

ГТАХР 31.25.19

## ЕРЕКШЕ ҚҰРЫЛЫМДЫ ПОЛИМЕРЛЕРДІ АЛУ ЖОЛДАРЫ

**Е.Ж.Меңліғазиев<sup>1</sup>**<sup>1</sup>х.ғ.д., профессорҚазақ мемлекеттік қыздар педагогикалық университеті,  
Қазақстан, Алматы қ. e-mail: menligaziev42@mail.ru

Мақалада полимерлердің жалғанған және блокты түрлерін алудың жаңа жолдары және олардың механизмі туралы, бүгінгі таңдағы, мағлұматтар жазылған Жалғанған полимерлер алу үшін инертті полимерлер буын құрамына активті топтарды негізу шарт, өйткені жүйедегі пайда болған радикалдар солармен әрекеттесіп тізбек өсуін тоқтатуы керек. Сонымен қатар ізденіс өнімі өндіріс қажеттілігін қанағаттандыру үшін алынған гомополимерлер молекулалық массалары бірыңғай болуы керек. Механикалық жолмен алынған блокты және жалғанған полимерлер физикалық, химиялық және физико-механикалық қасиеттері тұрақты болуы тізбек буындарының ұзындығының, олардың молекулалық салмақтарының шамасына, еріткіш табиғатына, жүйе температурасына және процесті өткізу технологиясына тікелей байланыстығы зерттеліп анықталды.

**Түйін сөздер:** полимер, сополимер, жалғанған полимер, блокты полимер, блокты сополимер, рекомбинация, диспропорциондау

Бүгінгі таңдағы қолданыстағы жоғары молекулалы қосылыстарды полимеризациялау, поликонденсациялау, ионды-координациялау, анионды-координациялау және оларды өңдеу (физикалық, химиялық, механикалық) әдістерімен алынады [1-4]. Сонымен қатар оларға басқада бір өзгеше қасиет беру мақсаты үшін полимер тізбектеріне немесе буындарына қажетті атом немесе атомдық топтарды енгізу жолдары бар. Бұл полимерлерді алудың жаңа әдістері [5-8]. Сонымен сополимер дегеніміз полимер тізбекті буындары екі немесе оданда көп мономерлерден тұратын химиялық қосылыстар. Сополимерлер құрылымы, мономерлердің буынындағы атомдардың, атомдық топтардың, олардың туындыларының тізбек бойына орналасуына байланысты, ретті немесе ретсіз болады. Осының нәтижесінде: **қайталанатын**  $(-A-B-)_n$ ; **периодты орналасатын**  $(-A-B-A-)_n$ ; **статикалық**  $(-A-A-B-A-A-B-B-)_n$ ; **блокты**  $(-A-)_n(B-)_m$ ; және **жалғанған**  $(-A-A-A-A_1-A_1-)_n$  құрылымды сополимерлер алынады. Мұндағы А мен В мономерлер әртүрлі буындары.

Блок сополимерлер тізбекті макромолекулалардан тұрады және мынандай құрылымды болады:

$(-A-)_n(B-)_m$ ;

$(-A-)_n(B-)_m(A-i)(B-)_k$ ;

$(-A-)_n(B-)_m(C-i)$ ;

$(-A-)_nX(B-)_mX(A-i)$ , мұндағы А, В, С мономер буындары;

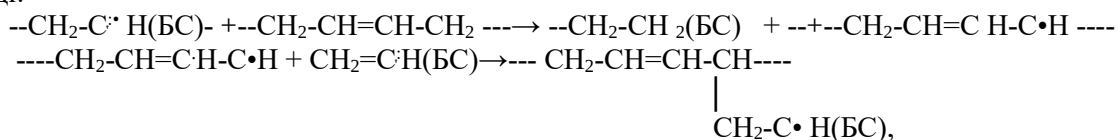
n, m, i, k-буындардың блоктағы сандары;

X-бифункционалды кіші молекулалы қосылыстың фрагменттері немесе тіккіш агенттер. Блок сополимерлерге термопласты (блоктары термопласты полимерлерден тұратын) блоктардан полистирол; полиэтилен, полипропилен және иілгіш эластомерлерден полибутадиен, полиизопрен, бутадиен-стирол статикалы сополимерінен немесе этилен-пропиленнен алынған сополимерлер жатады. Ерігіштік қасиеттері әртүрлі полимер блоктарынан тұратын сополимерлер практика жүзінде көбінесе иогенсіз активті полимерлер алу үшін қолданылады. Мысалы полиэтилентерефталат полимер тізбегіне полиэтиленоксид буындарының блоктарын енгізу арқылы алынған өнімде бояуға деген ынталығын арттыруға болатыны анықталды [5,6].

Жалғанған сополимерлер негізгі тізбегі ұзын және бүйірінде-жалғанған ұзындығы шамалы буындардан тұратын полимерлер. Олардың негізгі буындары мынандай  $-AAA-(A)_n-AAA-AAA-(A)_n-AAA-$  құрылымды бір-бірімен тізбектеліп ковалентті байланысқан, ал бүйірдегі туындыларының табиғаты әртүрлі болуы мүмкін. Осыған байланысты олардың қасиеттерінде (физикалық, химиялық, физико-механикалық) әртүрлі болады. Бұл табиғатта кездеспейтін полимерлер алуға жол ашады. Блокты және жалғанған сополимерлерді жоғарыда айтылған білгілі полимерлерді алу әдістерімен алуға болмайды. Сол себепті оларды химиялық өңдеудің екі әдісімен синтездеуге болады. Ол реакциялар **полимер-мономер** және **полимер-полимер** системасында өтетін процес.

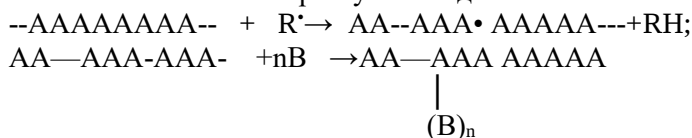
**Полимер-мономер** системасы бойынша **блокты** және **жалғанған** полимерлер алу үшін алдымен ізденіске алынған жоғары молекулалы қосылыс буынында активті центр тудыру қажет және

сол активті центрде жүйедегі мономердің полимерленуі көп жағдайда радикалды, сиректеу ионды механизм бойынша өтуі тиіс. Бұндағы радикалды әдіс бір немесе екі стадиялы болады. Мысалы полибутadiеннің гомополимерінің стирол мономеріндегі ерітіндісіне радикалды инициатор қосса жүйедегі стирол мономері радикалды әдіспен полимерлене бастайды. Сонымен қатар, жүйеде қосымша, бутadiен буынынан диспропорциондау реакциясының арқасында сутегі атомы бөлініп шығып буынында бос радикал береді. Сол радикал көзінде стирол мономері полимерлене бастайды жалғанған полимер береді. Нәтижесінде, қасиеттері полибутadiенненде, полистиролданда өзгеше, полибутadiен- стиролды жаңа сополимер алынады. Соплимерлену процесі мына механизм бойынша өрбиді:

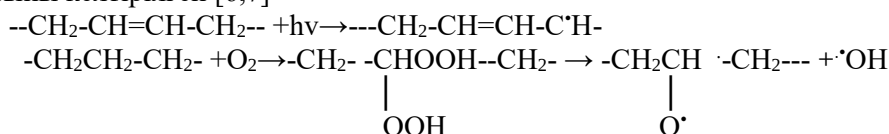


Мұндағы БС-бензол сақинасы

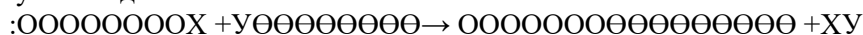
Өнім құрамында әртүрлі заттар болғандықтан (бутадиеннің, стиролдың гомополимері) олардың қасиеттерінде тұрақты болмауы мүмкін. Осы кемшілікті жою үшін блокты және жалғанған полимерлерді **екі стадиялы** әдіспенде алады. Оның бірінші стадиясында гомополимер ерітіндісіне инициатор қосады немесе гамма сәулесімен әсер етеді. Реакция нәтижесінде полимер тізбегінде радикал пайда болады. Екінші стадиясында осы полимер тізбегіндігі радикалда полимерлену процесі жүру үшін жүйеге мономер қосады. Осындай операция нәтижесінде таза жалғанған полимер түзіледі. Процес механизмін былай көрсетуге болады:



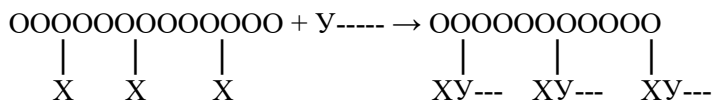
Ғылыми еңбектерде құрамы таза жалғанған полимерлерді гомополимерлерді ультракүлгін сәулемен әсерету, оттеппен тотықтыру және асқын тотықты қосылыстарданда ыдыратып алуға болатыны келтірілген [6,7]



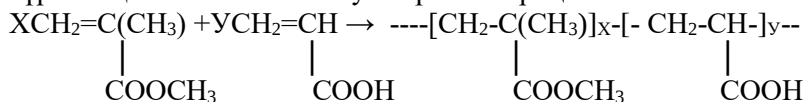
Осындай әдіспен ендірісте соққыға мықтылық танытатын полистирол, акрилонитрилдің кейбір сополимерлерін және бутадиен-стирол-акрилонитрил (АБС-пластик) сополимерлерін алу үшін қолданылады. Блокты сополимерлер мономерлерді ионды полимеризациялау процесі кезінде әсіресе анионды полимерлену әдісін пайдаланып алынады. Анионды полимерленуді «тірі» полимерлену деп те атайды, өйткені активті анионды центр процесті аяғына дейін, мономер концентрациясы жүйеде біткенге дейін жүргізеді. Егер осы центрге сырттан анионды полимерлену процесіне түсе алатын мономер енгіссе ол тізбекті жалғап блокты жаңа сополимер береді екен. Анионды блоксополимерленуді жүйеге протонды дезактиваторлар (су, спирт, қышқыл т.б.) қосу арқылы тоқтатуға болады. Механикалық деструкцияны – гомополимерді жалғанатын мономердің ортасында ыдырату арқылы іске асыруға болады. Ол үшін гомополимерді вальцеде созғылауда, ұнтақтау кезінде, экструзии стадиясында, тербеліс арқылы ұнтақтауды, полимерді әртүрлі температурада (минус-плюс) ұстау кездерін мономер ортасында өткізуі арқылы жалғанған сополимер алуға болатыны анықталды. Бұл механикалық энергияның химиялық энергияға айналуын көрсетеді. Осының нәтижесінде жүйеде активті макрорадикалдар пайда болып оның әрқайсысы полимер тізбек көзі бола алады. Блокты және жалғанған сополимерлерді соңғы функциональ топтарының табиғаты әртүрлі гомополимерлерді өзара конденсациялау арқылы синтездеуге болады. Жалпы ол процесті былай көрсетуге болады



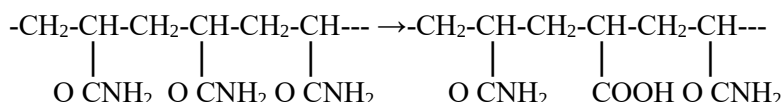
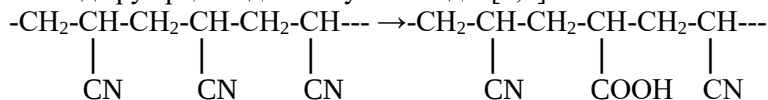
Сополимердің блокты немесе жалғанған болуы гомополимердегі функциональ топтарының орналасуына және олардың ұзындықтарына байланысты. Егер бірінші гомополимердің функциональ топтары тізбек бойында орналасса ал екінші гомополимердің функциональ топтары полимер тізбегінің соңында орналасса мұндай әрекеттесу жалғанған және мынандай формалы сополимер береді.



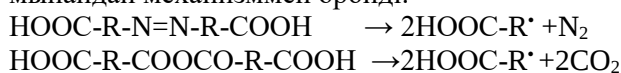
Тізбек бойында орналасқан функциональ топтармен кіші молекулалы қосылыстарды (диизоцианаттарды, диаминдерді, дихлор ангидридтерді) конденсациялау арқылы жалғанған сополимер алуға болады екен. Тізбек құрамында функциональ топтары жоқ полимерлерденде блок және жалғанған полимерлер алу ға болатыны анықталды. Мұндай проблеманы шешу үшін бірінші функциональ топсыз мономерді гомополимерлеу кезінде жүйеге белгілі мөлшерді функциональ тобы бар мономер енгізу керек. Мысалы метилметакрилат гомополимерін алу кезінде жүйеге белгілі мөлшерде акрил қышқылын қосу керек. Акрил қышқылының концентрациясы 0-10% аралығында сұранысқа байланысты болуы мүмкін. Процес механизмін былай көрсетіледі.



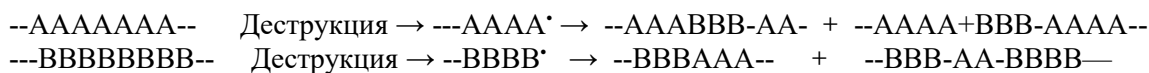
Осындай жолмен жалғанған сополимерлерді тізбек құрылымына гидроксиль, эпексидті, изоцианатты және хлорангидридті топтарды енгізу арқылы іске асады. Екінші полимер құрамына функциональ топтарды химиялық өңдеу, нитрил (полиакрилонитрилдегі) және амид топтарын (полиакриламидтегі) сілтілік ортада, мына реакциялар бойынша, гидролиздеп карбоксильге айналдыру арқылы енгізуге болады [7,8].



Үшінші төмендегі қосылыстарды радикалды полимерленудің инициаторлары ретінде пайдалану кезінде жүйеде пайда болған бос радикалдар рекомбинация реакциясына қатынасып гомополимер тізбек соңғы буынында карбоксиль топтары бар полимер тізбектерін береді. Реакция мынандай механизммен өрбиді.



Блоқты сополимерлерді екі гомополимерлерді (А, В) механикалық күштермен (вальцемен экструзиялық, ультрадыбыспен, гидравликалық күштермен, бір жүйеде, ұнтақтаса олардың тізбектері үзіліп макрорадикалдар пайда бола бастайды. Түзілген макрорадикалдар өзара кездестіп, рекомбинациялық реакцияның арқасында әрекеттесіп, блокты сополимер береді. Реакция нәтижесінде мынандай өнімдер пайда болады [9-13]:



Бұл әдісті блокты сополимерлерді алудың механикалық әдісі деп атайды. Жүйеде негізгі реакциялармен қосымша диспропорциондау және басқада реакциялардың (тізбектің берілуі) жүруі, соның салдарынан алынған сополимердің құрылымы осыған байланысты олардың қасиеттерінде бірдей тұрақты болмауы мүмкін.

Жоғарыда аталған әдістерді пайдаланып, бүгінгі таңда, осы саланың ғалымдары, табиғатта кездеспейтін қасиеттерімен ерекшеленетін жаңа типті полимерлер алуда, олар өндірісте қолданыс табуда және таба береді деген үміттеміз.

### Пайдаланылған әдебиеттер

- 1 Стрепихеев А.А., Деревицкая В.А. Основы химии высокомолекулярных соединений М.:Химия, 1976. –440с.
- 2 Семчиков Ю.Д. Высокомолекулярные соединения. Учебник. М.: Академия, 2005.- 257с.
- 3 Шур А.М. Высокомолекулярные соединения М.:Высш.Шк.;1981. - 656с.
- 4 Тугов И.И., Кострикина Г.И. Химия и физика полимеров. М.: Химия 1989.- 432с.
- 5 Баттерд Г., Трегер Д. Привитые и блочные сополимеры. Пер. с англ. Л., 1970
- 6 Ношей А., Мал-Грат Дж. Блок-сополимеры. Пер. с англ. М., 1980
- 7 Цереца Р. Блок-и привитые сополимеры. Пер. с англ. М., 2014
- 8 Русский журнал координационной химии. РАН. Т. 29, №12, 2017
- 9 Geoffrey A.Ozin, Andre C.Arsenault, Ludovico Cademartiri. Nanochemistry Chemical Approach to Nanomaterials. 2nd edition, RSC 2016.
- 10 Блок- и привитые сополимеры. Пер.с англ., М., 2015
- 11 Баттерд Г., Трегер Д.У. Основные свойства привитых и блоксополимеров. Пер. с англ. М., 2014
- 12 Меңліғазиев Е.Ж., Мырзахметова Н.О. Кизатулина С., Лаханова Ф. Фуллерен туындылары және олардың қасиеттері.Қазақ мемлекеттік қыздар педагогикалық университетінің Хабаршысы, №6 (72), 2017. 12-18 бб.

### СИНТЕЗ ПОЛИМЕРОВ ОТЛИЧИТЕЛЬНОЙ СТРУКТУРОЙ

**Е.Ж. Менлигазиев<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>д.х.н., профессор

Казахский государственный женский педагогический университет,  
Казахстан, г. Алматы, e-mail: menligaziev42@mail.ru

В статье описаны новые методы синтеза блочных и привитых сополимеров и их преимущества перед известными, так как блок и привитая сополимеризация широко используются для химической модификации полимеров. В отличие от обычных сополимеров блок - и привитые сополимеры включают длинные последовательности (блоки) одинаковых звеньев. Доказано, что в блок-сополимерах эти последовательности образуют линейные цепи. Показано также, что свойства блок - и привитых сополимеров (растворимость, твердость, устойчивость к удару, гигроскопичность и др.) резко отличаются от свойства полимеров, полученных от одних и тех же мономеров или полимеров.

**Ключевые слова:** поликонденсация, полимеризация, блочный полимер, привитый сополимер, свободный радикал, реакция рекомбинации

### SYNTHESIS OF POLYMERS BY A DISTINCTIVE STRUCTURE

**E.Zh. Menligaziev<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Dr. Sci. (Chemistry), Prof.,

Kazakh State Women's Teacher Training University,  
Almaty, Kazakhstan, e-mail: menligaziev42@mail.ru

The article describes new methods for synthesizing block and grafted copolymers and their advantages over known ones. As the block and graft copolymerization are widely used for the chemical modification of polymers. Unlike conventional copolymers, block and graft copolymers include long sequences (blocks) of the same units. It is proved that the block copolymers, these sequences form linear chains. It is also shown that the properties of block and graft copolymers (solubility, hardness, impact resistance, hygroscopicity, etc.) differ sharply from the properties of polymers obtained from the same monomers or polymers.

**Key words:** Polycondensation, polymerization, block polymer, graft copolymer, free radical, recombination reaction