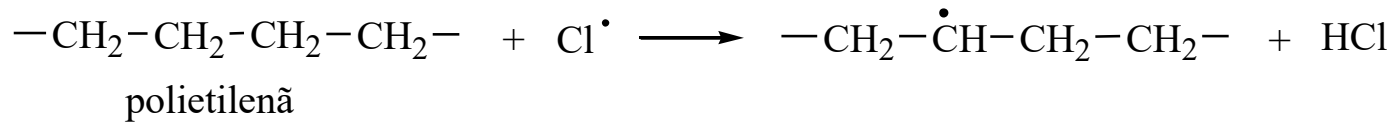
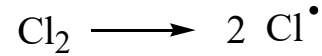
Polimerii funcționalizați prin legarea covalentă sau ionică de grupe funcționale la un suport polimeric (prin reacții polimer-analoge) în vederea efectuării unei reacții chimice specifice cu un substrat (catalizatori polimerici, schimbători de ioni, materiale pentru procese de separare, protecție etc.) constituie o categorie aparte cunoscută, în general, sub denumirea de reactivi polimerici .

Reactivii polimerici joacă un rol crucial în diverse domenii datorită proprietăților și aplicațiilor lor unice, fiind utilizați pe scară largă în procese de separare, cataliză , sinteze organice, determinarea mecanismelor de reacție și tratarea apelor uzate . Potențialul lor de utilizare a fost extins la membrane biologice și conductoare de protoni pentru pile de combustie, sisteme ignifuge, anticorozive, inginerie tisulară sau livrare de medicamente. Compușii organofosforici imobilizați pe polimeri au demonstrat selectivitate în procesele de separare, în special față de lantanide, U(VI), Ti(IV) și Fe(III), dar și un preț relativ scăzut .

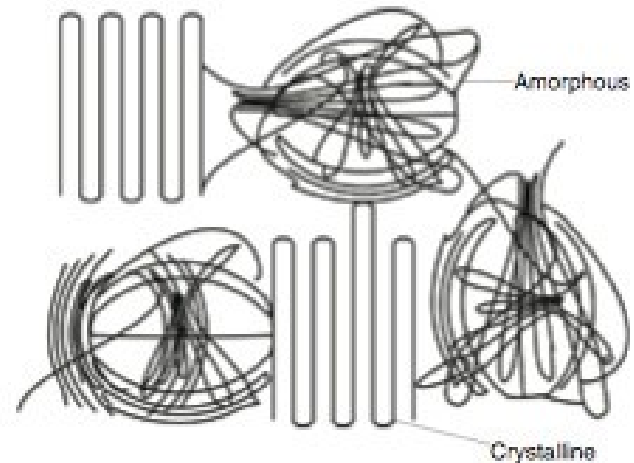
Reactivii polimerici au fost utilizați pentru tratarea apelor uzate și dezvoltarea unor sisteme eficiente de alimentare cu apă, datorită versatilității și eficacității lor. Funcționalizarea sau reticularea nanofibrelor de poliacrilonitril (cu agenți de legare pe bază de azot sau fosfor) au demonstrat rezultate remarcabile în procesul de îndepărtare a uraniului din apă. Această procedură îmbunătățește eficiența de îndepărtare a contaminanților, dar permite și reutilizarea nanofibrelor, reducând costurile și impactul ecologic asociat cu metodele tradiționale de tratare a apei

1. Reacții de substituție

Halogenarea poliolefinelor

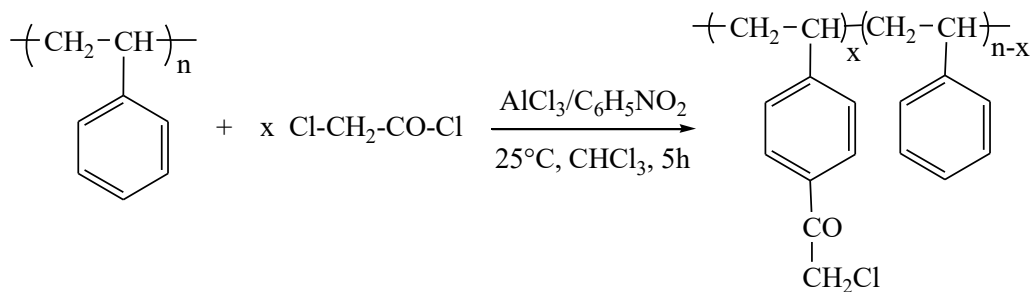


Clorurarea PE se poate realiza în soluție, în suspensie, în topitură sau în fază solidă. Pentru creșterea gradului de clorurare sunt preferate reacțiile în suspensie apoasă, deoarece acestea sunt catalizate de metale grele (Cu^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Sn^{4+}), care accelerează procesul de descompunere a acidului hipocloros ce se formează drept intermediar în reacție



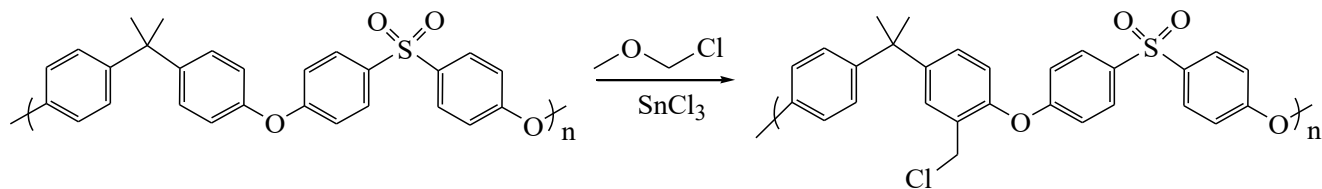
1. Reacții de substituție

Reacții Friedel-Crafts



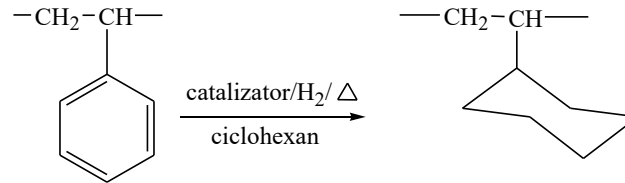
Polimerii aromatici sunt frecvent modificați prin alchilare și acilare Friedel-Crafts. Aceste reacții au inconvenientul de a lărgi semnificativ distribuția maselor moleculare, chiar și la grad redus de funcționalizare, datorită proceselor de scindare a lanțurilor macromoleculare. Diferite studii în laborator au explorat metode alternative pentru optimizarea procesului, în scopul îmbunătățirii selectivității reacțiilor și în același timp, reducerii reacțiilor secundare nedorite.

Halometilarea

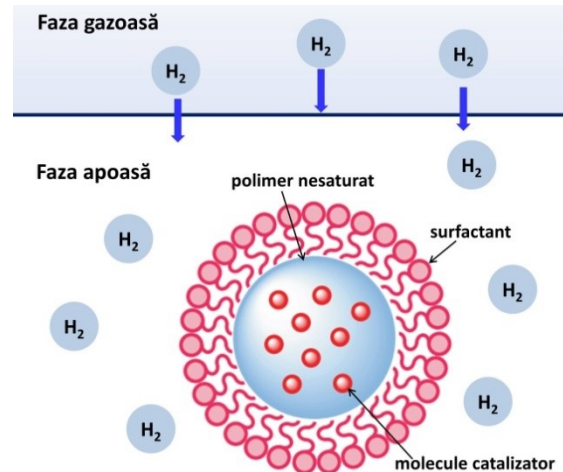


2. Reacții de adiție

Reacții de hidrogenare

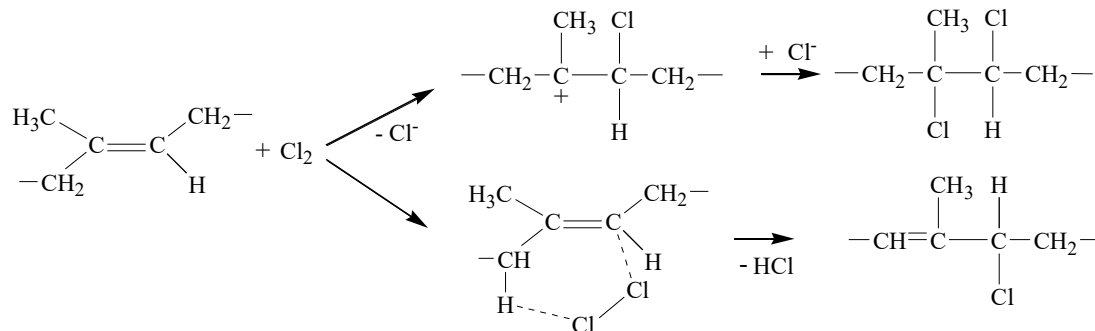


Hidrogenarea latex este o tehnică „verde” care utilizează mai puțină energie și substanțe mai puțin dăunătoare pentru mediu. Tehnica va fi și mai potrivită dacă produsul final se dorește a fi sub formă de latex, cum ar fi de exemplu produsele peliculogene. Prin această tehnică se obțin cauciucuri de înaltă performanță, care își păstrează calitățile elastice în medii solicitante din punct de vedere chimic, dar care sunt totodată mai rezistente la degradarea oxidativă și termică în comparație cu polimerul de plecare.



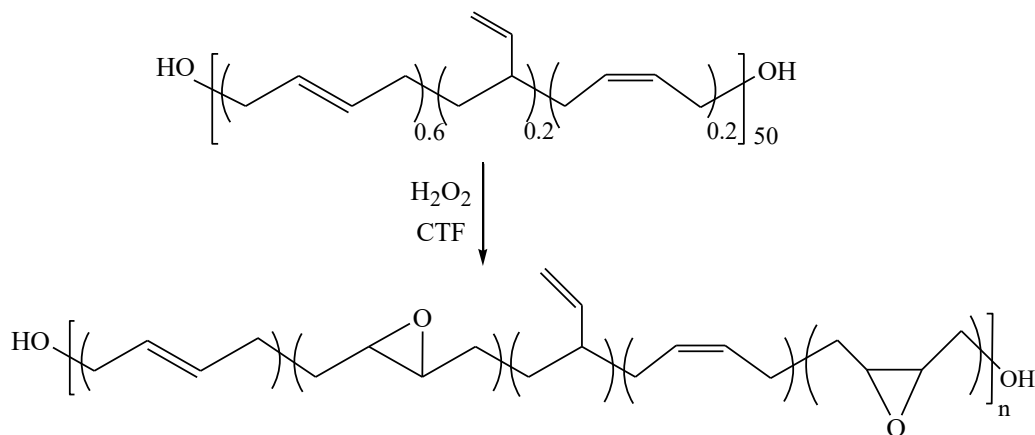
2. Reacții de aditie

Halogenarea polidienelor



Polidienele clorurate sunt utilizate în fabricarea peliculogenilor folosiți cu precădere în industria navală. Gradul de clorurare depinde de condițiile de reacție. De obicei clorurarea polidienelor se realizează prin reacția clorului gazos sau a acidului clorhidric, într-un solvent organic (benzen, cloroform, 1,2-dicloroetan) sau amestecuri de solvenți. Polibutadiena și copolimerii butadienei precipită în timpul clorurării dacă reacția se desfășoară în CCl_4 .

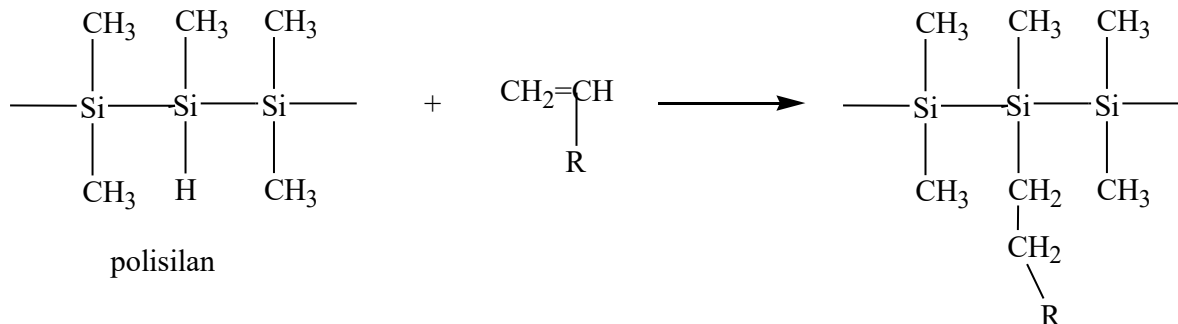
Reacții de epoxidare



Derivații epoxidici EHTPB sunt utilizați la producerea materialelor de etanșare flexibile și rezistente la impact, adezivilor și acoperirilor electronice

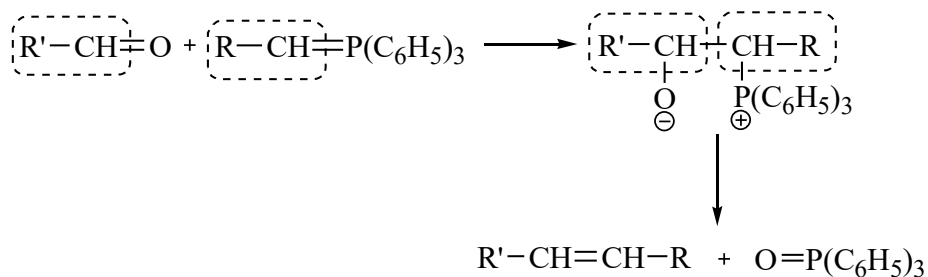
2. Reacții de aditie

Hidrosililarea



În industria modernă marea majoritate a sistemelor cu legături carbon-siliciu având diferite arhitecturi- liniară, ramificată (polimeri pieptene), dendritică se obține prin reacție de hidrosililare. Hidrosililarea presupune aditia unei legături siliciu-hidrogen, de exemplu dintr-un polisilan sau polisiloxan, la o legătură nesaturată carbon-carbon sau carbon-heteroatom, cu formarea unei noi legături carbon-siliciu.

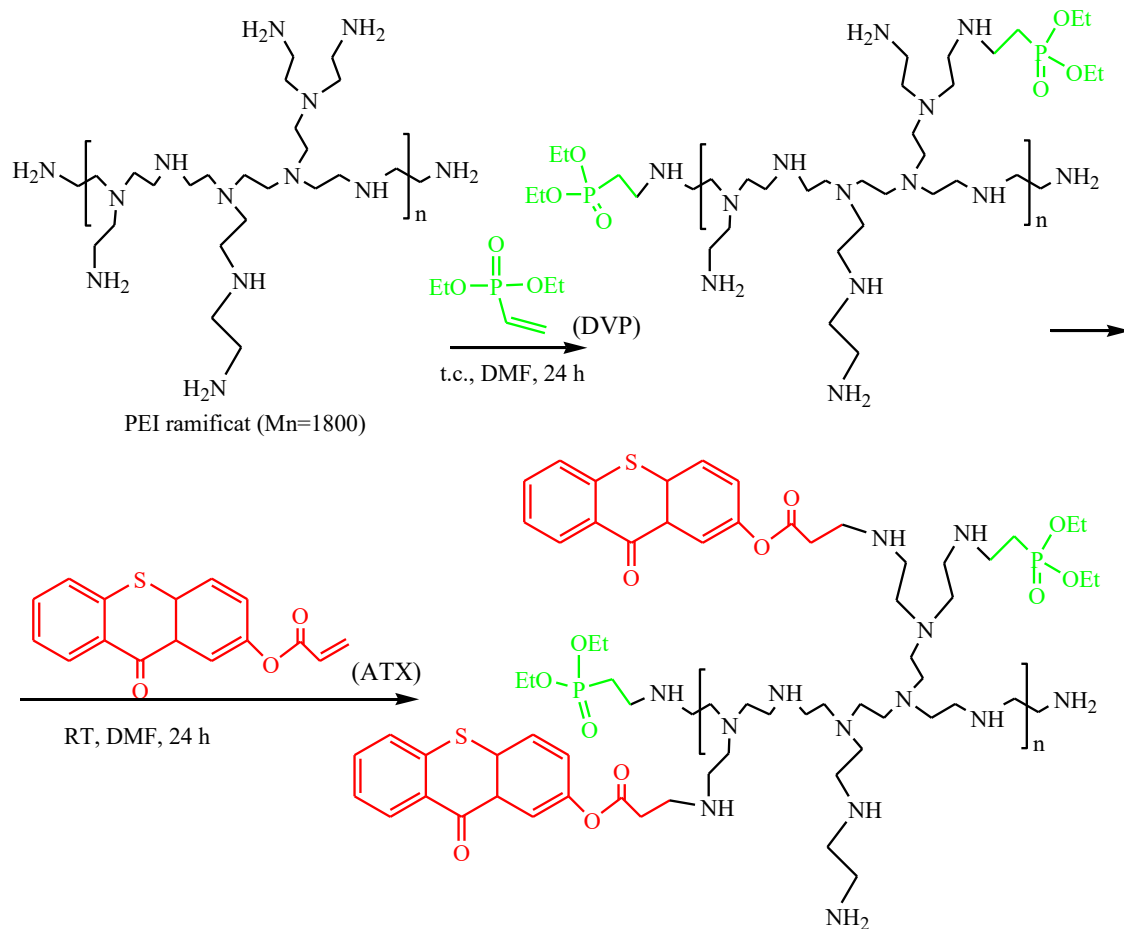
Reacția Wittig



Polimerii participă la reacția Wittig dacă au în structura lor grupe funcționale de tip carbonil sau dacă prezintă grupe de halogen care să le permită convertirea în sare de fosfoniu (în acest caz ei vor fi reactivii Wittig propriu-ziși).

2. Reacții de adiție

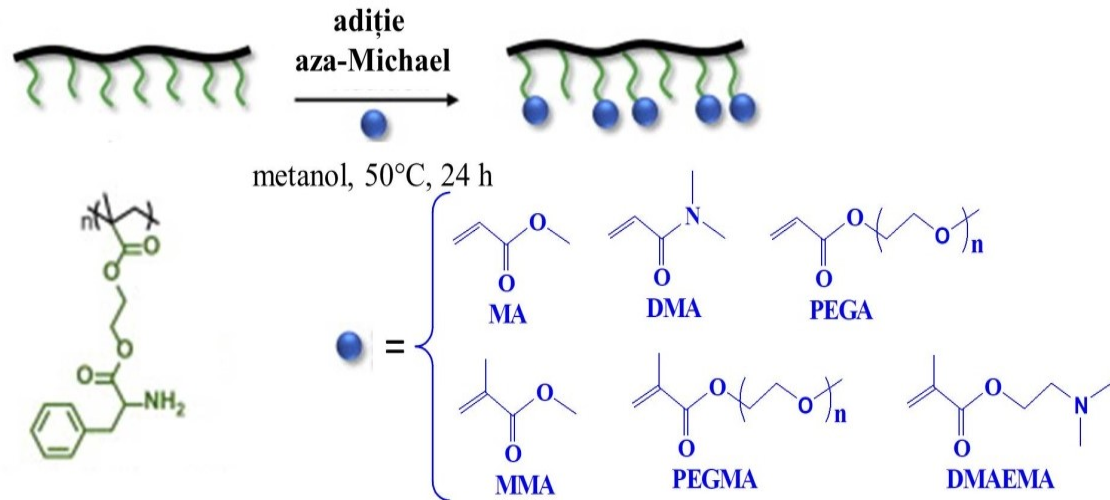
Adiții Michael



Reacția de tip aza- Michael presupune adiția unei amine primare sau secundare (donor Michael) la o legătură vinilică activată (acceptor Michael), cu formarea unei noi legături C-N.

2. Reacții de adăuție

Adăuții Michael

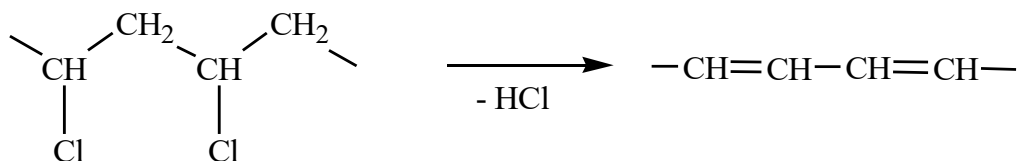


Eficiența reacției variază în funcție de acceptorul Michael folosit în ordinea: acrilat > acrilamidă > metacrilat.

Deoarece reacțiile aza-Michael sunt controlate și pot fi realizate în condiții blânde, se reduce substanțial probabilitatea ca polimerul să se degradeze.

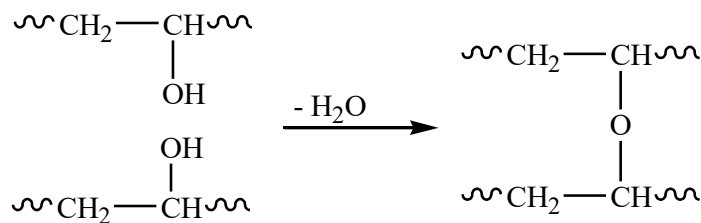
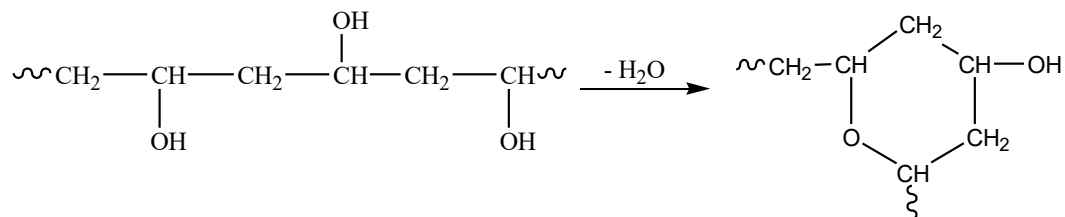
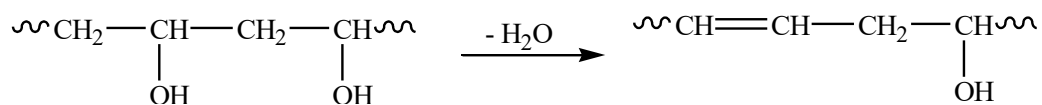
3. Reacții de eliminare

Dehidroclorurarea poli(clorurii de vinil)



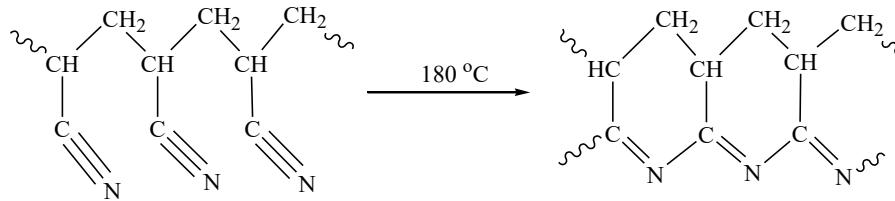
Poli(clorura de vinil), prin încălzire la 200-250 °C, poate suferi o reacție de eliminare a HCl, conform unui mecanism radicalic de tip fermoar.

Deshidratarea poli(alcoolului vinilic)

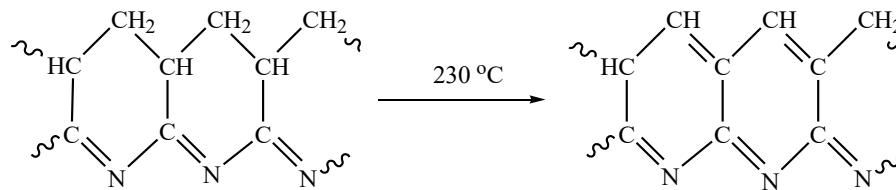


4. Reacții de ciclizare

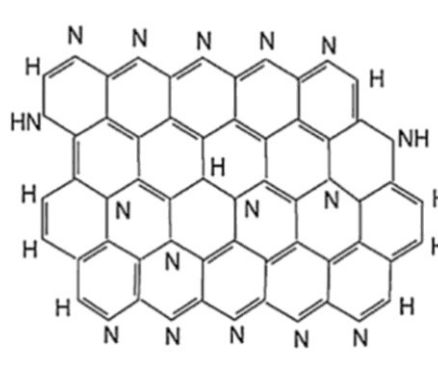
Ciclizarea termică a poli(acrilonitrilului)



Polimerul este supus ulterior unor procese de termo-oxidare la temperaturi de 230°C:

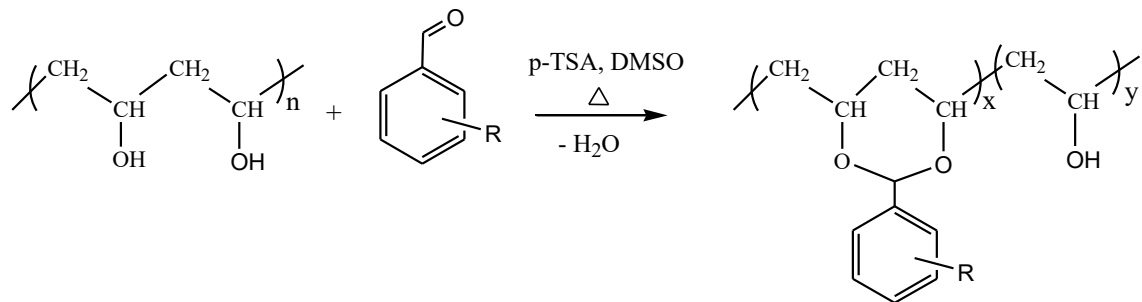


Prin creșterea treptată a temperaturii are loc o eliminare progresivă a hidrogenului și azotului din sistem, rezultând în final o structură de tip grafit, cu 92 - 100% carbon:



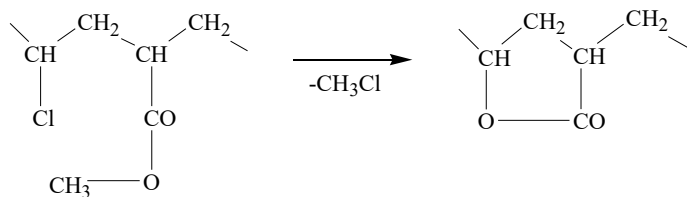
4. Reacții de ciclizare

Acetalizarea poli(alcoolului vinilic)



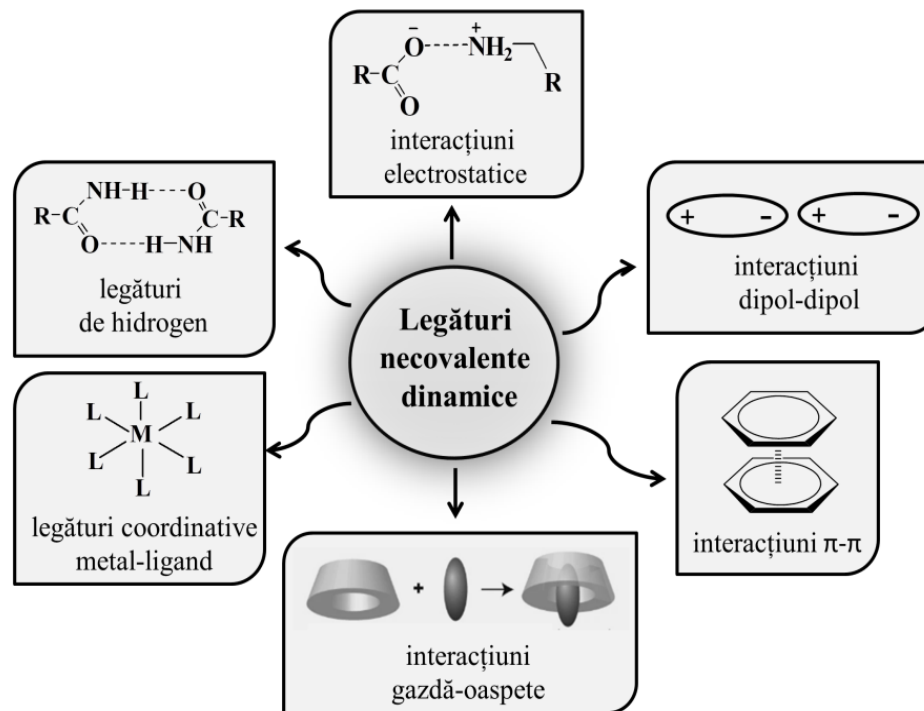
Deoarece formaldehida și butiraldehida au efecte adverse asupra sănătății umane, aldehydele bioaromatice, adică aldehyde extrase/derivate din surse naturale, pot fi alternative ecologice și sustenabile la aldehydele sintetice .

Lactonizarea



5. Reacții de izomerizare

Echilibre de interschimb



Legătură dinamică reprezintă orice tip de legătură care în condiții de echilibru se rupe și se reformează în mod reversibil și selectiv. Termenul de legătură dinamică se poate utiliza pentru interacțiuni necovalente supramoleculare și *legături covalente dinamice*.

5. Reacții de izomerizare

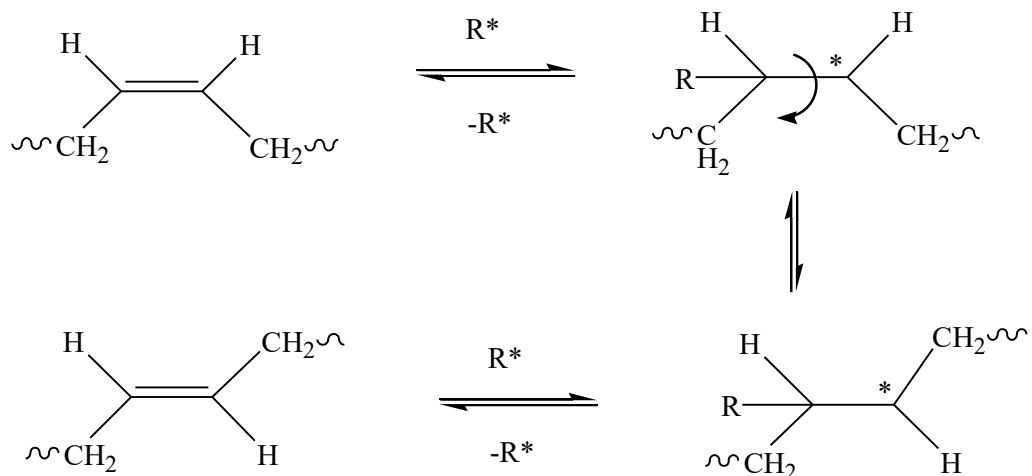
Echilibre de interschimb

Tip de reacție	Ecuția reacției	Condiții de reacție
Interschimb legături duble	$\begin{array}{c} R_1 \\ \\ N \\ // \\ R_2 \end{array} + \begin{array}{c} R_3 \\ \\ N \\ // \\ R_4 \end{array} \rightleftharpoons \begin{array}{c} R_1 \\ \\ N \\ // \\ R_4 \end{array} + \begin{array}{c} R_3 \\ \\ N \\ // \\ R_2 \end{array}$	solvenți organici cu polaritate scăzută (CHCl ₃ , CH ₂ Cl ₂)/catalizator metal de tranziție
Interschimb disulfide	$\begin{array}{c} R_1-S \\ \\ R_2-S \end{array} + \begin{array}{c} S-R_3 \\ \\ S-R_4 \end{array} \rightleftharpoons \begin{array}{c} R_1-S-S-R_3 \\ \\ R_2-S-S-R_4 \end{array}$	temperatura camerei sau temperaturi moderate
Interschimb esteri boronici	$\begin{array}{c} O \\ // \\ R_1-B \\ \\ BH \\ \\ R_2 \\ \\ R_3 \end{array} + \begin{array}{c} HO \\ \\ R_4 \\ \\ HO \\ \\ R_5 \end{array} \rightleftharpoons \begin{array}{c} O \\ // \\ R_1-B \\ \\ BH \\ \\ R_4 \\ \\ R_5 \end{array} + \begin{array}{c} HO \\ \\ R_2 \\ \\ HO \\ \\ R_3 \end{array}$	temperatura camerei
Tiol-tioester	$R-C(=O)-S-CH_2-CH_2-COOH + HS-CH_2-CH_2-N^+(Me)_3 \rightleftharpoons R-C(=O)-S-CH_2-CH_2-N^+(Me)_3 + HS-CH_2-CH_2-COOH$ <p>R= Me, Et, nPr, NBu, NPe</p>	mediu neutru (de ex. faza apoasă)
Trans-esterificare	$R_1-C(=O)-O-R_2 + R_3-OH \rightleftharpoons R_1-C(=O)-O-R_3 + R_2-OH$ <p>sau</p> $R_1-C(=O)-O-R_2 + R_3-C(=O)-O-R_4 \rightleftharpoons R_1-C(=O)-O-R_4 + R_3-C(=O)-O-R_2$	cataliză acidă
Interschimb siloxani	$\begin{array}{c} R_1 \\ \\ R_2-Si-O-Si-R_5 \\ \quad \\ R_3 \quad R_4 \\ \quad \\ R_6 \quad R_6 \end{array} + \begin{array}{c} R_7 \\ \\ R_8-Si-O-Si-R_{11} \\ \quad \\ R_9 \quad R_{10} \\ \quad \\ R_{12} \quad R_{12} \end{array} \rightleftharpoons \begin{array}{c} R_1 \\ \\ R_2-Si-O-Si-R_{11} \\ \quad \\ R_3 \quad R_{10} \\ \quad \\ R_6 \quad R_6 \end{array} + \begin{array}{c} R_7 \\ \\ R_8-Si-O-Si-R_5 \\ \quad \\ R_9 \quad R_4 \\ \quad \\ R_{12} \quad R_{12} \end{array}$	cataliză acidă sau bazică
Reacția de metateză a diselenidelor	$R_1-Se-Se-R_1 + R_2-Se-Se-R_2 \xrightarrow{Vis} 2 R_1-Se-Se-R_2$	lumină vizibilă

Legături covalente dinamice în reacții de interschimb.

5. Reacții de izomerizare

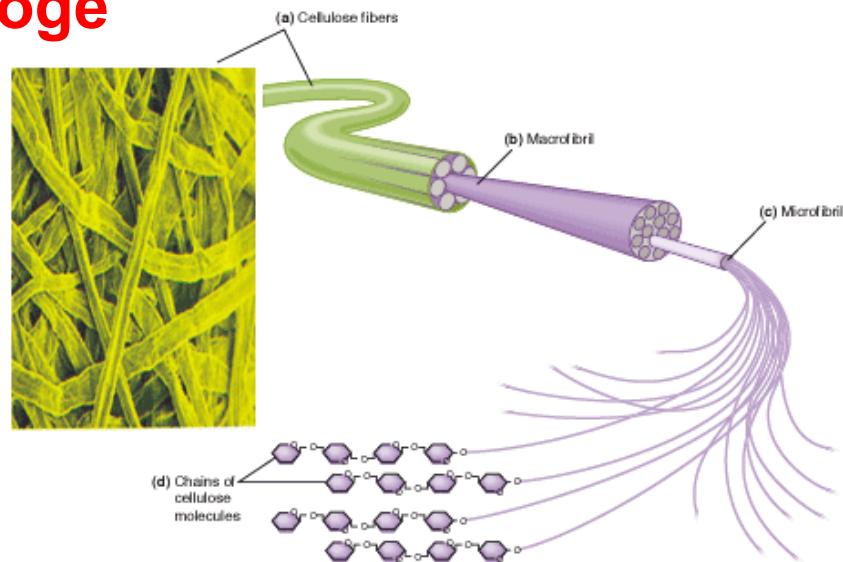
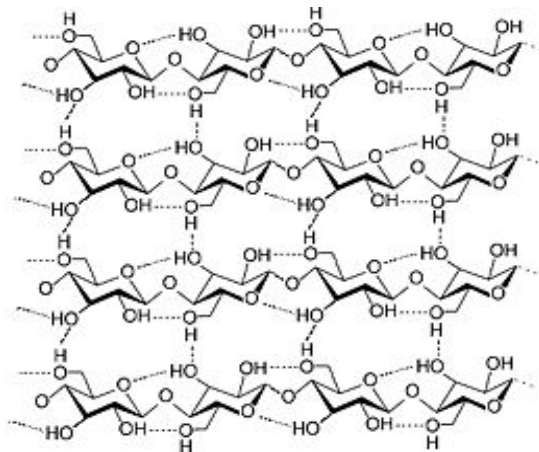
Izomerizări configuraționale



Reacțiile de izomerizare configurațională sunt extrem de rare și practic nu sunt utile la scara industrială (energie de activare mare), reacția fiind însoțită în marea majoritate a cazurilor de reacții secundare.

Aplicatii-reactii polimer analoge

Derivații de celuloză



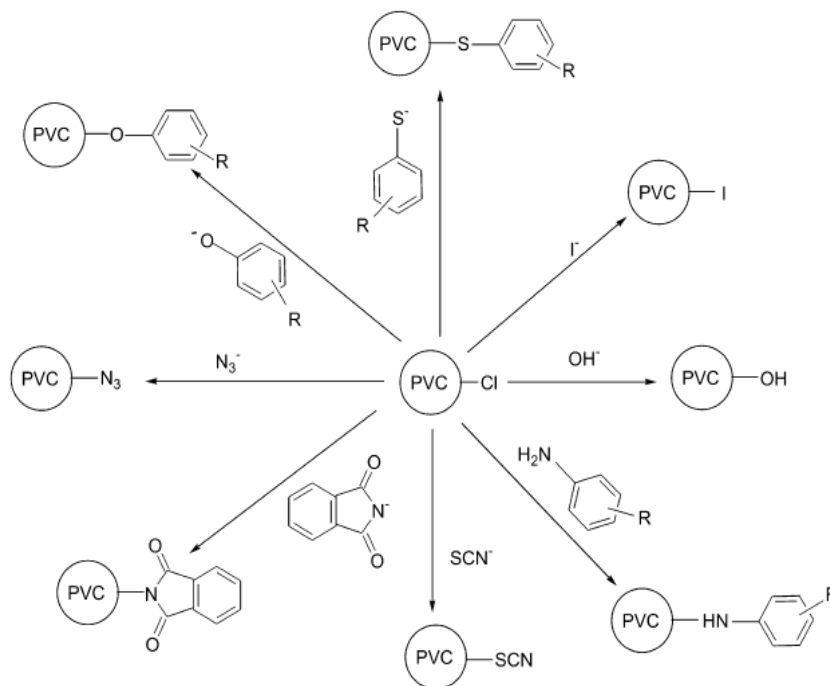
Funcționalizarea celulozei permite obținerea de produse utile precum mătasea artificială, explozibili, lacuri, finisuri, apreturi, adezivi, agenți de îngroșare și stabilizatori în formulările farmaceutice, lubrifianți în soluțiile oftalmice, bandaje și pansamente etc.

Celuloza este un produs natural de biosinteză fotochimică, cu cea mai largă răspândire în natură. Catena de celuloză constă din unități de anhidro- β -dextroglucoză legate între ele prin punți 1,4- β -glicozidice.

Transformarea chimică a celulozei poate avea loc atât în sistem omogen, cât și eterogen. Reacțiile realizate în mediu omogen permit un acces mai ușor la grupele reactive, rezultând derivați mai uniformi. Modificarea celulozei poate include reacții de degradare, grefare, reticulare și polimer-analoge. Reacțiile polimer-analoge presupun în principal implicarea grupelor hidroxilice libere din unitățile glicozidice. Deși se anticipează ca celuloza să fie foarte reactivă datorită numărului mare de grupări hidroxil, în realitate multe dintre acestea sunt blocate în interacțiuni de tip legături de hidrogen. Aceste legături de hidrogen vor determina structura cristalină a celulozei (prin împachetarea extrem de strânsă a lanțurilor polimerice), rezistență și impermeabilitate la solvenți, precum și caracterul hidrofил al materialului.

Aplicatii-reactii polimer analoge

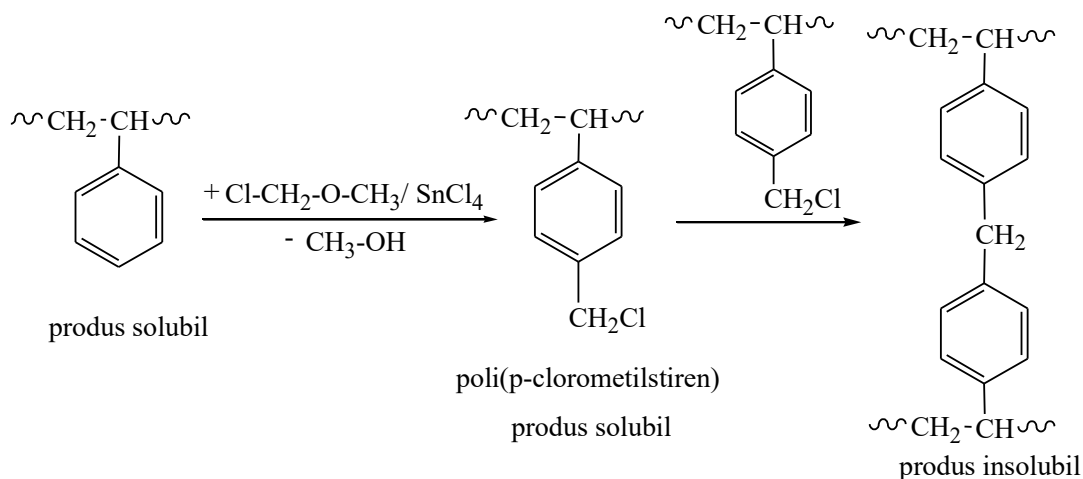
Reacții de modificare a poli(clorurii de vinil)



Modificările efectuate pe PVC urmăresc îmbunătățirea stabilității termice, producerea de materiale pentru aplicații specifice (membrane pentru electrozi selectivi de ioni, senzori cu membrană, dispozitive biomedicale), dar și pregătirea materialului în vederea reciclării. Transformările chimice ale poli(clorurii de vinil), ce au toate la bază un proces de declorurare, sunt după caz reacții de substituție, eliminare, grefare, reticulare și degradare

Aplicatii-reactii polimer analoge

Reacții de modificare a polistirenului

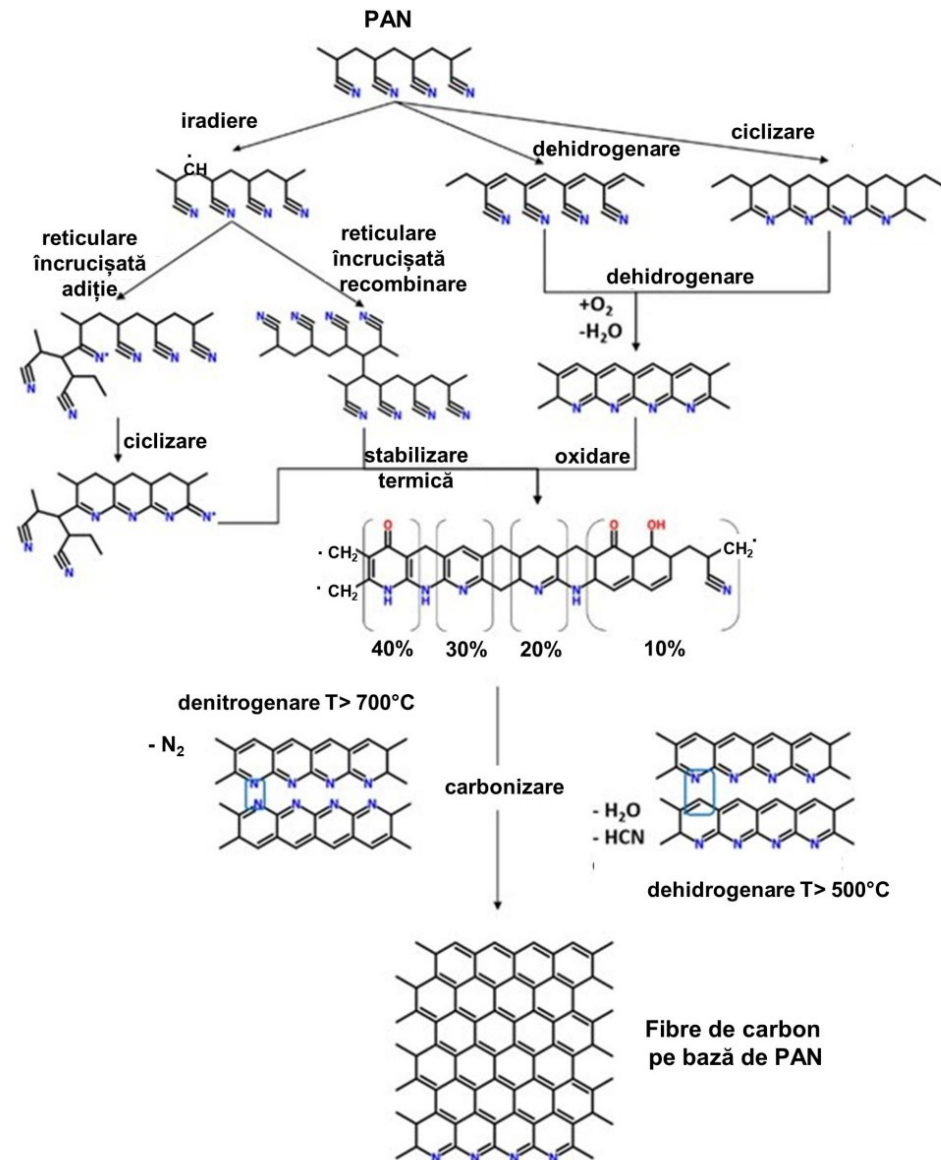


Clorometilarea polistirenului presupune reacția polimerului cu monocloro-dimetil-eter în prezența unui acid Lewis (SnCl_4) (reacție de tip Friedel-Crafts). Deși grupele clorometil $-\text{CH}_2\text{Cl}$ vor fi introduse majoritar în poziția para a ciclului aromatic, acestea se pot regăsi și în poziția orto.

În timpul clorometilării se pot forma și produși de reticulare, reacția de alchilare desfășurându-se între două lanțuri macromoleculare, cu formarea de punți metilenice. Solubilitate produsului scade. Reacția secundară de reticulare este favorizată de excesul de monocloro-dimetil-eter. Clorura de zinc anhidră reduce probabilitatea de formare a punților metilenice.

Aplicatii-reactii polimer analoge

Fibrele de carbon



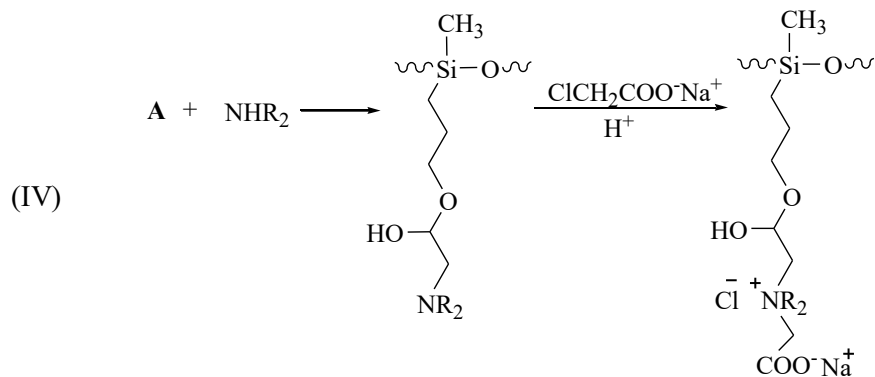
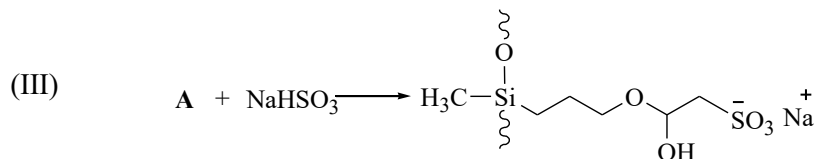
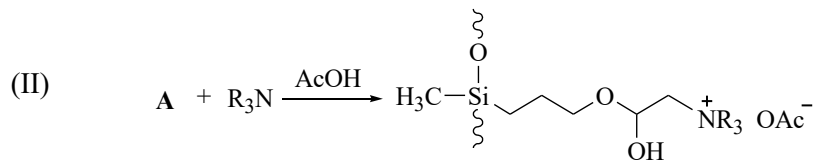
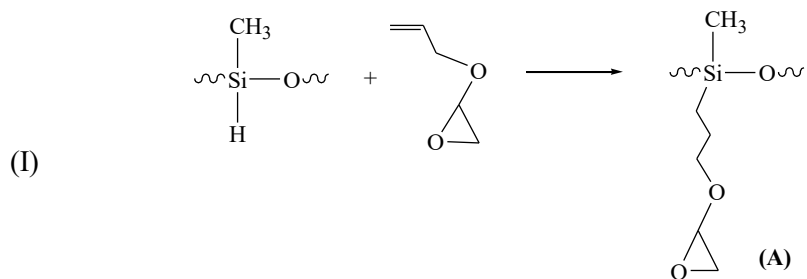
Formarea fibrelor de carbon din poli(acrilonitril) este un proces termic complex și multistadial (Schema 41). Polimerul precursor este transformat într-o fibră cu un conținut ridicat de carbon (92 - 100%), caracterizată prin proprietăți mecanice superioare și stabilitate termică. Tratamentul termic începe cu stabilizarea oxidativă, urmată de procesul de carbonizare. În etapa de stabilizare oxidativă, în aer, au loc diferite procese, precum ciclizarea, dehidrogenarea, oxidarea și reticularea, care duc la formarea unei structuri aromatice cu arhitectură de tip scară. Stabilizarea oxidativă previne topirea sau fuzionarea fibrelor și crește conținutul de carbon elementar. Procesul de stabilizare se efectuează într-un mod controlat.

Carbonizarea, a doua etapă a tratamentului termic, se realizează de obicei în atmosferă de azot sau argon, în intervalul de temperatură 500- 1200 °C. În funcție de temperatura la care se efectuează tratamentul, nanofibra de carbon va avea diferite proprietăți chimice și morfologice.

În timpul tratamentului termic se modifică dimensiunea și culoarea fibrelor. La 280 °C fibrele au o culoare brun închisă, iar după carbonizare culoarea fibrelor se schimbă în negru închis

Aplicatii-reactii polimer analoge

Polisiloxanii



Polisiloxanii sunt inerti chimic, dar pot fi transformați prin reacții polimer-analoge succesive în vederea utilizării în aplicații speciale. Aceste transformări exploatează proprietățile specifice ale polimerului și ale grupelor introduse în structura lor prin funcționalizare. Astfel, o metodă frecvent utilizată de funcționalizare a polisiloxanilor, care au atomi de hidrogen în catena principală, este modificarea chimică cu alil-(oxiran-2-il)-eter. Prin funcționalizarea ulterioară cu amine sau sulfat acid de sodiu se obțin polisiloxani cu grupe laterale ionice, utilizați în produse de tip balsam pentru păr și materiale textile

I. Concluzii-reactii polimer analoge

- alternativele de funcționare a polimerilor reprezintă un domeniu esențial în dezvoltarea materialelor moderne. Fiecare metodă de funcționare oferă avantaje specifice, dar și provocări, ceea ce subliniază importanța alegerii corecte a tehnicii în funcție de cerințele aplicației finale.
- multe dintre reacțiile de funcționare, în special transformările polimer-analoge, sunt utilizate la nivel industrial pentru obținerea unei game variate de produse polimerice, comercializate pe scară largă, care îndeplinesc cerințe specifice în diverse aplicații. Redirecționarea reacțiilor chimice din cadrul chimiei organice către chimia polimerilor deschide noi orizonturi în proiectarea și utilizarea materialelor polimerice în domenii tehnologice avansate.
- tehnicile de funcționare, prin integrarea post-polimerizare a unor grupe chimice specifice în structura polimerilor, permit optimizarea caracteristicilor și ajustarea precisă a proprietăților polimerilor. Reacțiile din chimia organică au fost reproduse și adaptate pentru utilizarea în domeniul chimiei polimerilor în scopul generării de noi oportunități pentru proiectarea și utilizarea materialelor polimerice în tehnologii avansate sau furnizării de soluții personalizate care să răspundă provocărilor globale actuale. Tehnicile de funcționare explorează și dezvoltă metode avansate de sinteză a polimerilor cu grad înalt de precizie.
- Inovațiile în domeniul polimerilor pot contribui la reducerea impactului negativ al acestora asupra mediului prin dezvoltarea de materiale biodegradabile sau reciclabile, esențiale într-o lume în care sustenabilitatea este o preocupare centrală.
- Extinderea cercetărilor în chimia polimerilor este necesară prin potențialul de a transforma radical industria polimerilor și societatea.

I. Concluzii-reactii polimer analoge

- alternativele de funcționare a polimerilor reprezintă un domeniu esențial în dezvoltarea materialelor moderne. Fiecare metodă de funcționare oferă avantaje specifice, dar și provocări, ceea ce subliniază importanța alegerii corecte a tehnicii în funcție de cerințele aplicației finale.
- multe dintre reacțiile de funcționare, în special transformările polimer-analoge, sunt utilizate la nivel industrial pentru obținerea unei game variate de produse polimerice, comercializate pe scară largă, care îndeplinesc cerințe specifice în diverse aplicații. Redirecționarea reacțiilor chimice din cadrul chimiei organice către chimia polimerilor deschide noi orizonturi în proiectarea și utilizarea materialelor polimerice în domenii tehnologice avansate.
- tehnicile de funcționare, prin integrarea post-polimerizare a unor grupe chimice specifice în structura polimerilor, permit optimizarea caracteristicilor și ajustarea precisă a proprietăților polimerilor. Reacțiile din chimia organică au fost reproduse și adaptate pentru utilizarea în domeniul chimiei polimerilor în scopul generării de noi oportunități pentru proiectarea și utilizarea materialelor polimerice în tehnologii avansate sau furnizării de soluții personalizate care să răspundă provocărilor globale actuale. Tehnicile de funcționare explorează și dezvoltă metode avansate de sinteză a polimerilor cu grad înalt de precizie.
- Inovațiile în domeniul polimerilor pot contribui la reducerea impactului negativ al acestora asupra mediului prin dezvoltarea de materiale biodegradabile sau reciclabile, esențiale într-o lume în care sustenabilitatea este o preocupare centrală.
- Extinderea cercetărilor în chimia polimerilor este necesară prin potențialul de a transforma radical industria polimerilor și societatea.

II. GREFAREA ȘI BLOC-COPOLIMERIZAREA

Copolimeri

A-B-A-B-A-B-A-B-A-B

Alternating

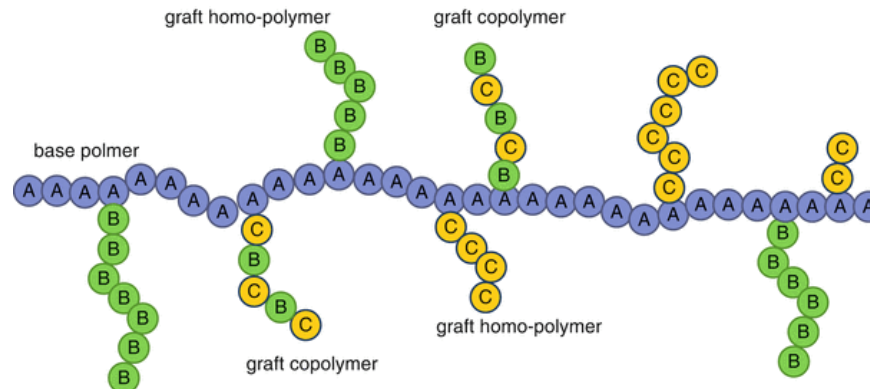
A-A-B-A-B-B-A-A-A-B-B-A

Random

A-A-A-A-B-B-B-B-B-B-B-B-A-A-A-A

Block copolymer

Polimeri grefati



Prin aditia controlată a unui monomer sau a unui oligomer funcționalizat la un lanț polimeric se obțin copolimeri bloc sau copolimeri grefați. Reacțiile de grefare și bloc-copolimerizare se declanșează după ce pe lanțul polimeric se formează un centru activ. Tipul de transformare este dictat de poziția centrului activ astfel: dacă centrul activ se creează de-a lungul lanțului la final se va forma un polimer grefat, iar dacă centrul activ se creează la capăt de lanț atunci se va forma un copolimer bloc. În ambele cazuri masa moleculară a polimerului crește semnificativ.

Copolimerii bloc reunesc caracteristicile segmentelor monomerice componente, rezultând materiale cu atribute unice și versatile. Datorită capacității lor de a forma structuri ordonate, acești polimeri sunt utilizați în diverse aplicații, precum (1) acoperiri hidrofobe/hidrofile (în scopul modificării proprietăților de umectare a suprafețelor sau pentru anti-aderența microorganismelor), (2) membrane nanoporoase pentru separări biomoleculare (proteine, viruși), separări de gaze și purificarea/desalinizarea apei, (3) sisteme cu eliberare controlată a medicamentelor, (4) hidrogeluri, (5) adezivi și materiale de acoperire, (6) componente pentru baterii și celule solare, (7) fibre elastice și materiale rezistente la murdărie și apă, (8) garnituri sau componente rezistente chimic și mecanic ș.a.m.d.

COPOLYMERIZATION

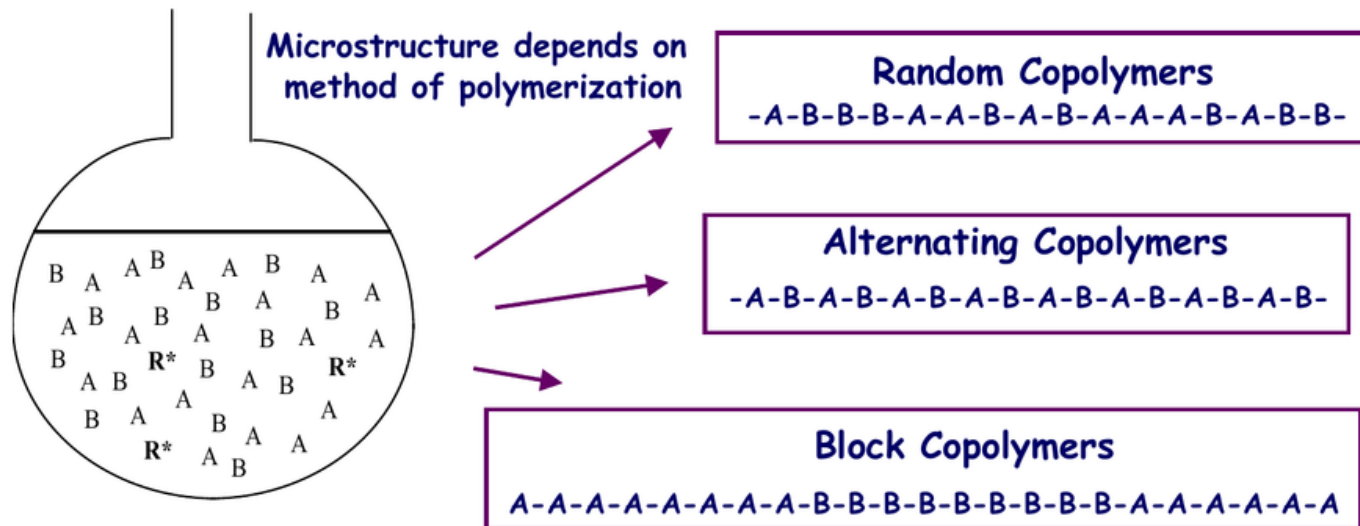
POLYMERIZATION OF TWO OR MORE MONOMERS

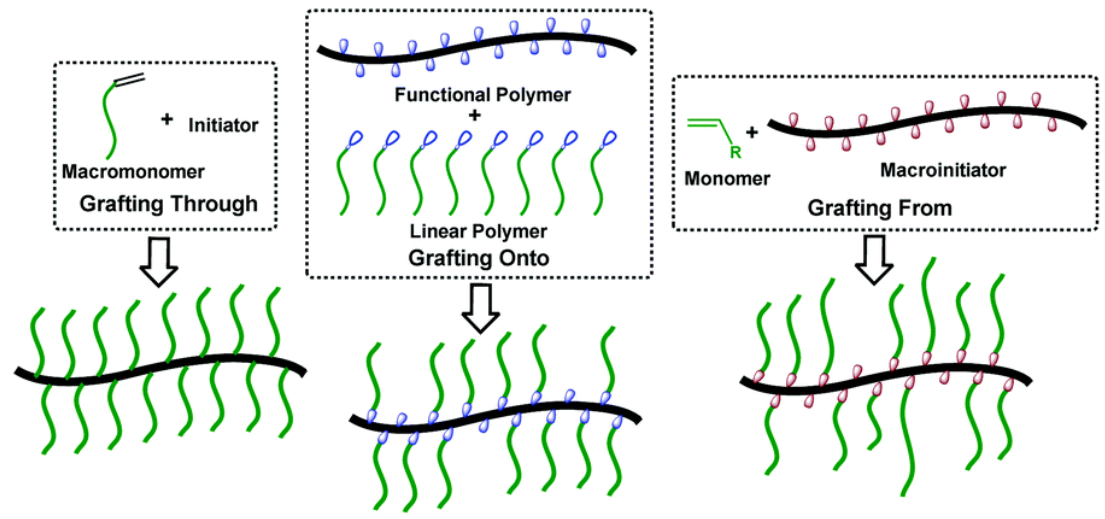
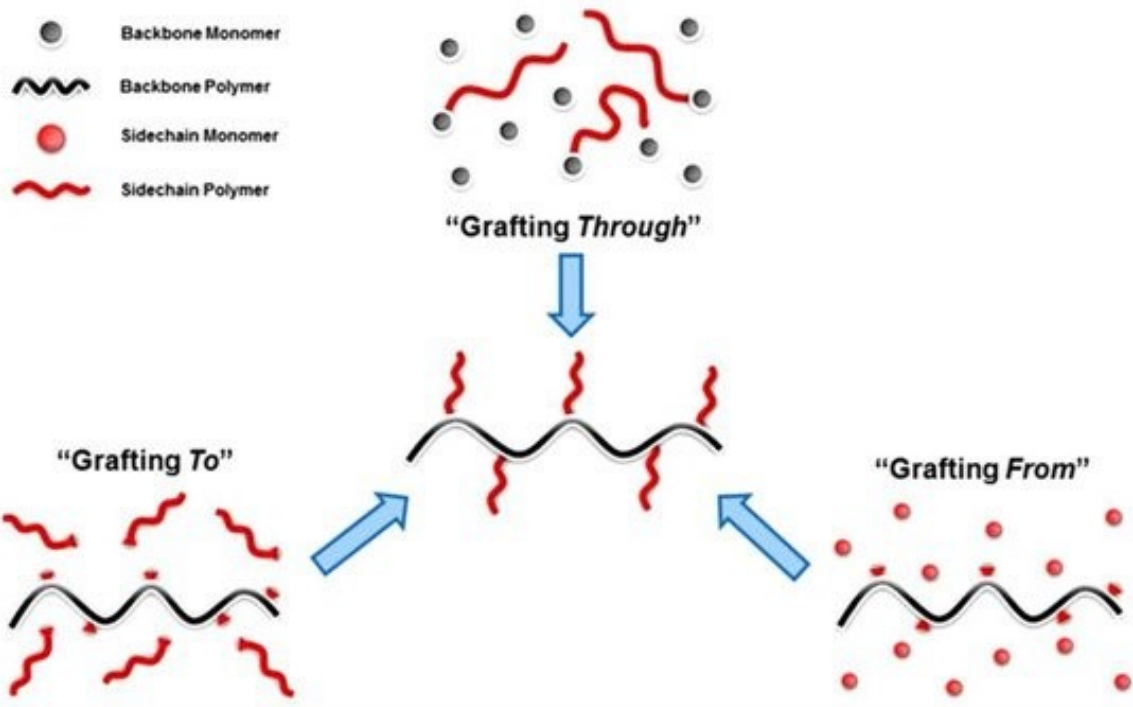
Examples:

Poly(ethylene-co-propylene) (EP)

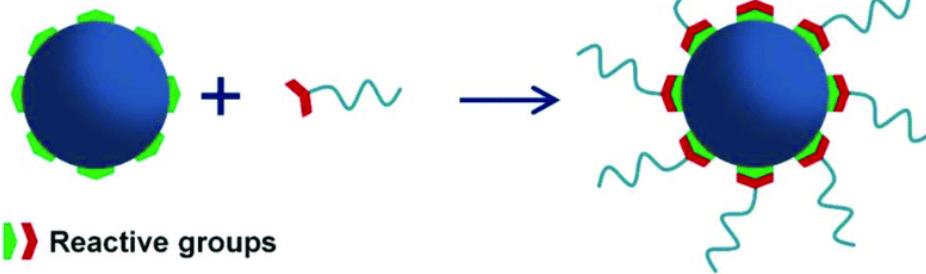
Poly(styrene-co-butadiene) (SBR)

Poly(vinylidene chloride-co-vinyl chloride) (Saran[®])





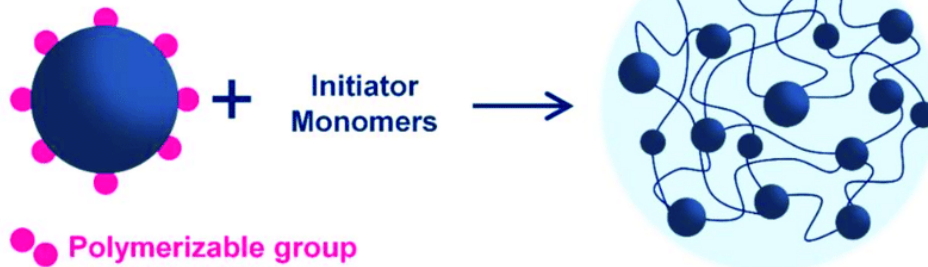
a. "Grafting to"



b. "Grafting from"



c. "Grafting through"



I. GREFAREA ȘI BLOC-COPOLIMERIZAREA GENERATĂ PRIN INTERMEDIUL PROCESELOR RADICALICE OBIȘNUTE

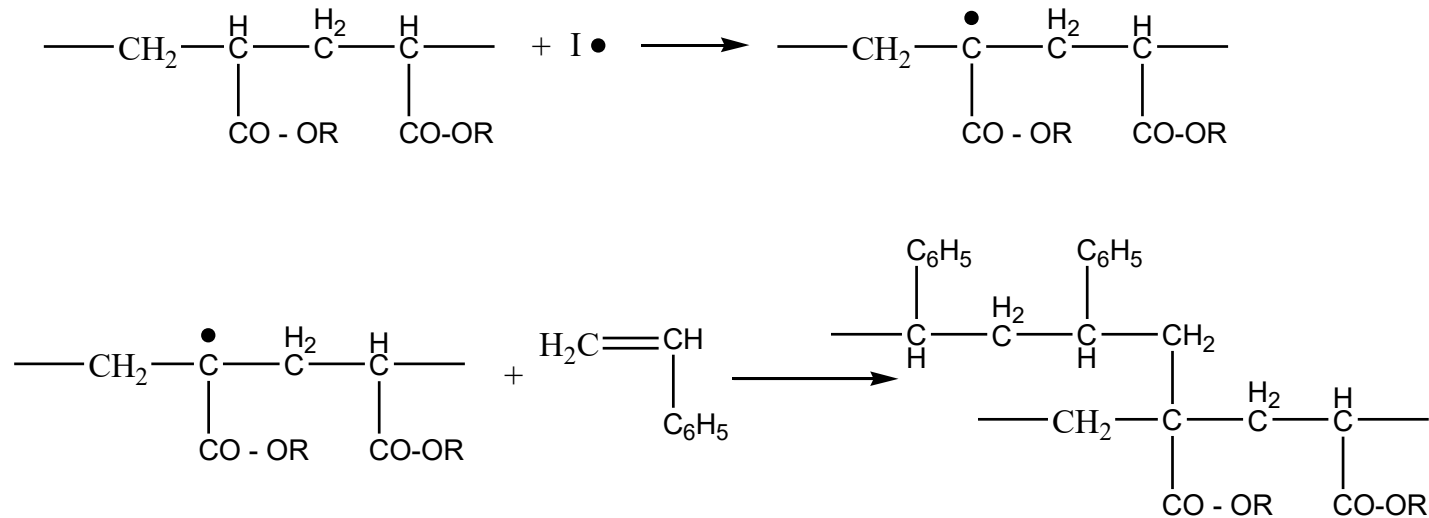
1. Obținerea copolimerilor în sisteme polimer-monomer prin:
 - a) metoda transferului de lanț către polimer
 - b) reacții de grefare și bloc copolimerizare a polimerilor ce conțin în catena laterală grupe labile
 - c) reacții de grefare declanșate cu ajutorul radiațiilor bogate în energie
 - d) grefare mecano-chimica

2. Grefarea și bloc-copolimerizarea prin polimerizare treptiformă

3. Sinteza bloc-copolimerilor obținuți prin utilizarea inițiatorilor multi-funcționali

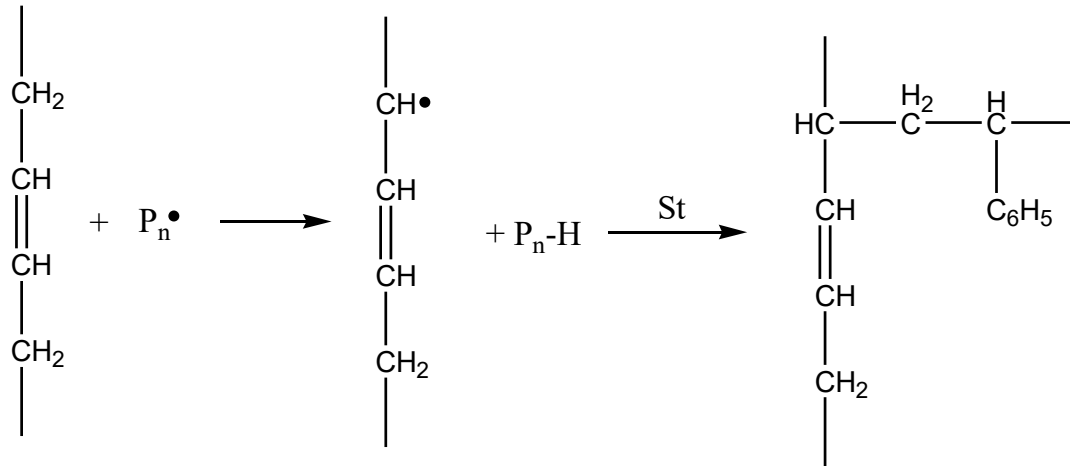
I.1. Obținerea copolimerilor în sisteme polimer-monomer

a. Reacții de grefare și bloc copolimerizare prin transfer de lanț către polimer



poli(acrilat-g-stiren)

a. Reacții de grefare și bloccopolimerizare prin transfer de lant catre polimer



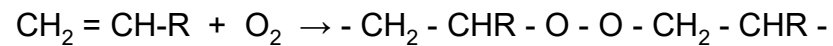
polibutadiena

poli(butadiena-g-stiren)

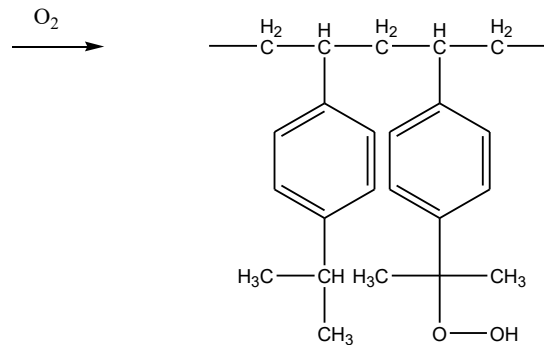
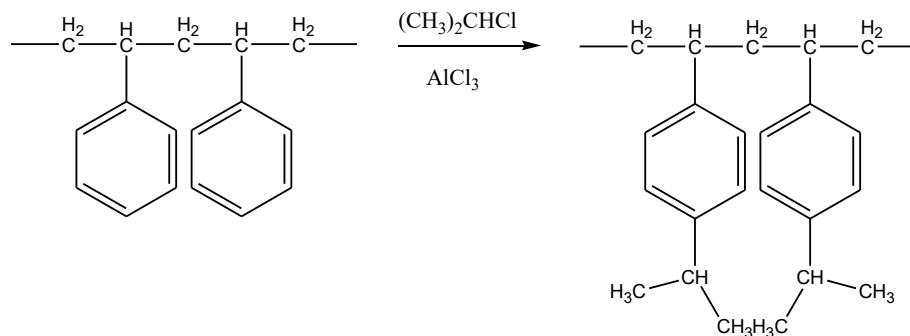
I.1. Obținerea copolimerilor în sisteme polimer-monomer

b. Reacții de grefare și bloc copolimerizare a polimerilor ce conțin în catena laterală grupe labile

1



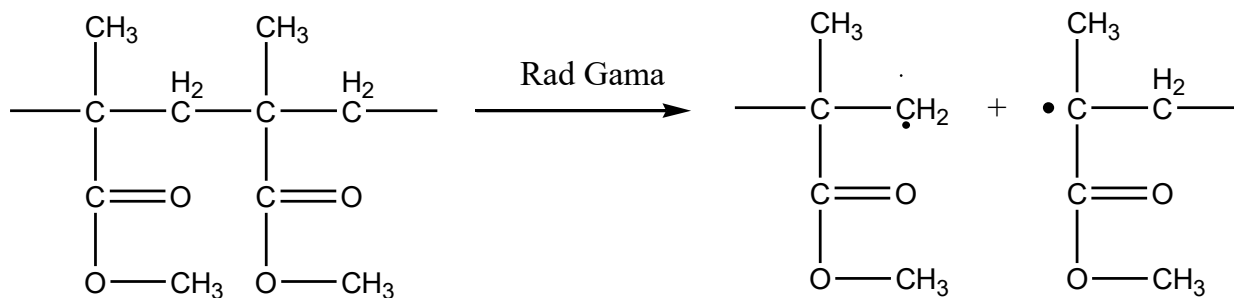
2



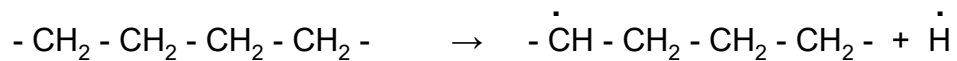
I.1. Obținerea copolimerilor în sisteme polimer-monomer

c. Reacții de grefare declanșate cu ajutorul radiațiilor bogate în energie

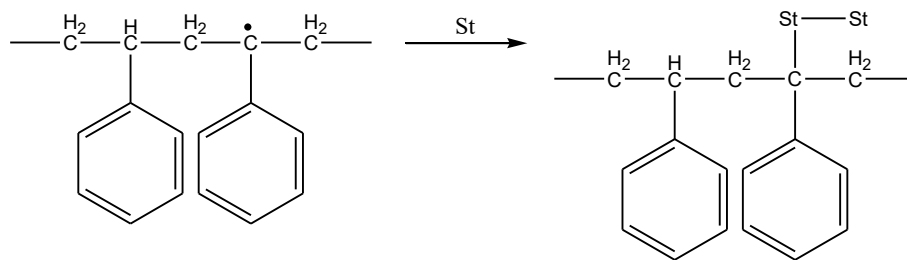
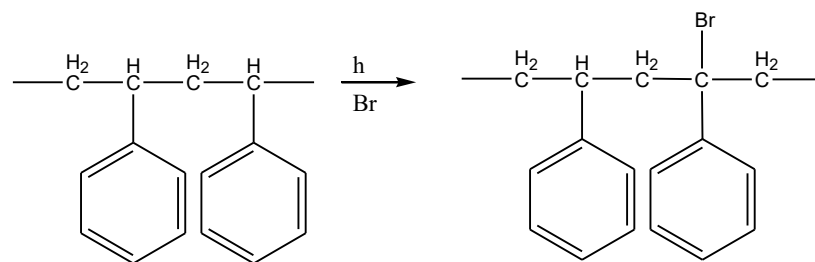
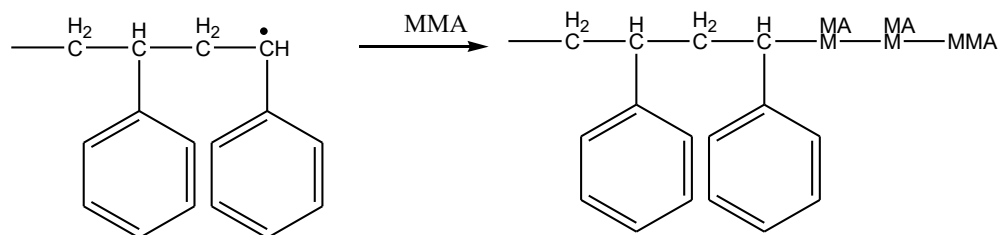
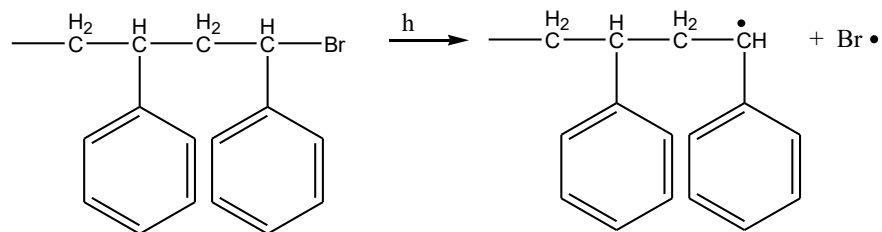
1



2

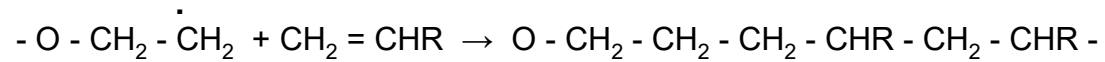
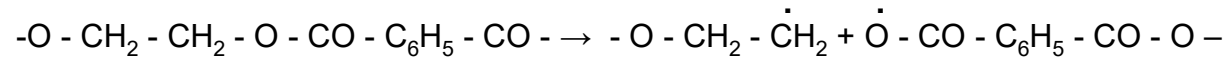


3

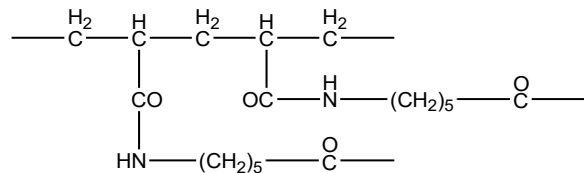
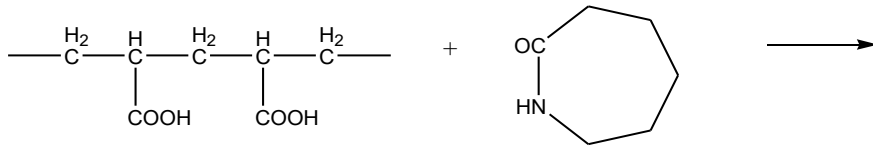
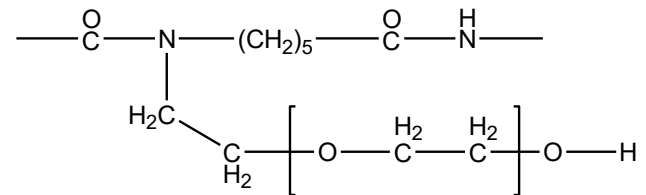
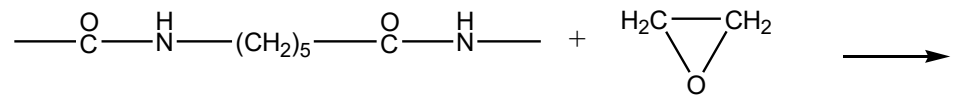
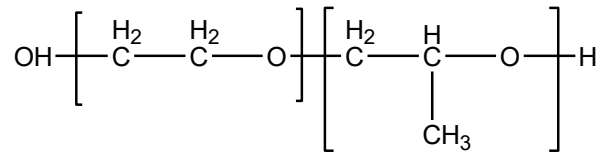
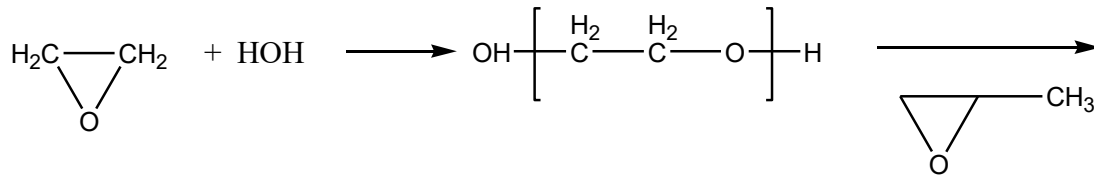


I.1. Obținerea copolimerilor în sisteme polimer-monomer

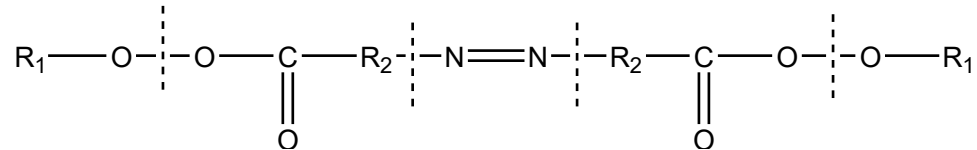
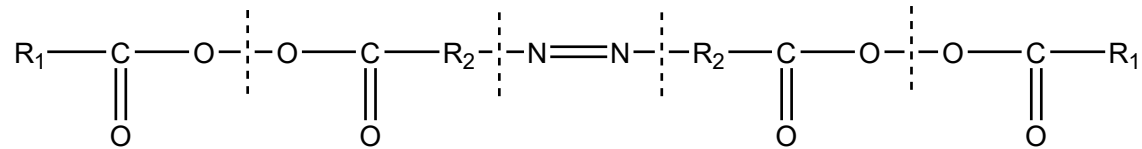
d. Grefarea mecanochimică



I.2. Grefare și bloc-copolimerizare prin polimerizare treptată



I.3. Sinteza bloc-copolimerilor obținuți prin utilizarea inițiatorilor multi-funcționali



II. OBȚINEREA COPOLIMERILOR BLOC ȘI GREFAȚI PRIN UTILIZAREA REACȚIILOR DE POLIMERIZARE RADICALICĂ CONTROLATA

Variante de polimerizare radicalică vie/controlată:

- polimerizarea cu transfer de atom (ATRP)
- polimerizarea cu transfer degenerativ (DT)
- polimerizarea prin recombinație de tip adiție fragmentare (RAFT)
- polimerizarea mediata de oxizi de azot (NMP).

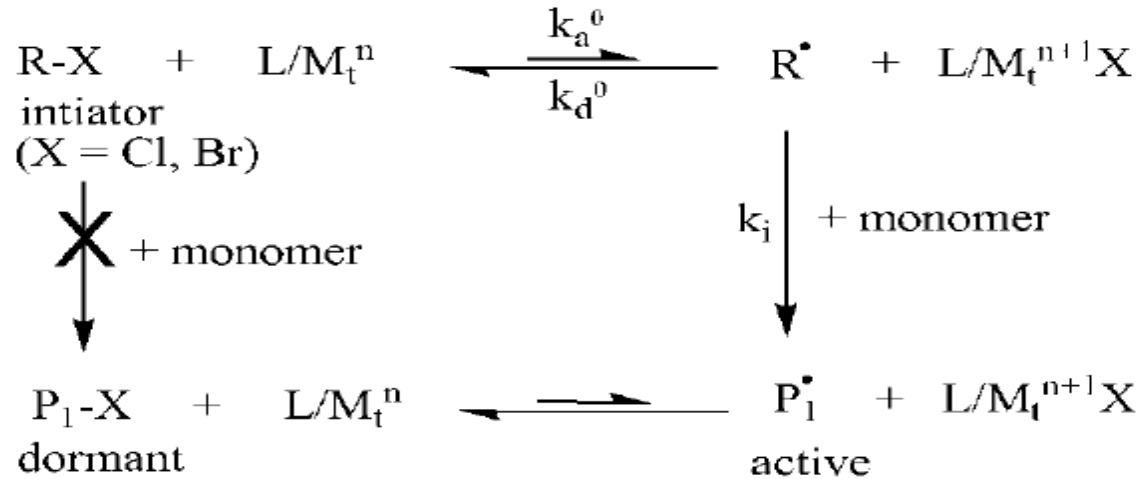
- Virgil Percec de la Universitatea din Pennsylvania

- Krzysztof Matyjaszewski de la Universitatea Carnegie Mellon.

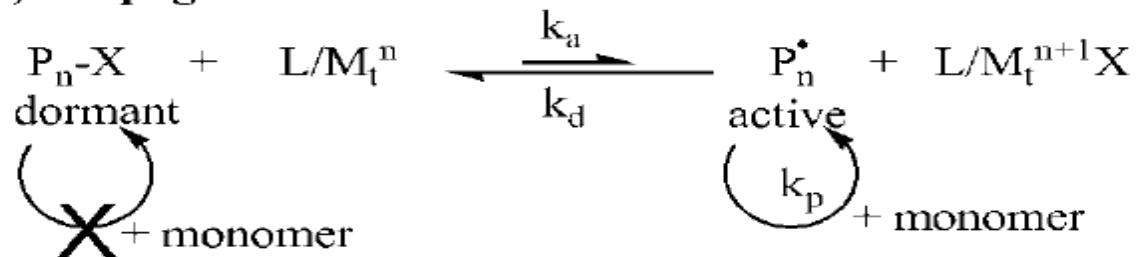
<https://www.cmu.edu/maty/members/Kris.html>

II. Polimerizarea cu transfer de atom (ATRP)

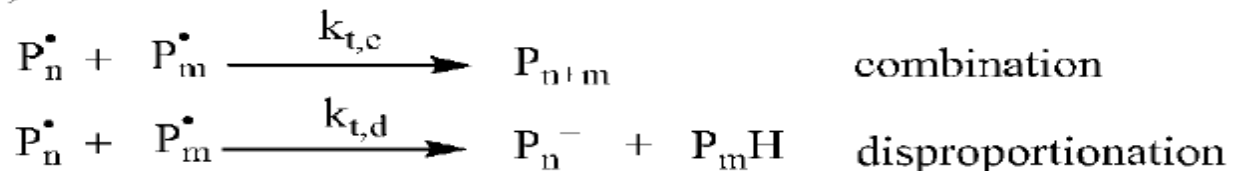
(i) Initiation

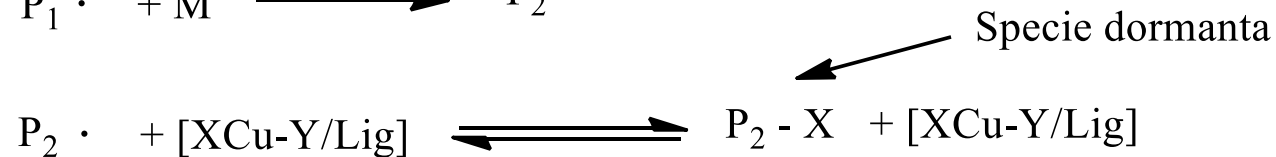
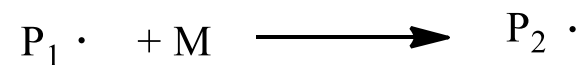
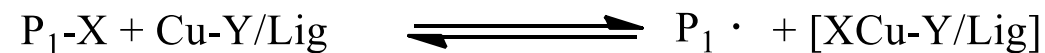
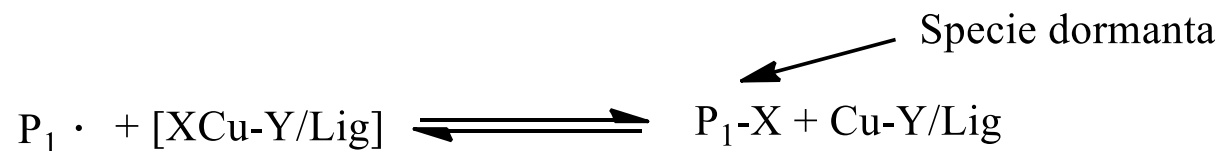
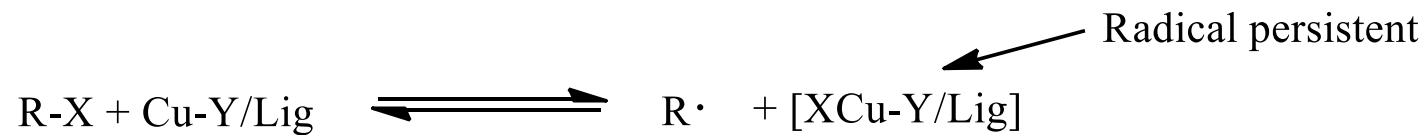


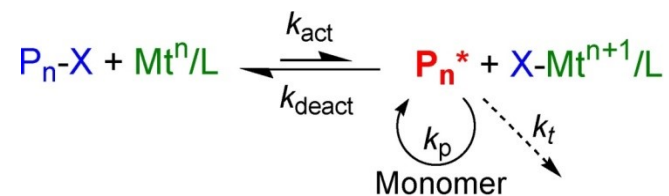
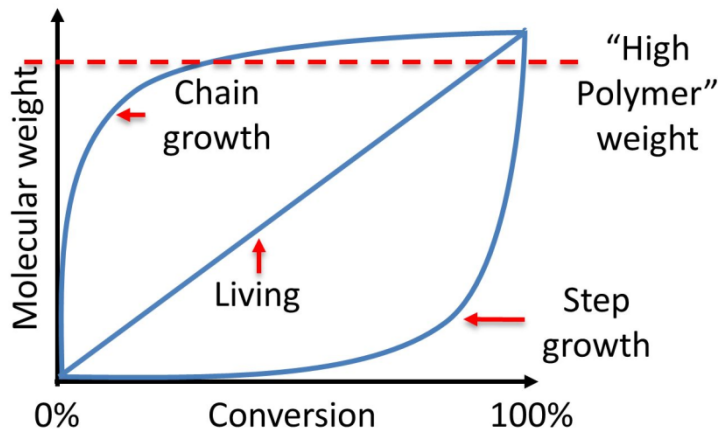
(ii) Propagation



(iii) Termination







Particularități ATRP:

- monomer
- inițiator cu un halogen transferabil
- sistem catalitic (format dintr-o specie a unui metal tranzițional și un ligand corespunzător)
- solventul și temperatura.

Activation rate constants in ATRP:

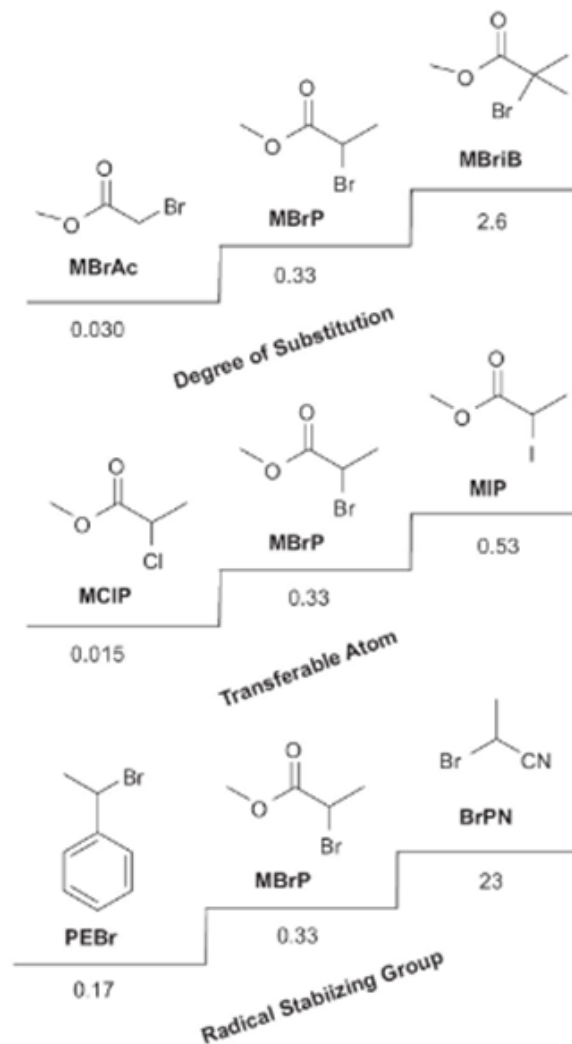
RX activity depends on:

1) degree of initiator substitution
(primary < secondary < tertiary)

2) leaving atom/group
(for methyl 2-halopropionates:
(Cl < Br < I))

3) radical stabilizing groups
(-Ph ≤ -COOR << -CN)

4) Also, medium, T, catalysts, etc...
(14,19,68)



III. REACȚII DE DEGRADARE A POLIMERILOR

Reacțiile de degradare sunt procese ireversibile, care presupun ruperea lanțurilor macromoleculare, cu scăderea gradului de polimerizare, din cauza expunerii la diferiți factori de mediu (fizici, chimici, biologici) și mecanici. Înainte ca materialul polimeric să-și piardă în cele din urmă utilitatea, aceste procese de degradare pot provoca o reducere considerabilă a performanțelor sale, cum ar fi caracteristicile mecanice sau electrice.

Procesul de degradare depinde în mod specific de masa moleculară, morfologia și structura polimerului, de tratamentele chimice, mecanice și de condițiile climaterice la care este supus materialul. Polimerii heterocatenari sunt mai susceptibili de a suferi procese de degradare, în comparație cu polimerii carbocatenari.

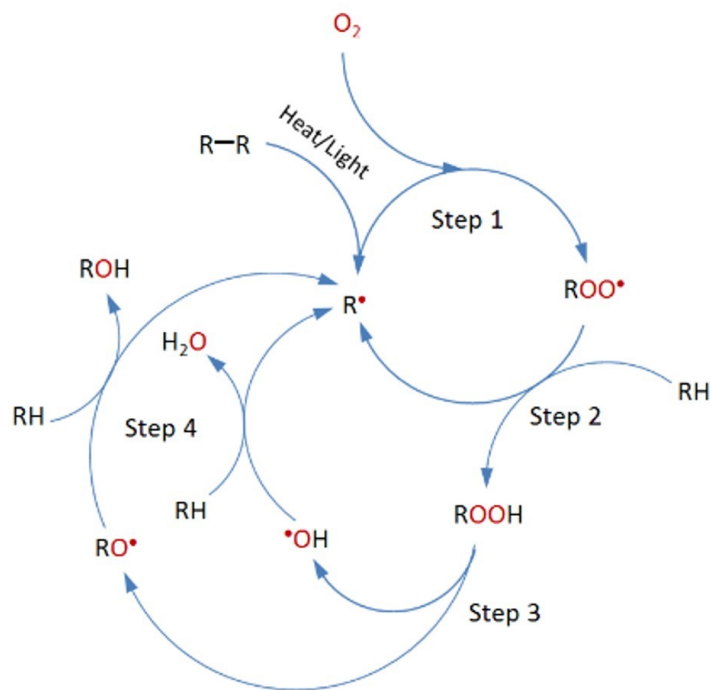


Degraded

Not degraded

Degradarea polimerilor poate avea loc fie printr-un **mecanism aleatoriu**, fie prin **depolimerizarea lanțului**. Cele două procese pot avea loc separat sau simultan. În degradarea aleatorie scindarea lanțului are loc într-o poziție oarecare, provocând formarea de fragmente, care sunt în general de dimensiuni mai mari decât unitățile structurale. Depolimerizarea sau depropagarea este o reacție de tip fermoar care are loc cu eliminarea unităților monomerice de la capetele de lanț polimeric. Există polimeri care pot depolimeriza aproape complet în monomerii lor. Acești polimeri sunt utilizați în aplicații unde reciclarea sau refolosirea monomerilor este avantajoasă.

Diferențierea între două procese de degradare, aleatorie sau cu depolimerizare a lanțului, se poate face prin analiza maselor moleculare a fragmentelor rezultate.



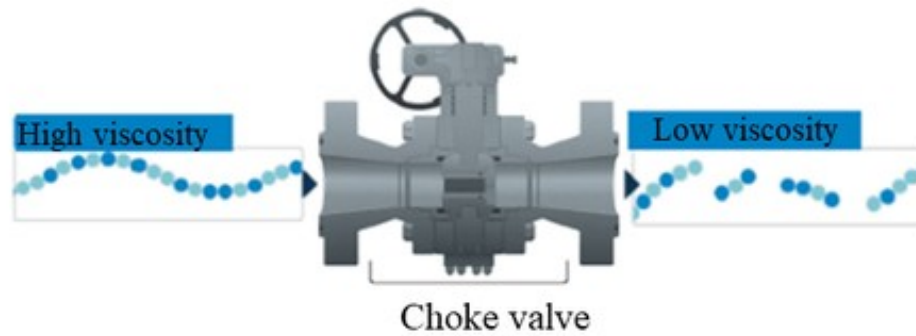
Polimer	% monomer	
	masic	molar
poli(metacrilat de metil)	100	100
poli(α -metilstiren)	100	100
poliizobutilenă	32	78
polistiren	42	65
polibutadienă	14	57
poli(butadienă-co-stiren) (SBR)	12	52
poliizopren	11	44
polietilenă	3	21

Depolimerizarea sau depropagarea este o reacție de tip fermoar care are loc cu eliminarea unităților monomerice de la capetele de lanț polimeric. Există polimeri care pot depolimeriza aproape complet în monomerii lor . Acești polimeri sunt utilizați în aplicații unde reciclarea sau refolosirea monomerilor este avantajoasă.

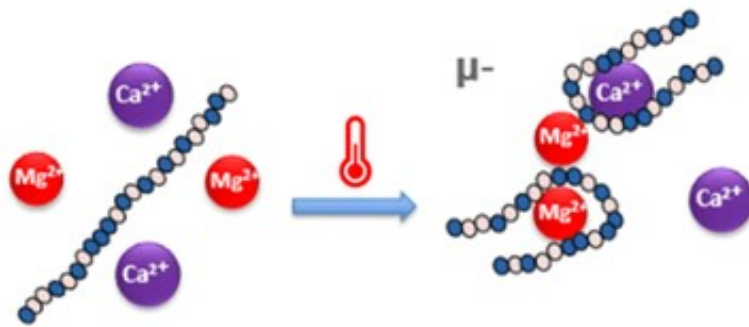
Degradarea afectează performanța și durata de viață a produselor polimerice. Pentru prevenirea degradării polimerilor în timpul fabricării, prelucrării, depozitării și utilizării finale, în matricea polimerică se adaugă aditivi precum antioxidanți sau stabilizatori termici și UV . În general aditivii se introduc în formulările polimerice pentru îmbunătățirea sau modificarea proprietăților materialului de bază, precum flexibilitatea, durabilitatea, stabilitatea chimică/ termică/ fotochimică și rezistența la foc.

Fenomenul care se desfășoară într-un interval de timp mai îndelungat, cunoscut ca *îmbătrânirea polimerilor*, conduce la o scădere a gradului de polimerizare prin scindarea necontrolată a lanțurilor polimerice, sau chiar la reticulări, provocând modificări considerabile ale proprietăților materialului.

Mechanical Degradation

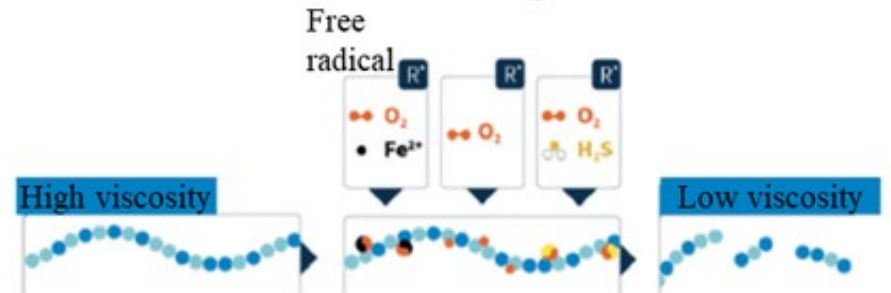


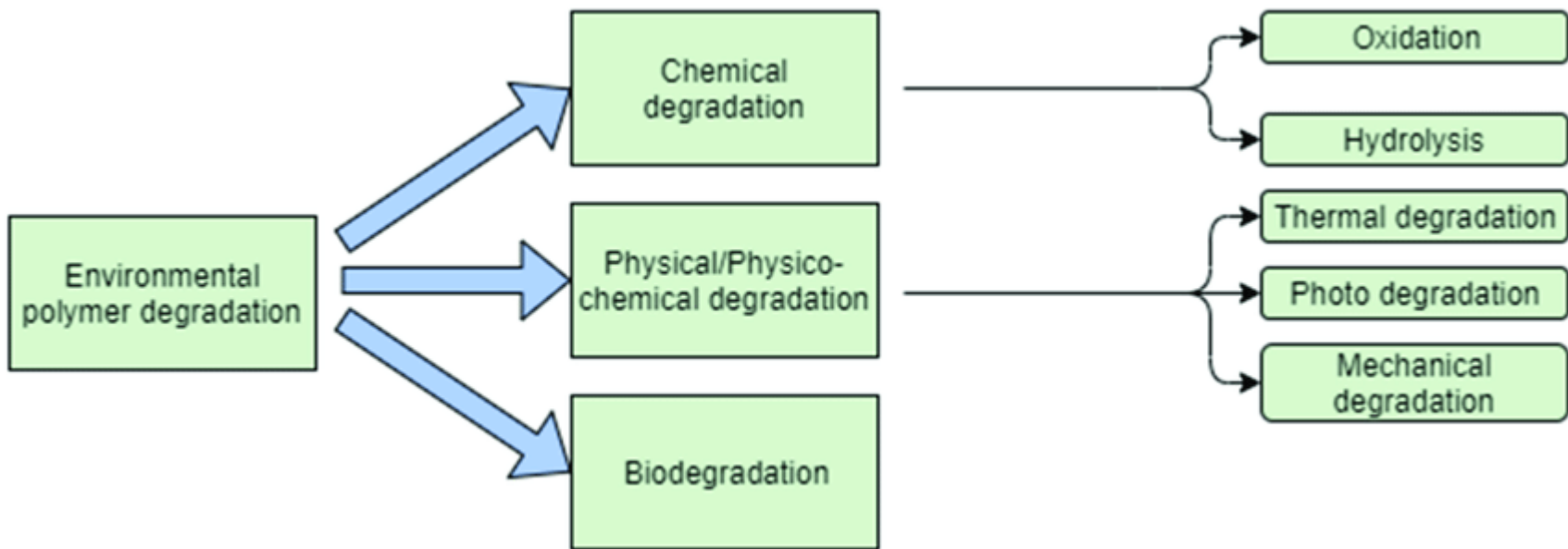
Thermal Degradation



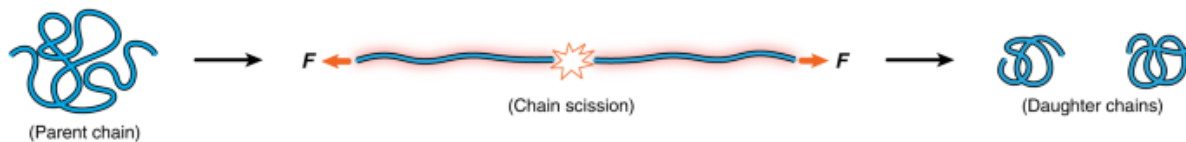
- Negative charge

Chemical Degradation

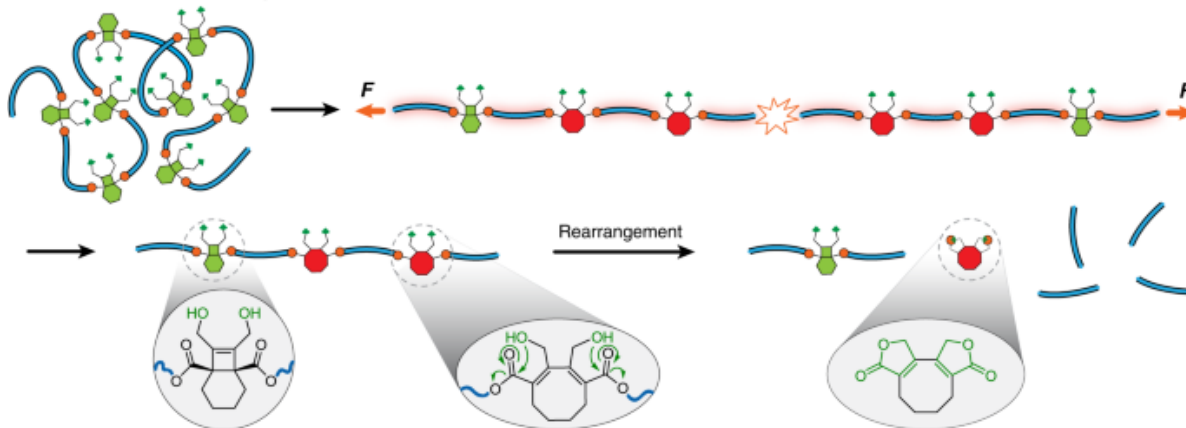




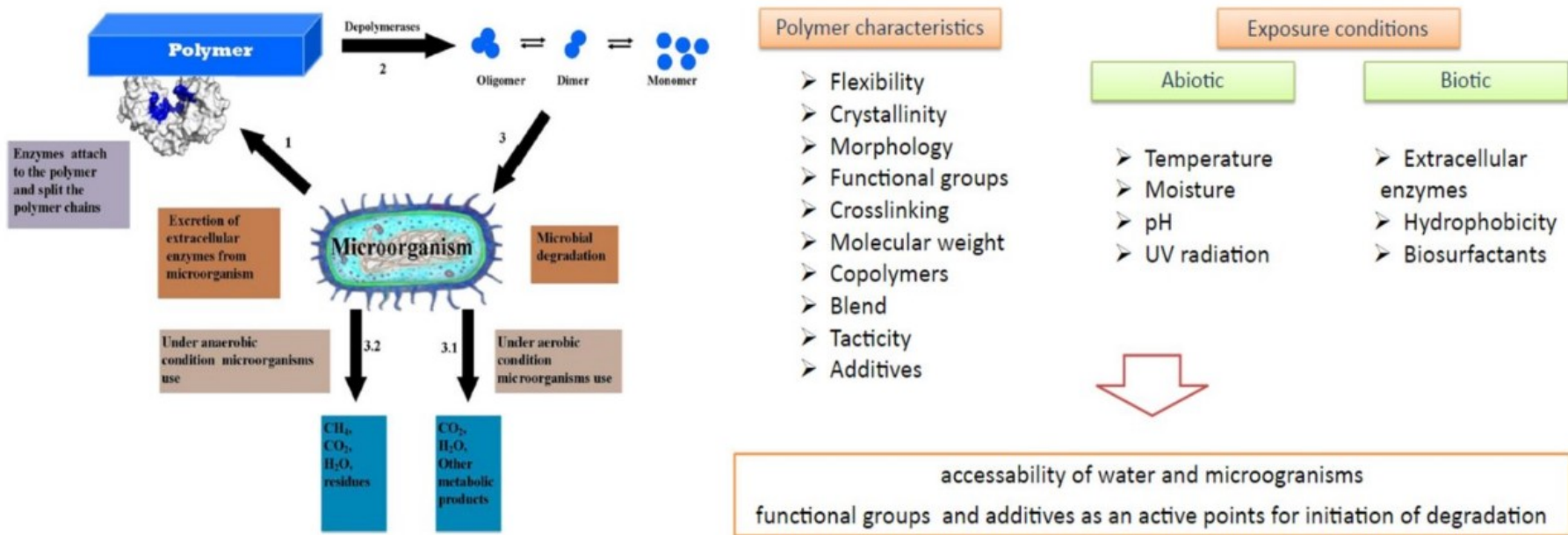
a Mechanically induced chain scission



b Enhanced mechanical degradation



Biodegradarea



(a) Mechanisms of plastic biodegradation under aerobic and anaerobic conditions ⁽⁶⁾. (b) Factors affecting the rate of biodegradation of plastics ⁽⁷⁾

Mechanism

1. Biodegradation begins with colonization of the polymer surface by bacteria and fungi. The bonding to its surface depends on factors such as surface tension, porosity, and surface texture. Compact polymers are less biodegradable since enzymes are less accessible to hydrolyzable groups.

2. Enzyme-based hydrolysis of plastics involves two steps: Firstly, the enzymes attach to the polymer substrate followed by hydrolytic division (Fig. 1). Degradation products of polymers like oligomers, dimers, and monomers are much low in molecular weight. This oligomers suffers a new degradation by the enzymes by the microorganism

3.1 Under aerobic conditions, oxygen is used as an electron acceptor by the bacteria followed by the synthesis of tinier organic compounds, and thus, CO_2 and water are produced as end products

3.2 Under anaerobic conditions, polymers are crushed down in the absence of oxygen by microorganisms. Sulfate, nitrate, iron, carbon dioxide, and manganese are used as electron acceptors by anaerobic bacteria

Common antibiodegradants include

- Biocides

IV. REACȚII DE RETICULARE A POLIMERILOR

Reacțiile de reticulare dețin o pondere importantă în balanța proceselor de modificare a polimerilor, acestea bazându-se în principal pe o **reducere a gradelor de libertate a macromoleculelor dintr-un sistem**.

Procesele de reticulare pot fi de natură fizică sau chimică.

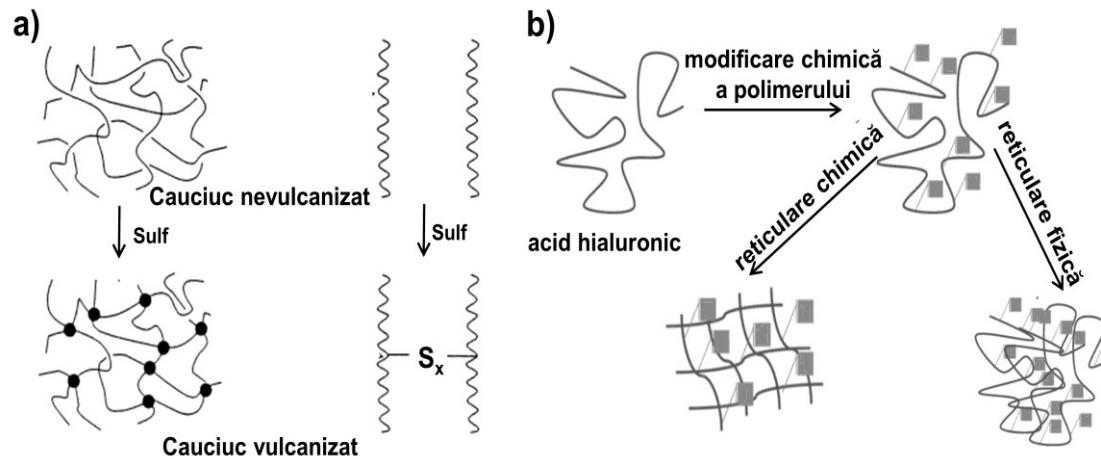
Reticulările fizice se bazează pe formarea unor interacțiuni intercatenare puternice, de cele mai multe ori de tipul legăturilor de H. Tot din categoria interacțiunilor fizice puternice fac parte și sistemele donor/acceptor sau procesele de complexare a metalelor tranziționale.

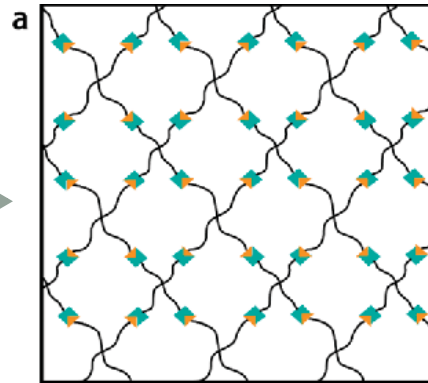
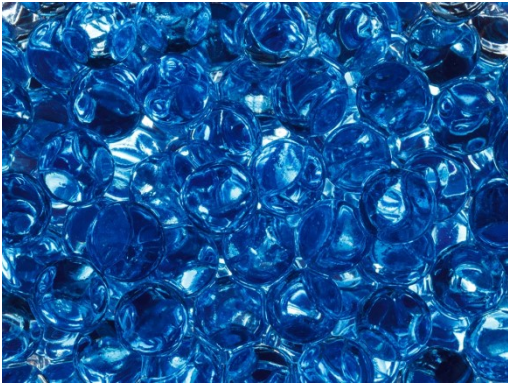
Reticulările chimice presupun formarea unor punți covalente între lanțurile macromoleculare. Ca urmare a proceselor de reticulare chimică, proprietățile polimerului se modifică ireversibil, cum ar fi spre exemplu pierderea de solubilitate. Polimerii reticulați prezintă fenomene de umflare, gradul de umflare a sistemului fiind în directă legătură cu densitatea punților transversale.

Reacțiile de reticulare chimică pot fi generate direct în timpul sintezei polimerului, sau ulterior preparării acestuia.

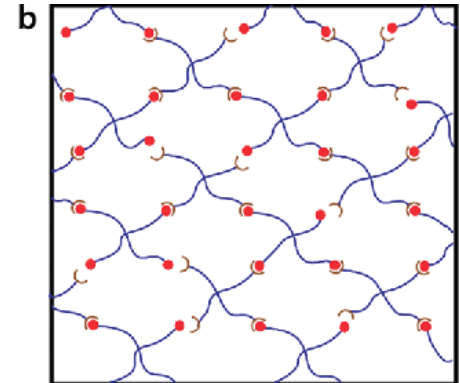
Reacțiile de reticulare presupun formarea unei rețele tridimensionale prin legarea covalentă a lanțurilor polimerice, consolidând structura și îmbunătățind proprietățile mecanice și termice ale materialului polimeric. Rețeaua tridimensională conferă o structură robustă, rezistentă la deformare și la acțiunea substanțelor chimice agresive sau solvenților. Materialul are o stabilitate termică mai mare deoarece se reduce mobilitatea lanțurilor.

Cea mai cunoscută reacție de reticulare este vulcanizarea cauciucului, natural sau sintetic, care presupune formarea de punți disulfidice între lanțurile polimerice. Aceste rețele tridimensionale se folosesc pentru obținerea membranelor utilizate în separarea gazelor și purificarea apei.

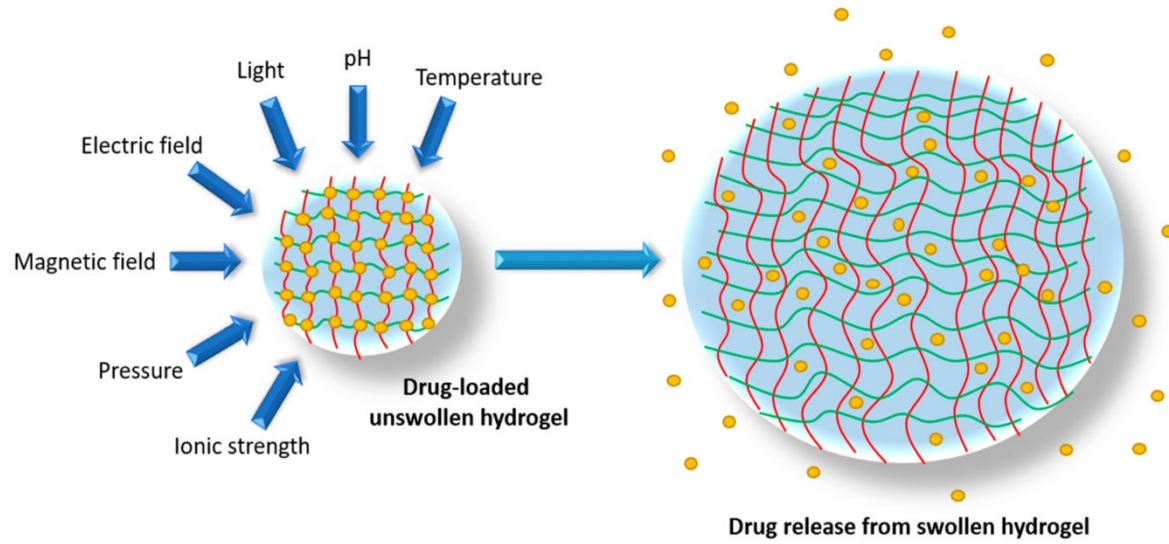




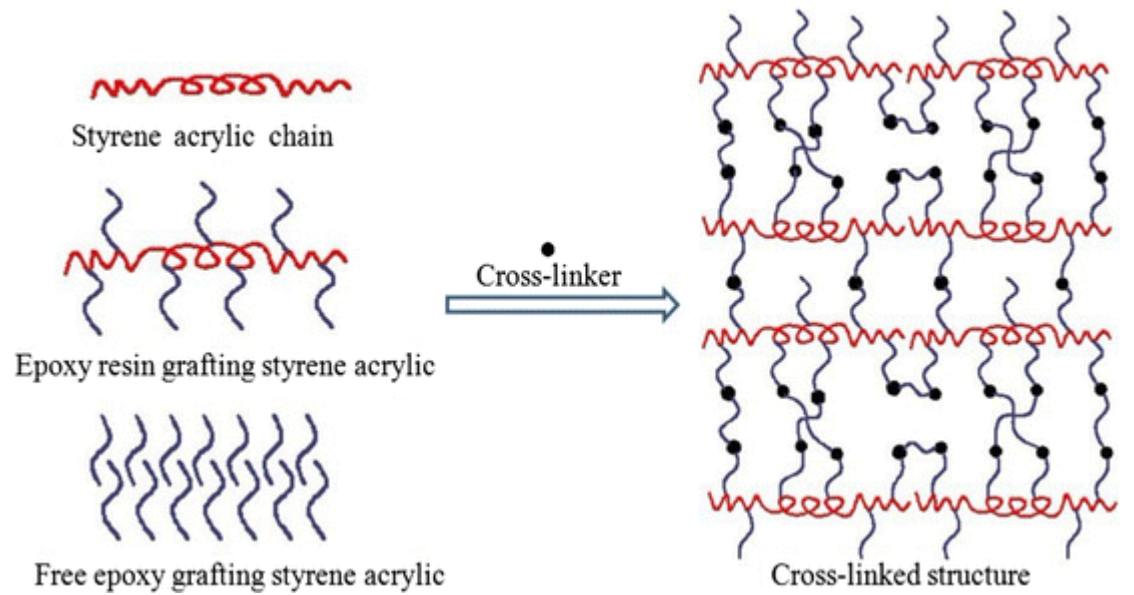
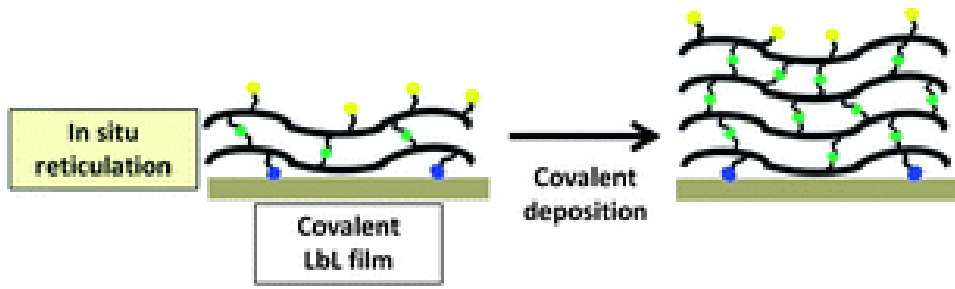
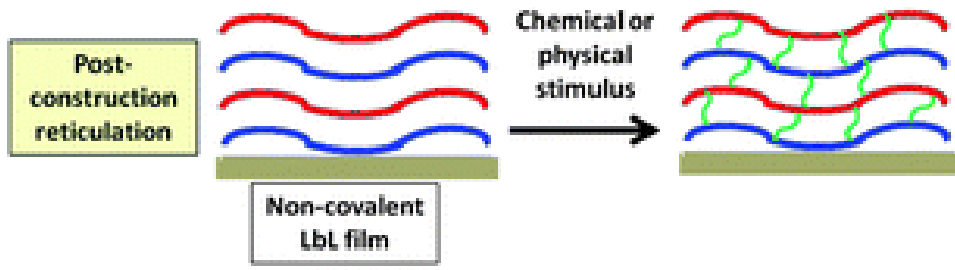
Ideal Covalent Network

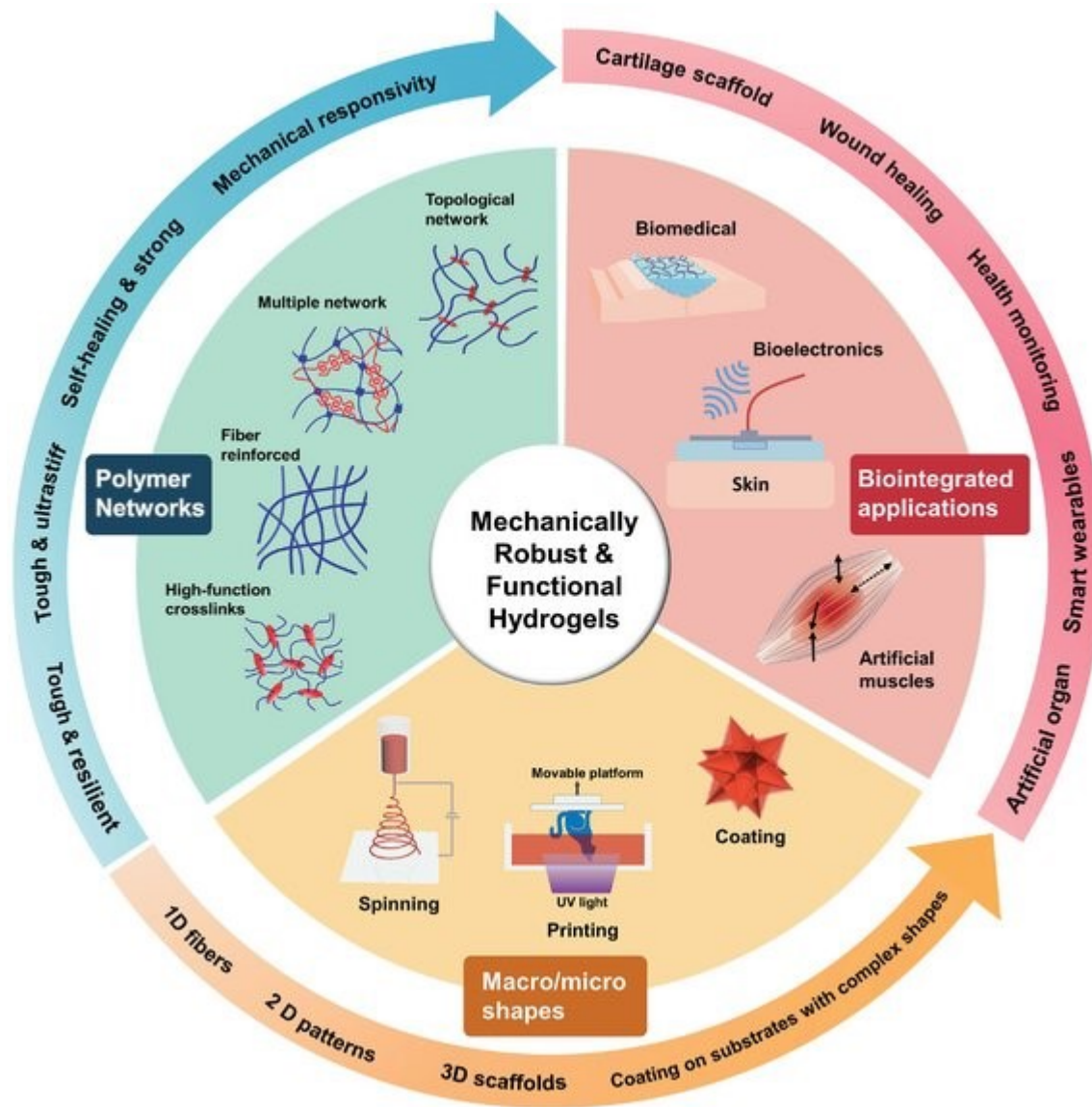


Ideal Reversible Network

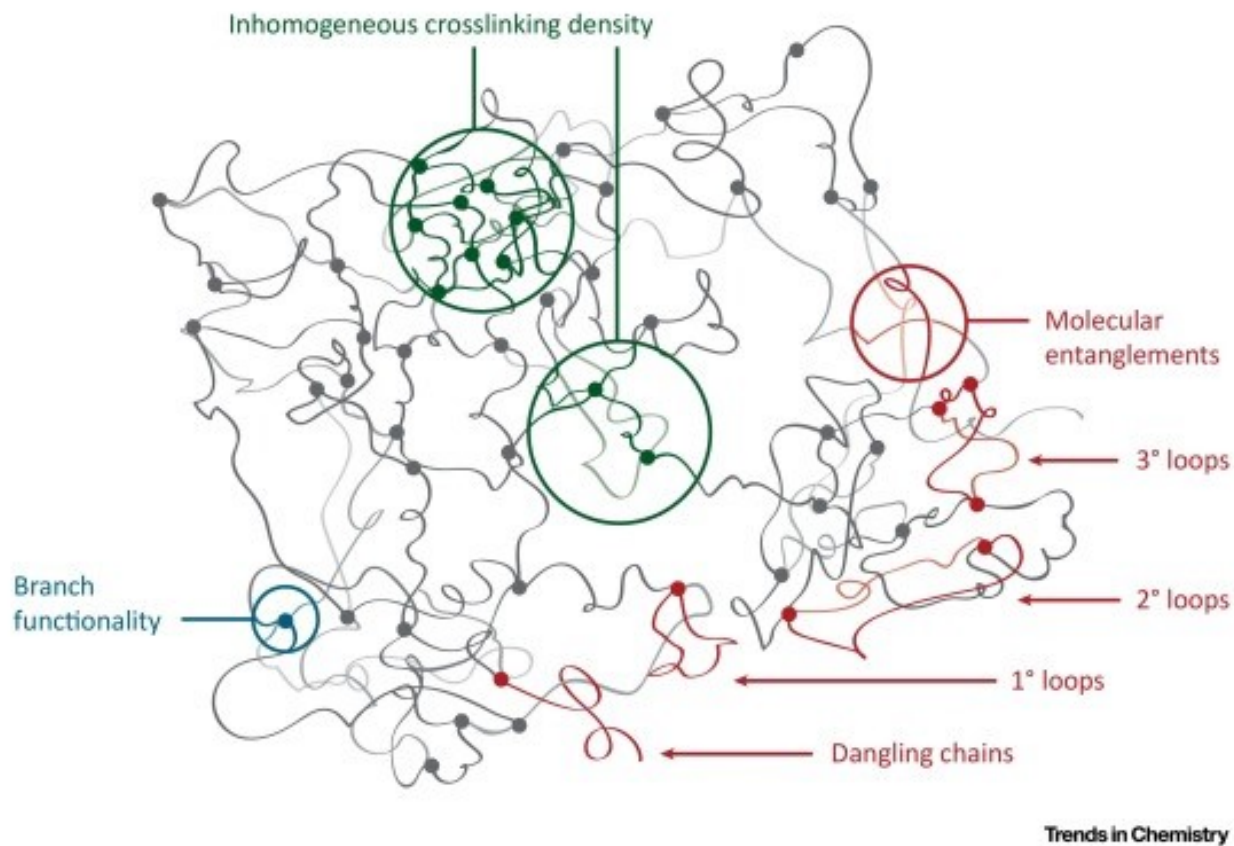


Drug release from swollen hydrogel





Impactul topologiei rețelei asupra proprietăților materialelor



A (Macro)Molecular-Level Understanding of Polymer Network Topology
<https://doi.org/10.1016/j.trechm.2019.02.017>