

Самарский государственный аэрокосмический университет
Центр новых информационных технологий

Самарский государственный университет
Кафедра органической химии

*Автоматизированный учебный
комплекс для средней школы*

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Часть VI

Высокомолекулярные соединения

Учебное пособие

**Г.И. Дерябина
Г.В. Кантария
А.В. Соловов**

Дерябина Г.И., Кантария Г.В., Соловов А.В. Органическая химия: часть 6. Высокмолекулярные соединения /Учебное пособие для средней школы. - Самара: ЦНИТ СГАУ, 2000. - 62 с.

Данное пособие входит в состав шестой, заключительной части автоматизированного учебного комплекса по органической химии. В пособии даны общие сведения о строении, особых свойствах и способах образования органических полимеров. Представлены сведения о важнейших синтетических и природных полимерах.

Основное назначение пособия - предварительное знакомство с учебным материалом, осмысление и закрепление которого осуществляется с помощью мультимедийного электронного учебника на CD ROM (версии для MS DOS или WINDOWS 95/98) или в Интернет/интранет. Пособие может использоваться и без поддержки компьютерных компонентов комплекса.

Сферы применения пособия: школы, подготовительные курсы для поступления в вуз, профессионально-технические училища и техникумы химического и медицинского профиля, младшие курсы вузов.

Пособие подготовлено в центре новых информационных технологий Самарского государственного аэрокосмического университета (ЦНИТ СГАУ) сотрудниками центра, преподавателями кафедры органической химии Самарского государственного университета и школы 124 г. Самары.

© Дерябина Галина Ивановна,
Кантария Галина Валерьевна,
Соловов Александр Васильевич,
2000

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	4
1. Общая характеристика высокомолекулярных соединений	6
1.1. Естественно-научное и практическое значение полимеров	6
1.2. Основные понятия	8
1.2.1. Полимер, макромолекула	8
1.2.2. Мономер	9
1.2.3. Структурное звено макромолекулы	10
1.2.4. Степень полимеризации	10
1.2.5. Молекулярная масса макромолекулы и полимера	10
1.2.6. Геометрическая форма макромолекулы	11
1.3. Названия полимеров	13
1.4. Контрольные вопросы	14
2. Строение макромолекул	16
2.1. Химическое строение	16
2.2. Пространственное строение	17
2.3. Контрольные вопросы	19
3. Отличительные свойства полимеров	21
3.1. Гибкость макромолекул	21
3.2. Влияние гибкости макромолекул на свойства полимеров	22
3.3. Физические состояния полимеров	23
3.4. Контрольные вопросы	25
4. Способы образования полимеров	27
4.1. Полимеризация	27
4.1.1. Мономеры, участвующие в полимеризации	28
4.1.2. Характерные признаки полимеризации	28
4.1.3. Схема полимеризации	28
4.1.4. Радикальная полимеризация	29
4.1.5. Ионная полимеризация	31
4.1.6. Сополимеризация	33
4.2. Поликонденсация	34
4.2.1. Мономеры, способные к поликонденсации	34
4.2.2. Характерные признаки поликонденсации	34
4.3. Типы структурных звеньев макромолекул	35
4.4. Контрольные вопросы	37
5. Синтетические высокомолекулярные соединения	39
6. Природные полимеры	48
6.1. Натуральный каучук	48
6.2. Полисахариды	49
6.2.1. Крахмал	50
6.2.2. Целлюлоза	51
6.3. Белки	52
6.4. Нуклеиновые кислоты	54
6.4.1. Ди- и полинуклеотиды	56
6.4.2. ДНК (дезоксирибонуклеиновые кислоты)	58
6.5. Контрольные вопросы	59
Заключение	61
Литература	61

ВВЕДЕНИЕ

Высокомолекулярные соединения (полимеры) играют исключительно важную роль в жизни современного человека. Производство разнообразных материалов на их основе (пластмасс, волокон, каучуков и др.) постоянно возрастает. В настоящее время около половины всех химиков мира работает в области химии и технологии полимеров. На базе органической, физической и коллоидной химии, а также других областей знаний сформировались самостоятельные научные направления: химия высокомолекулярных соединений, физика и механика полимеров.

Данное пособие входит в состав шестой, заключительной части автоматизированного учебного комплекса по органической химии. Понимание особенностей органических полимеров и способов их образования основано на знании строения и свойств низкомолекулярных веществ, изложенных в предыдущих частях комплекса.

Следует отметить, что в модели освоения темы "Высокомолекулярные соединения", предлагаемой нами, имеются некоторые отличия от содержания и последовательности изложения материала по синтетическим и природным полимерам, представленного в различных школьных учебниках по органической химии.

Во-первых, раздел о строении природных полимеров, на наш взгляд, более целесообразно изучать после освоения общих для всех полимеров понятий о строении макромолекул, их свойствах и способах образования, а не перед этой темой.

Во-вторых, мы сочли необходимым рассмотреть отличительные особенности полимеров, обусловленные *гибкостью* их молекул. Понятие о гибкости молекул полимеров как высшей форме движения среди объектов неживой природы имеет принципиальное значение для понимания особых механических свойств, характерных только для полимеров и определяющих их исключительно многостороннее практическое использование. Кроме того, формирование представлений о влиянии строения полимерных молекул на их гибкость позволяет понять, почему, например, одни полимеры используются как каучуки, а другие – служат основой в производстве пластмасс или волокон.

Основное назначение пособия - первоначальное знакомство с учебным материалом, предшествующее его более глубокому осмыслению и закреплению с помощью соответствующего (шестого) раздела

мультимедийного электронного учебника на CD ROM (версии для MS DOS или WINDOWS 95/98) или в Интернет/интранет. Он-лайн версия электронного учебника в Интернет размещена по двум адресам: на сервере ЦНИТ СГАУ (<http://cnit.ssau.ru>) и копия на сервере Университетского центра Интернет г. Самары (www.uic.ssu.samara.ru/~chemistry). Эти компьютерные средства поддержки обучения подготовлены по технологии системы КАДИС (системы Комплексов Автоматизированных Дидактических Средств) с использованием современных средств компьютерной графики и анимации. В электронных версиях учебника предоставлены возможности не только для просмотра учебного материала с использованием технологий мультимедиа, но и для компьютерного тренинга по теории, контролю и/или самоконтроля знаний, использованию развивающих химических игр.

В подготовке данного пособия и разработке соответствующего раздела электронного учебника принимали участие: зам. руководителя ЦНИТ СГАУ, доцент, к.т.н. А.В. Соловов (общее и методическое руководство), доцент СамГУ, к.х.н. Г.И. Дерябина (основной разработчик), учитель химии Самарской школы 124 Г.В. Кантария (подготовка содержания учебного материала и контрольных вопросов), сотрудники ЦНИТ СГАУ (Чегодаева О.П., Меньшикова А.А., Мищук В.Т.) и СамГУ (доцент, к.х.н. Лосев В.Ю., к.х.н. Данилин А.А., Ларионов Н.Н., Репин А.Е.).

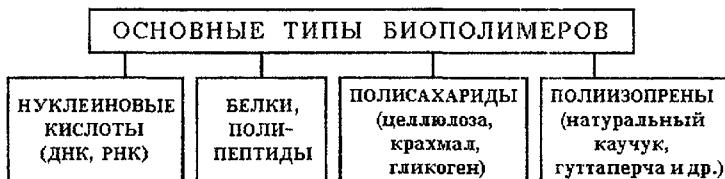
1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

1.1. Естественно-научное и практическое значение полимеров

Особое место среди разнообразных органических веществ занимают соединения с молекулярной массой, достигающей десятков тысяч и даже миллионов атомных единиц массы. Эту группу веществ называют *высокомолекулярными соединениями* или *полимерами*.

Значение полимеров исключительно велико.

Во-первых, полимерные вещества являются основой Жизни на Земле. Органические природные полимеры – *биополимеры* – обеспечивают процессы жизнедеятельности всех животных и растительных организмов. Интересно, что из множества возможных вариантов Природа "выбрала" всего четыре типа полимеров:



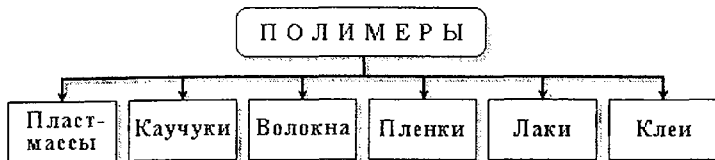
Следует отметить, что в природе существуют не только органические полимеры. По современным научным воззрениям многие неорганические вещества, такие как оксиды кремния и алюминия (основные компоненты земной коры), многие минералы, слюда, асбест и др., представляют собой, по существу, полимеры. Неорганические полимеры составляют основу костной ткани скелета человека и животных. Высокомолекулярные вещества обнаружены даже в космосе - углеродородные полимеры в составе метеоритов, полиформальдегид и полиацетилен в межзвездной пыли. Поэтому без преувеличения можно считать, что полимерное состояние – одна из основных форм существования материи во Вселенной.

Во-вторых, благодаря особым, только для них характерным свойствам, полимеры (синтетические, искусственные* и некоторые природные)

*Искусственные полимеры – высокомолекулярные вещества, полученные при химической модификации природных полимеров.

Например, ацетилцеллюлоза (ацетатный шелк), моно- ди- и тринитраты целлюлозы - продукты химических превращений природного полимера – целлюлозы.

широко используются при изготовлении самых разнообразных материалов:



В наши дни трудно найти область современной техники и быта, которая смогла бы обойтись без полимеров. Есть полимеры термостойкие и морозоустойчивые, есть водоотталкивающие и водорастворимые. Давно известны высокие электроизоляционные свойства полимерных материалов. Теперь получены электропроводящие полимеры, а теоретические расчеты показывают, что можно создать даже полимер-сверхпроводник.

Полимеры применяются для получения *композиционных материалов*, *ионообменных смол* (полиэлектролитов) и т.д.

Композиционный материал (композит) - это материал, в котором наряду с основным веществом содержатся упрочняющие или модифицирующие компоненты.

В состав композита входят: связующее вещество (обычно полимер), наполнитель, пластификаторы, свето- и термостабилизаторы, красители и т.п.

Прочность полимерных композиций, содержащих наполнитель, обусловлена дополнительными силами, связывающими наполнитель с полимером за счет адгезии (прилипания).

Вот некоторые примеры наполнителей в композитах:

- сажа в резине,
- ткань в текстолите,
- бумага в гетинаксе,
- стеклоткань и стекловолокно в стеклопластиках,
- металлы (порошок или нити) в металлополимерах,
- взрывчатые вещества (порох) в твердом ракетном топливе,
- нитевидные монокристаллы Al_2O_3 , карбидов кремния и бора, графита и т.д. в особо прочных материалах для космической техники.

Ионообменные смолы (иониты) - полимеры пространственного строения, содержащие ионизированные группы ($-O-SO_2-O^-$, $-COO^-$, $-NH_3^+$ и т.п.). Являются полиэлектролитами. Подразделяются на катиониты и аниониты.

Благодаря способности к обмену ионов, иониты нашли широкое применение в различных областях техники (в гидрометаллургии для разделения и очистки редких элементов, при переработке радиоактивных отходов, в химической и фармацевтической промышленности, для устранения жесткости воды и др.).

Полимеры доказали свою незаменимость в самых различных областях: от покорения космических высот до бурения сверхглубинных скважин, от

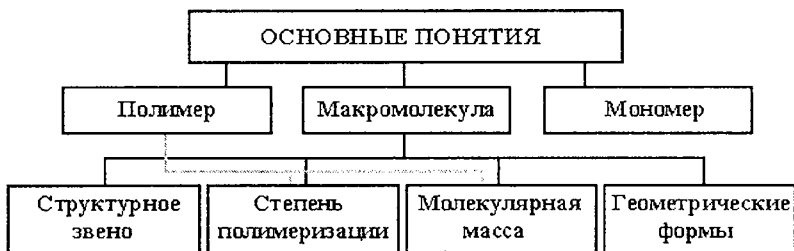
микроскопических деталей в сложнейших ЭВМ и медицинских протезов до гидроизоляции целых каналов и водохранилищ. Таким образом, можно смело сказать, что полимерные материалы служат основой научно-технического прогресса, и не случайно наше время называют "веком полимеров" (по аналогии с каменным или бронзовым веком).

1.2. Основные понятия

Для характеристики высокомолекулярных соединений необходимо рассмотреть следующие понятия:

- полимер;
- макромолекула;
- мономер;
- структурное звено макромолекулы;
- степень полимеризации макромолекулы;
- молекулярная масса макромолекулы;
- молекулярная масса полимера;
- геометрические формы макромолекул.

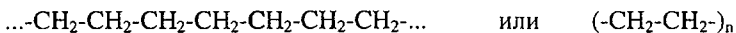
Взаимосвязь этих понятий можно представить в виде схемы:



1.2.1. Полимер, макромолекула

- Высокомолекулярные вещества, состоящие из больших молекул цепного строения, называются *полимерами* (от греч. "*поли*" - много, "*мерос*" - часть).

Например, *полиэтилен*, получаемый при полимеризации этилена $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ (часть II, раздел 4.4.1):

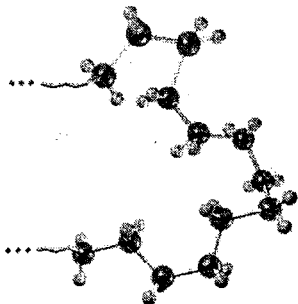


Термин "полимер" в химическую литературу впервые был введен еще в 1833 г. Я. Берцелиусом. Однако Берцелиус называл полимерами любые соединения с одинаковым химическим составом, но разными молекулярными массами. С его точки зрения, например, уксусная кислота $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ – полимер формальдегида CH_2O , хотя такой "полимер" не может быть получен полимеризацией

формальдегида. Современный смысл термины "полимер" и "полимеризация" получили лишь в 1861 г. в работах А.М. Бутлерова, изучившего полимеризацию бромистого винила и некоторых других виниловых мономеров. До этого некоторые ученые лишь отмечали, что в ходе тех или иных реакций низкомолекулярных веществ образуются какие-то смолистые остатки или нерастворимые порошки, но не исследовали их.

- Молекула полимера называется *макромолекулой* (от греч. "макрос" - большой, длинный).

Фрагмент макромолекулы
полиэтилена



Молекулярная масса макромолекул достигает десятков - сотен тысяч (и даже-миллионов) атомных единиц.

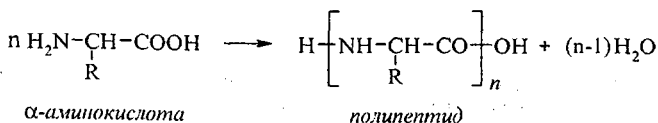
1.2.2. Мономер

- Низкомолекулярное соединение, из которого образуется полимер, называется *мономером*.

Например, пропилен $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$ является мономером полипропилена:



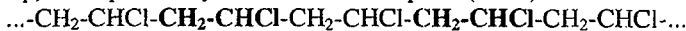
а такие соединения, как α -аминокислоты, служат мономерами при синтезе полипептидов:



1.2.3. Структурное звено макромолекулы

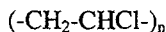
• Группа атомов, многократно повторяющаяся в цепной макромолекуле, называется ее *структурным (элементарным) звеном*.

Например, в макромолекуле поливинилхлорида (ПВХ):



повторяющимся звеном является группа $-\text{CH}_2-\text{CHCl}-$.

В формуле макромолекулы структурное звено выделяется скобками:



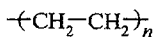
По строению структурного звена макромолекулы можно сказать о том, какой мономер использован в синтезе данного полимера и, наоборот, зная формулу мономера, нетрудно представить вид структурного звена.

Строение элементарного звена соответствует строению исходного мономера, поэтому его называют также *мономерным звеном*.

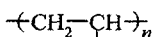
1.2.4. Степень полимеризации

• Степень полимеризации - это число, показывающее сколько молекул мономера соединилось в макромолекулу.

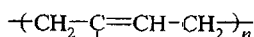
В формуле макромолекулы степень полимеризации обычно обозначается индексом "n" за скобками, включающими в себя структурное (мономерное) звено:



полиэтилен



полистирол



1,4-полиизопрен

$$n \gg 1$$

1.2.5. Молекулярная масса макромолекулы и полимера

Молекулярная масса макромолекулы связана со степенью полимеризации соотношением:

$$M(\text{макромолекулы}) = M(\text{звена}) \cdot n,$$

где n - степень полимеризации,

M - относительная молекулярная масса.

Примечание: подстрочный индекс n в обозначении относительной молекулярной массы (M_n) в химии полимеров обычно не используется.

Для полимера, состоящего из множества макромолекул, понятие молекулярная масса и степень полимеризации имеют несколько иной смысл. Дело в том, что когда в ходе реакции образуется полимер, то в каждую макромолекулу входит не строго постоянное число молекул

мономера. Это зависит от того, в какой момент прекратится рост полимерной цепи.

Поэтому в одних макромолекулах мономерных звеньев больше, а в других - меньше. То есть, образуются макромолекулы с *разной степенью полимеризации* и, соответственно, с *разной молекулярной массой* (так называемые *полимергомологи*).

Следовательно, молекулярная масса и степень полимеризации полимера являются *средними величинами*:

$$M_{\text{ср}}(\text{полимера}) = M(\text{звена}) \cdot n_{\text{ср}}$$

Большинство экспериментальных методов определения молекулярной массы полимеров дает среднечисловое значение M . Смысл этого понятия можно пояснить на следующем примере.

Допустим, N молекул полиэтилена $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n$ имеют молекулярную массу 28000, а $3N$ молекул - 140000. Какова молекулярная масса этого полимера?

Находим среднее (числовое) значение:

$$M_{\text{ср}}(\text{полимера}) = \frac{28000 \cdot N + 140000 \cdot 3N}{4N} = \frac{28000 + 420000}{4} = 112000$$

Среднечисловая степень полимеризации $n_{\text{ср}}$ в этом случае равна:

$$n_{\text{ср}} = \frac{M_{\text{ср}}(\text{полимера})}{M(\text{C}_2\text{H}_4)} = \frac{112000}{28} = 4000$$

Кроме среднечисловой молекулярной массы полимера в ряде случаев используется среднемассовое ее значение, когда усреднение ведется не по числу макромолекул, а по их массе.

1.2.6. Геометрическая форма макромолекул

• Геометрическая форма макромолекулы - пространственная структура макромолекулы в целом.

Для макромолекул характерны три основные разновидности геометрических форм (рис. 1.1).

• **Линейная** форма (рис. 1.1, а). В этой структуре каждое элементарное звено связано только с двумя соседними. Такую форму цепных молекул имеют, например, полиэтилен, полученный при низком давлении, невулканизированный каучук, целлюлоза, полипептиды, полиамиды и др.

• **Разветвленная** форма (рис. 1.1, б). Основная цепь макромолекулы имеет короткие ответвления – цепочки, включающие небольшое число структурных звеньев (не путать ответвления с заместителями в мономере).

Эта форма макромолекул характерна для полиэтилена, полученного при высоком давлении, полисахаридов (амилопектина и гликогена) и др.

• **Сетчатая** (пространственная, трехмерная) форма (рис. 1.1, в). В этом случае длинные линейные цепи связаны друг с другом в единую сетку более короткими поперечными цепями (мостиками). Сшитые макромолекулы утрачивают свою индивидуальность как самостоятельные структурные единицы, поэтому определение молекулярной массы полимера утрачивает смысл. Трехмерное строение имеют, например, вулканизированный каучук, отвержденные фенолоформальдегидные и эпоксидные смолы.

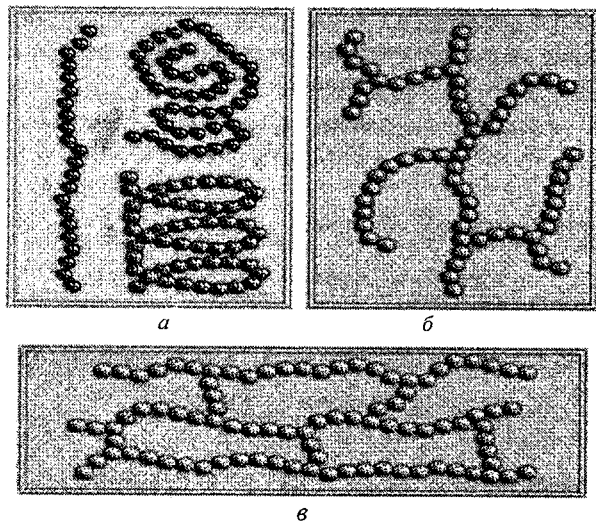


Рис. 1.1. Геометрические формы макромолекул (каждый шарик условно означает структурное звено):
а – линейная; б – разветвленная; в – пространственная

Геометрическая форма макромолекул в значительной степени определяет свойства полимеров:

- линейные и разветвленные полимеры *термопластичны*, растворимы;
- линейные полимеры имеют наибольшую плотность, их макромолекулы способны к ориентации вдоль оси направленного механического поля (это используется, например, при формовании волокон и пленок);
- полимеры сетчатого (пространственного) строения не плавятся, не растворяются, а только набухают в растворителях; обладают повышенной механической прочностью, т.к. для их разрушения необходимо преодолеть

силы химических связей. Сетчатые структуры могут быть получены из *термореактивных* полимеров.

Термопластичность - свойство тел изменять форму в нагретом состоянии и сохранять ее после охлаждения. Примером термопластичного материала может служить воск.

Термореактивные полимеры – это материалы, которые за счет химических реакций при повышенной температуре приобретают пространственную (сетчатую) структуру и становятся неплавкими и нерастворимыми. Например, свойства термореактивного материала проявляет глина при обжиге в процессе изготовления керамических изделий.

1.3. Названия полимеров

Существуют два основных способа построения названий полимеров.

1. Название полимера строится по названию исходного мономера с добавлением приставки "поли" (*полиэтилен, полистирол* и т.п.).

2. Полимеру дается тривиальное название (*лавсан, нитрон, нейлон, тефлон* и т.п.), которое не отражает строения макромолекул, но удобно своей краткостью. Данный способ обычно применяют создатели полимерных материалов (фирмы, научные и производственные коллективы).

Например, название *лавсан* присвоено полимеру **полиэтилтерефталат** $[-O-CH_2-CH_2-O-CO-C_6H_4-CO-]_n$ как сокращенное название Лаборатории Высокомолекулярных Соединений Академии Наук.

Для построения названия полимера первым способом нужно:

- 1) выделить структурное (мономерное) звено в макромолекуле;
- 2) по строению этого звена определить, какой мономер использован для получения данного полимера;
- 3) назвать полимер, добавив приставку "поли" перед названием мономера.

Например: $\dots-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-CH(CH_3)-\dots$ или $[-CH_2-CH(CH_3)-]_n$.

Структурное звено $-CH_2-CH(CH_3)-$ образуется при полимеризации пропилена $CH_2=CH-CH_3$. Следовательно, этот полимер называется **полипропилен**.

Полимерам, полученным из симметричных мономеров (типа $CH_2=CH_2$, $CF_2=CF_2$), название дается не по названию повторяющегося структурного звена, а по названию мономера (мономерного звена).

Например, полимер строения $\dots-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-\dots$, содержащий повторяющиеся группы $-CH_2-$ (метилен), получают полимеризацией этилена и называют **полиэтилен**, записывая его формулу в виде $(-CH_2-CH_2-)_n$. Если же

отразить строение этого полимера формулой $(-\text{CH}_2)_n$, то его следовало бы назвать "полиметилен". Но обычно это название не используется.

Другой пример:

$\dots-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\dots$, или $(-\text{CF}_2-\text{CF}_2)_n$, или $(-\text{CF}_2)_n$

Такие макромолекулы образуются при полимеризации мономера тетрафторэтилен $\text{CF}_2=\text{CF}_2$. Повторяющаяся группа $-\text{CF}_2-$ в этом случае является частью мономерного звена $-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$. Поэтому данный полимер следует назвать политетрафторэтилен (более распространено его тривиальное название тефлон).

1.4. Контрольные вопросы

1. Какие формулы относятся к макромолекулам полимеров?

а) $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$ (олеиновая кислота),

б) $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$ (стеариновая кислота),

в) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{29}-\text{CH}_2\text{OH}$ (мирициловый спирт)?

Ответ 1. а, б, в.

Ответ 4. б, в.

Ответ 2. а, б.

Ответ 5. в.

Ответ 3. а, в.

Ответ 6. Ни одна.

2. Укажите структурное звено макромолекулы:

$\dots-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\dots$

Ответ 1. $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-$

Ответ 2. $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$

Ответ 3. $=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-$

Ответ 4. $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$

3. Степень полимеризации макромолекулы равна ...

Ответ 1. Отношению молекулярной массы макромолекулы к молекулярной массе структурного звена.

Ответ 2. Выходу полимера в реакции его образования.

Ответ 3. Отношению молекулярной массы структурного звена к молекулярной массе макромолекулы.

Ответ 4. Отношению массы мономера к массе образовавшегося полимера.

4. Чему равна молекулярная масса макромолекулы: полипропилена, если степень полимеризации $n = 1000$?

Ответ 1. 140 000.

Ответ 3. 28 000.

Ответ 2. 42 000.

Ответ 4. 10 000.

5. Чему равны средняя молекулярная масса полиэтилена, если N макромолекул имеют молекулярную массу 280000, N макромолекул - 18000 и N макромолекул - 2000 ?

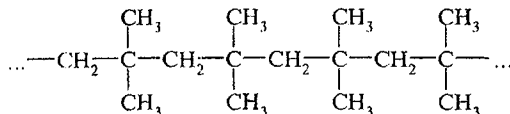
Ответ 1. 10 000.

Ответ 2. 28 000.

Ответ 3. 100 000.

Ответ 4. 128 000.

6. Определите геометрическую форму макромолекулы:

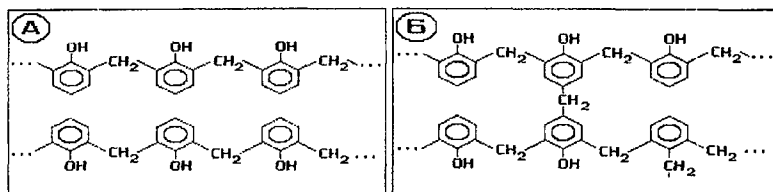


Ответ 1. Разветвленная.

Ответ 2. Линейная.

Ответ 3. Пространственная.

7. Каковы геометрическая форма макромолекул полимеров А и Б?



Ответ 1. А - линейная форма; Б - разветвленная форма.

Ответ 2. А - линейная форма; Б - сетчатая форма.

Ответ 3. А - разветвленная форма; Б - сетчатая форма.

Ответ 4. А - сетчатая форма; Б - разветвленная форма.

8. При переработке полимеров в изделия часто применяют метод литья расплава полимера в заготовленные формы. Какие полимеры можно использовать на этой стадии переработки?

Ответ 1. Только линейные.

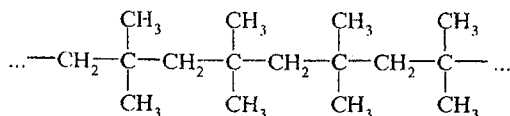
Ответ 2. Только разветвленные.

Ответ 3. Линейные и разветвленные.

Ответ 4. Пространственные.

Ответ 5. Любые.

9. Назовите полимер:



Ответ 1. Полиизопрен.

Ответ 2. Полиизобутилен.

Ответ 3. Полипропилен.

Ответ 4. Полибутадиен.

2. СТРОЕНИЕ МАКРОМОЛЕКУЛ

Понятие строение молекулы включает в себя представления о химическом, пространственном и электронном строении (*часть 1, разделы 2-4*).

Химическое строение - последовательность химических связей атомов в молекуле (А.М. Бутлеров).

Пространственное строение - определенное расположение атомов молекулы в пространстве (геометрия молекулы).

Электронное строение - распределение на атомах молекулы электронной плотности, зарядов, неспаренных электронов.

В случае макромолекул полимеров прежде всего обращают внимание на химическое и пространственное строение.

2.1. Химическое строение

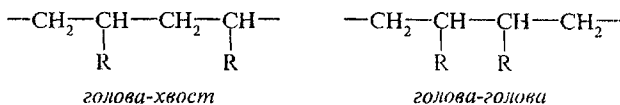
• Химическое строение макромолекул - это порядок соединения структурных звеньев в цепи.

Если цепь построена из симметричных звеньев (например, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, $-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$ и т.п.), то различия в порядке их соединения в цепи отсутствуют:

$\dots-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\dots$ *полиэтилен*

$\dots-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\dots$ *политетрафторэтилен (тефлон)*

Структурные звенья несимметричного строения (например, $-\text{CH}_2-\text{CHR}-$) могут соединяться между собой двумя способами:



Полимеры, макромолекулы которых построены только одним из возможных способов, называют *регулярными*.

Полимеры *нерегулярного* строения образованы произвольным сочетанием различных способов соединения звеньев.

2.2. Пространственное строение

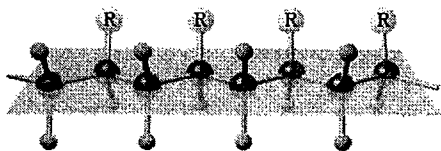
• Пространственное строение макромолекулы - это определенное расположение в пространстве атомов или атомных групп, связанных с главной цепью макромолекулы.

Пространственное строение макромолекул, образованных виниловыми мономерами $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{R}$ (к виниловым мономерам относят соединения, содержащие группу *винил* $-\text{CH}=\text{CH}_2$).

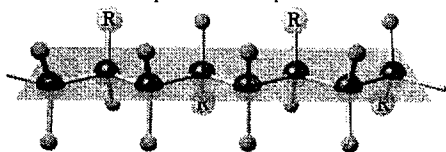
Если представить макромолекулу $(-\text{CH}_2-\text{CHR}-)_n$ в виде вытянутой цепи, то все атомы углерода, имеющие тетраэдрическое строение (sp^3 -гибридизация), окажутся в одной плоскости в виде зигзагообразного скелета С-С-связей с углами около $109^\circ 28'$.

Группы (заместители) R могут занимать по отношению к этой плоскости различные положения в пространстве. Рассмотрим это на примере отрезка цепи, включающего 4 звена, соединенных по типу "голова-хвост".

1. Заместители R расположены по одну сторону от плоскости главной цепи:

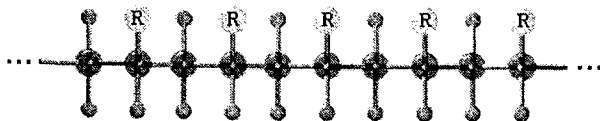


2. Заместители R находятся по разные стороны от главной цепи:

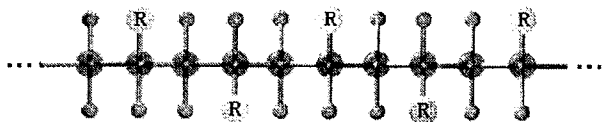


Полимер называется *стереорегулярным*, если заместители R в основной цепи макромолекул $(-\text{CH}_2-\text{CHR}-)_n$ расположены упорядоченно:

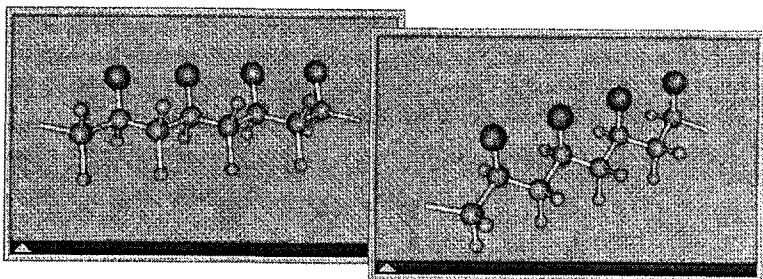
• или все они находятся по одну сторону от плоскости цепи (такие полимеры называют *изотактическими*):



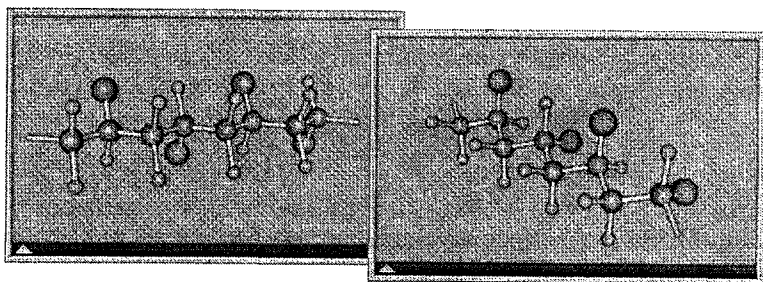
- или строго очередно по одну и другую стороны от этой плоскости (синдиотактические полимеры*):



Пространственное строение фрагментов макромолекул изотактических синдиотактических полимеров можно рассмотреть с помощью соответствующих виртуальных моделей в компьютерной части учебника (рис. 2.1).



а



б

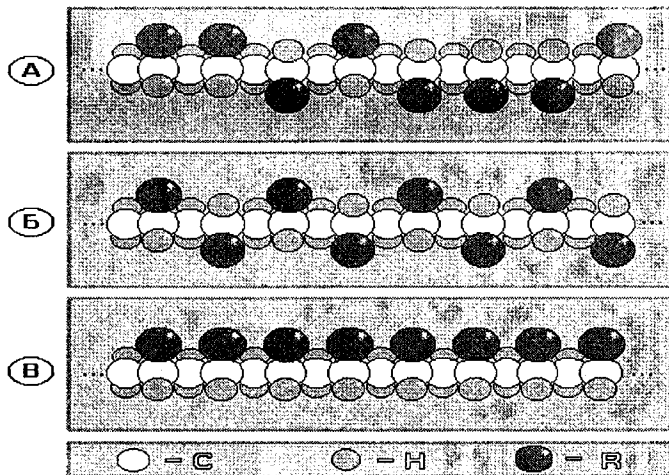
Рис.2.1. Виртуальные модели фрагментов макромолекул стереорегулярных полимеров, состоящих из 4-х мономерных звеньев:

а - изотактического полимер; б - синдиотактический полимер

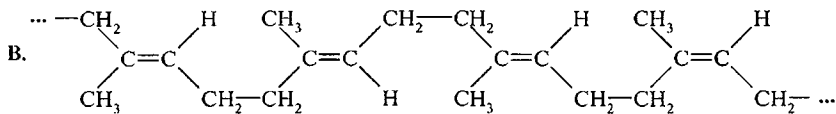
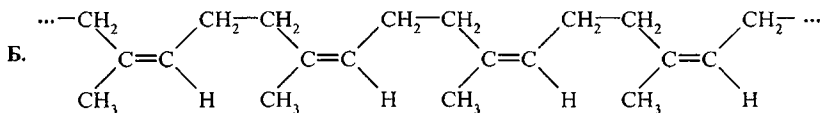
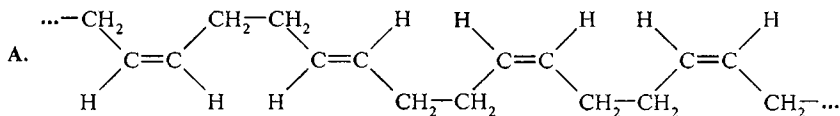
Стереорегулярные полимеры способны кристаллизоваться, они обладают большей прочностью и теплостойкостью.

* "Синдио" означает "над-под".

2. Какие макромолекулы имеют стереорегулярное строение?

Ответ 1. А, Б.Ответ 2. Б, В.Ответ 3. А, Б, В.Ответ 4. А, В.Ответ 5. А.Ответ 6. В.

3. Определите, какое пространственное строение имеют следующие макромолекулы (даны проекционные формулы):

Ответ 1. А, Б, В – стереорегулярное строение.Ответ 2. А, Б – стереорегулярное строение; В – нестереорегулярное строение.Ответ 3. А – нестереорегулярное строение; Б, В – стереорегулярное строение.Ответ 4. А, Б, В – нестереорегулярное строение.

3. ОТЛИЧИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ

Полимеры обладают особым комплексом свойств и резко отличаются от низкомолекулярных соединений и веществ немалекулярного строения.

Наибольшие отличия проявляются в механических свойствах, в поведении растворов и в некоторых химических свойствах.

Особые **механические** свойства:

- *эластичность* - способность к высоким обратимым деформациям при относительно небольшой нагрузке (каучуки);
- *малая хрупкость* стеклообразных и кристаллических полимеров (пластмассы, органическое стекло);
- способность макромолекул к *ориентации* под действием направленного механического поля (используется при изготовлении волокон и пленок).

Особенности **растворов** полимеров:

- *высокая вязкость* раствора при малой концентрации полимера;
- растворение полимера происходит через стадию *набухания*.

Особые **химические** свойства:

- способность резко изменять свои физико-механические свойства под действием малых количеств реагента (вулканизация каучука, дубление кож и т.п.).

Особые свойства полимеров объясняются не только большой молекулярной массой, но и тем, что макромолекулы имеют цепное строение и обладают уникальным для неживой природы свойством - **гибкостью**.

3.1. Гибкость макромолекул

- Гибкость макромолекул - это их способность обратимо (без разрыва химических связей) изменять свою форму.

Причина гибкости - внутримолекулярное вращение по множеству σ -связей в цепной макромолекуле (см. *часть II, раздел 2.3.2. Поворотная изомерия алканов*). Вращение по σ -связям в низкомолекулярных соединениях практически не изменяет их свойства. В длинных цепных макромолекулах повороты вокруг огромного числа σ -связей приводят к *переходу количества в новое качество* - гибкости макромолекул.

В зависимости от условий и своего строения цепная макромолекула может принимать форму клубка, вытянутой цепи, спирали, складчатой ленты и т.п. Геометрическая форма макромолекул (линейная, разветвленная или сетчатая) при этом не изменяется.

Особенности полимеров, обусловленные гибкостью макромолекул, проявляются при *деформировании* полимеров. В отсутствие внешних воздействий равновесным состоянием гибкой макромолекулы является форма рыхлого клубка (максимум энтропии).

При деформации полимера макромолекулы распрямляются, а после снятия деформирующей нагрузки, стремясь к равновесному состоянию, они снова сворачиваются за счет поворотов вокруг σ -связей в результате теплового движения (рис. 3.1). Это является причиной *высоких обратимых деформаций (эластичности)* полимеров.

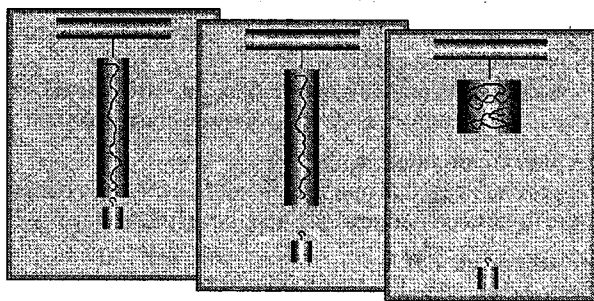


Рис. 3.1. Фрагменты компьютерной анимации, иллюстрирующей деформацию полимерного образца

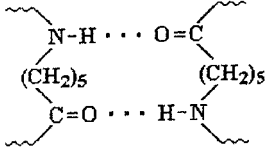
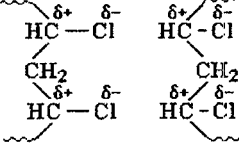
Свободу внутримолекулярного вращения по σ -связям в цепных макромолекулах и, следовательно, степень их гибкости ограничивают внутри- и межмолекулярные взаимодействия (водородные связи, диполь-дипольные взаимодействия и т.п.), а также объемные заместители (R).

3.2. Влияние гибкости макромолекул на свойства полимеров

По степени гибкости макромолекул полимеры подразделяют на *гибкоцепные* (с большей свободой внутримолекулярного вращения) и *жесткоцепные*.

Гибкость макромолекул определяет область применения полимеров: Гибкоцепные полимеры используют как каучуки (резиновые изделия), жесткоцепные - в производстве пластмасс, волокон, пленок.

Гибкость полимерных молекул уменьшается под влиянием внутри- и межмолекулярных взаимодействий, которые препятствуют вращению по σ -связям. Например:

Межмолекулярные водородные связи в капроне $[-NH-(CH_2)_5-CO-]_n$	Взаимодействие диполей полярных связей C-Cl в поливинилхлориде $(-CH_2-CHCl)_n$
	

Поэтому капрон и поливинилхлорид относятся к жесткоцепным полимерам.

При кристаллизации полимера усиливаются межмолекулярные взаимодействия и его гибкость (эластичность) уменьшается. По этой причине гибкоцепной, но легко кристаллизующийся полиэтилен не проявляет свойств каучука и используется как пластик.

Для сетчатых полимеров гибкость зависит от длины участков цепи между сшивающими мостиками. Чем реже расположены сшивки, тем выше эластичность полимера. Предельно сшитый полимер утрачивает гибкость (например, эбонит — натуральный каучук с предельной степенью вулканизации).

3.3. Физические состояния полимеров

В зависимости от строения и внешних условий полимеры могут находиться в аморфном или кристаллическом состояниях.

Аморфное состояние полимера характеризуется отсутствием упорядоченности в расположении макромолекул.

Кристаллическое состояние возможно лишь для стереорегулярных полимеров. Причем оно значительно отличается от упорядоченного кристаллического состояния низкомолекулярных веществ. Для кристаллических полимеров характерна лишь частичная упорядоченность макромолекул, т.к. процессу кристаллизации препятствует длинноцепное строение макромолекул.

Под кристаллическостью полимеров понимают упорядоченное расположение некоторых отдельных участков цепных макромолекул.

Одна и та же макромолекула может проходить через кристаллические и аморфные участки.

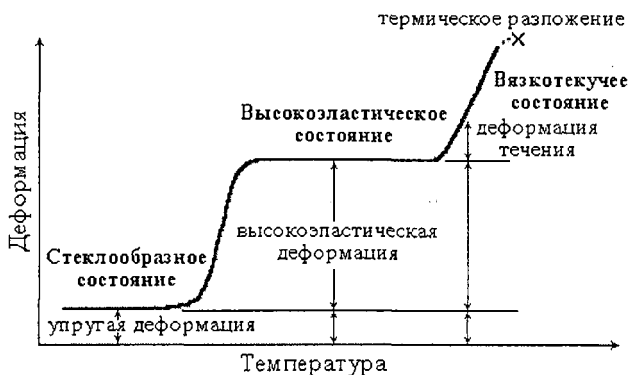


а) фибриллярная структура; б) складчатая структура.

Фибриллярная структура кристаллических областей характерна для жесткоцепных, а складчатая - для гибкоцепных полимеров.

В кристаллическом полимере всегда имеются аморфные области и можно говорить лишь о степени его кристалличности. Степень кристалличности может меняться у одного и того же полимера в зависимости от внешних условий. Например, при растяжении полимерного образца происходит взаимная ориентация макромолекул, способствующая их упорядоченному параллельному расположению, и кристалличность полимера при этом возрастает. Это свойство полимеров используется при вытяжке волокон для придания им повышенной прочности.

Для аморфных полимеров в зависимости от температуры (и величины механического напряжения) возможны три физических (деформационных) состояния: *стеклообразное*, *высокоэластическое* и *вязкотекучее*. Практическое применение полимеров определяется тем, в каком из этих состояний находится данный полимер при температуре его использования.



- Для стеклообразных полимеров характерны относительно небольшие упругие (обратимые) деформации (1-10%). Причем полимерные стекла отличаются повышенной прочностью от низкомолекулярных стеклообразных тел, которые разрушаются при деформировании уже на 0,1-1%. Полимеры в стеклообразном состоянии применяются в производстве пластмасс.
- Высокоэластические полимеры способны обратимо деформироваться на сотни процентов. В высокоэластическом состоянии в условиях эксплуатации находятся все каучуки. Это состояние характерно лишь для полимеров.
- В вязкотекучем состоянии полимер ведет себя как очень вязкая жидкость, которая под действием силы проявляет необратимую деформацию (деформацию течения). Это состояние реализуется обычно при повышенных температурах и используется для переработки полимеров в изделия.

3.4. Контрольные вопросы

1. Какие признаки отличают полимеры от низкомолекулярных соединений:

- | | |
|------------------------------------|------------------------|
| а) плохая растворимость; | е) эластичность; |
| б) набухание при растворении; | ж) низкая хрупкость; |
| в) низкая вязкость растворов; | з) термopластичность; |
| г) высокая вязкость растворов; | и) терморeактивность; |
| д) неспособность к кристаллизации; | к) электропроводность? |

Ответ 1: б, г, е, ж.

Ответ 3: б, г, д, с, з, и.

Ответ 2: а, б, д, з, и, к.

Ответ 4: а, б, в, ж, к.

2. Какие свойства полимеров можно объяснить гибкостью макромолекул:

- высокую температуру разложения;
- эластичность каучуков;
- прочность органических стекол;
- горючесть?

Ответ 1: а, б.

Ответ 4: б, в.

Ответ 2: а, г.

Ответ 5: все перечисленные свойства.

Ответ 3: а, б, в.

3. Сравните гибкость макромолекул:



Ответ 1. А = Б.

Ответ 3. А < Б.

Ответ 2. А > Б.

Ответ 4. В таких полимерах гибкость не проявляется.

4. *Какие полимеры могут использоваться в производстве волокон?*

Ответ 1. Любые.

Ответ 2. Линейные, гибкоцепные.

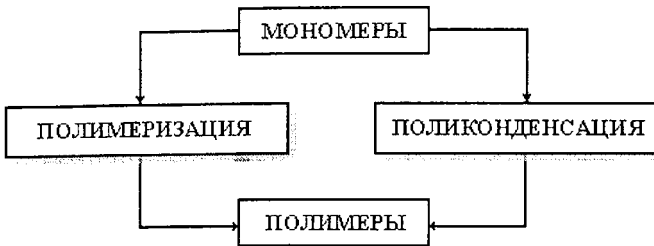
Ответ 3. Пространственные, жесткоцепные.

Ответ 4. Линейные, жесткоцепные.

Ответ 5. Линейные и разветвленные, гибкоцепные.

4. СПОСОБЫ ОБРАЗОВАНИЯ ПОЛИМЕРОВ

Синтез полимеров из мономеров основан на реакциях двух типов: полимеризации и поликонденсации.



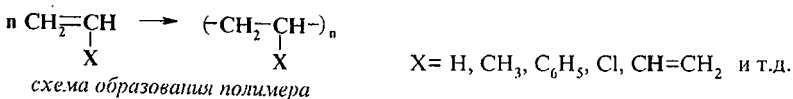
Кроме того, следует отметить, что некоторые полимеры получают не из мономеров, а из других полимеров, используя **химические превращения макромолекул**.

Например, при действии азотной кислоты на природный полимер целлюлозу получают новый полимер - нитрат целлюлозы, а гидролизом поливинилацетата $[-CH_2-CH(OCOCH_3)-]_n$ - поливиниловый спирт $[-CH_2-CH(OH)-]_n$, который не может быть получен из мономера, т.к. виниловый спирт $CH_2=CH-OH$ не существует.

4.1. Полимеризация

• Полимеризация - реакция образования высокомолекулярных соединений путем последовательного присоединения молекул мономера к растущей цепи.

Например:



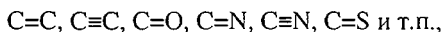
Полимеризация относится к реакциям, для которых в природе нет подходящих условий. Для нее требуется большое количество чистого мономера (любые примеси обрывают процесс), а в природных условиях высокая локальная концентрация вещества и его химическая чистота практически нереальны. Поэтому полимеризация используется только для

получения синтетических полимеров. Все природные полимеры образуются иным путем – в результате поликонденсации (раздел 4.2).

4.1.1. Мономеры, участвующие в полимеризации

Мономерами в полимеризации могут быть вещества, способные вступать в реакции присоединения.

Это *непредельные соединения*, содержащие двойные или тройные связи:



а также некоторые *вещества циклического строения*.

Например:



В данном случае реакция присоединения идет за счет раскрытия цикла по связи C–O.

4.1.2. Характерные признаки полимеризации

1. В основе полимеризации лежит реакция *присоединения*.
2. Полимеризация является *цепным* процессом и протекает в несколько стадий:
 - инициирование;
 - рост цепи;
 - обрыв цепи.

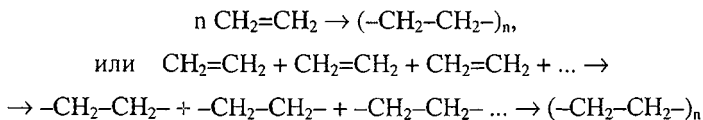
Кроме того, возможны реакции передачи цепи.

3. Мономер и полимер имеют *одинаковый элементный состав* (одну молекулярную формулу).

4.1.3. Схема полимеризации

Схематически реакцию полимеризации часто изображают как простое соединение молекул мономера в макромолекулу.

Например, полимеризация этилена записывается следующим образом:



Однако самопроизвольно кратные связи в мономере не раскрываются и частицы типа $\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$ на самом деле не существуют.

Чтобы началась цепная реакция полимеризации, необходимо "сделать" незначительную часть молекул мономера активными, то есть превратить их в *свободные радикалы* или в *ионы*. В первом случае полимеризация происходит по радикальному механизму (*радикальная полимеризация*), а во втором – по ионному (*катионная* или *анионная полимеризация*).

Поскольку органические свободные радикалы и ионы являются весьма активными промежуточными частицами, образование отдельных макромолекул происходит очень быстро.

4.1.4. Радикальная полимеризация

• *Радикальная полимеризация* - это процесс образования полимера по свободно-радикальному механизму путем последовательного присоединения молекул мономера к растущему *макрорадикалу*.

Как цепной процесс радикальная полимеризация включает в себя следующие основные стадии:

- инициирование цепи (зарождение свободных радикалов);
- рост цепи (присоединение молекул мономера к растущему радикалу);
- обрыв цепи (дезактивация радикальных частиц).

Для инициирования радикальной полимеризации обычно применяют вещества, которые легко распадаются на свободные радикалы. Такие вещества называют *инициаторами* и вводят в реакцию в малых количествах (менее 1% от массы мономера). Радикальными инициаторами являются органические пероксиды $R-O-O-R$, азосоединения $R-N=N-R$, кислород. Инициирование радикальной полимеризации может происходить также под действием ультрафиолетового и γ -излучения или повышенной температуры.

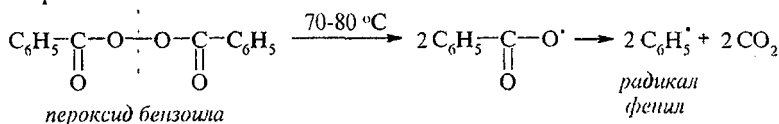
Чтобы понять, как происходит образование высокомолекулярных соединений из мономеров, рассмотрим механизм радикальной полимеризации.

Механизм радикальной полимеризации

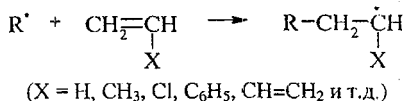
1 стадия. Инициирование - превращение части молекул мономеров в свободные радикалы. Эта стадия включает две реакции.

1. Распад инициатора. Инициаторы типа $R-O-O-R$ при небольшом нагревании разлагаются с симметричным (гомолитическим) разрывом неполярной связи $O-O$ и образованием свободных радикалов $R-O^{\bullet}$ или R^{\bullet} .

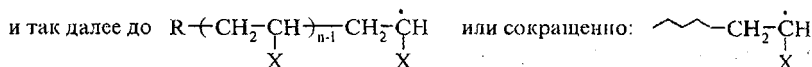
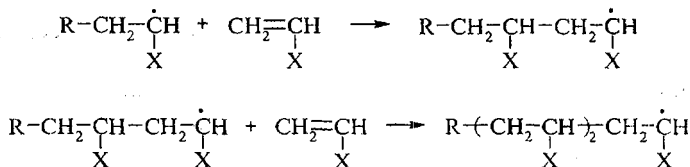
Например:



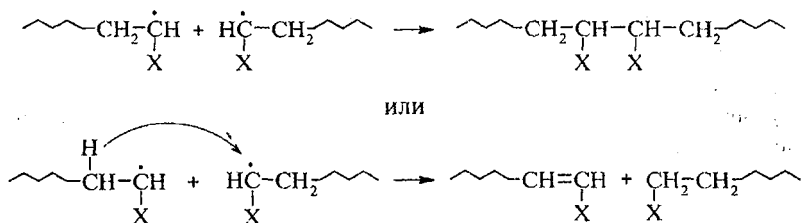
2. Зарождение цепи. Радикалы RO^\bullet или R^\bullet , образовавшиеся при распаде инициатора, присоединяются к молекулам мономера и превращают их в радикалы:



II стадия. Рост цепи - последовательное присоединение молекул мономера к растущему радикалу.



III стадия. Обрыв цепи - взаимодействие макрорадикалов с образованием неактивных макромолекул:



Представления о механизме полимеризации позволяют понять, от чего зависит молекулярная масса образующегося полимера.

На молекулярную массу полимера влияют прежде всего концентрация инициатора и вероятность реакций обрыва цепи. Чем больше инициатора участвует в процессе, тем больше возникает активных центров, приводящих к образованию коротких цепочек. Высокая вероятность

реакций обрыва, ограничивающих рост цепи, также ведет к получению полимера с невысокой молекулярной массой.

4.1.5. Ионная полимеризация

• *Ионная полимеризация* - процесс образования полимера по ионному механизму с последовательным присоединением молекул мономера к растущему макроиону (*макрокатиону* или *макроаниону*).

Реакция, идущая с участием катионов, называется *катионной полимеризацией*, а с участием анионов – *анионной полимеризацией*.

В первом случае полимеризация происходит по типу электрофильного присоединения, а во втором – нуклеофильного присоединения.

Ионная полимеризация, как и радикальная, является цепным процессом.

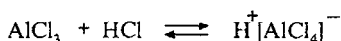
Катионная полимеризация. В качестве катализаторов обычно используются кислоты Льюиса (галогениды В, Al, Fe и т.п.) в присутствии незначительных количеств протонсодержащих веществ (H_2O , HCl и др.). Катализаторами являются также минеральные кислоты (H_2SO_4 , H_3PO_4 и др.), но в этом случае образуется полимер с невысокой молекулярной массой.

В катионную полимеризацию легче вступают мономеры, имеющие электронодонорные заместители, которые способствуют стабилизации промежуточных катионов.

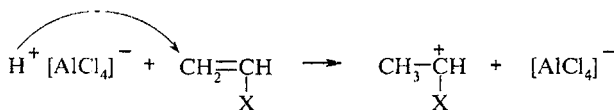
Механизм катионной полимеризации

I стадия. Иницирование - превращение части молекул мономеров в катионы.

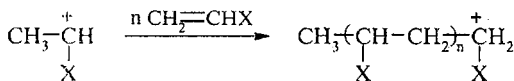
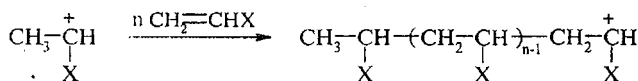
1. Образование каталитического комплекса:



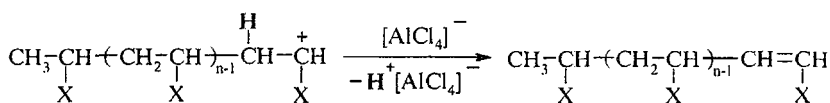
2. Зарождение цепи – превращение части молекул мономера в катионы:



II стадия. Рост цепи - последовательное присоединение молекул мономера к растущему катиону.



III стадия. Обрыв цепи – превращение макрокатионов в неактивные макромолекулы. Это может происходить в результате отщепления протона:



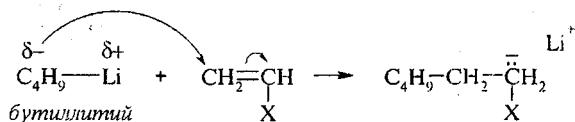
Растущая цепь обрывается также путем присоединения аниона (например, Cl^- из $[\text{AlCl}_4]^-$, HO^- из воды, содержащейся в воздухе, или специально добавленного спирта).

Анионная полимеризация. Катализаторами реакции являются щелочные металлы, их амиды (например, амид натрия NaNH_2), металлоорганические соединения (в частности, бутиллитий $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$). Они превращают мономеры в анионы, которые присоединяют последовательно новые молекулы мономера с образованием цепных макромолекул.

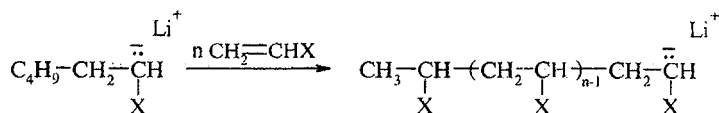
В анионную полимеризацию легче вступают мономеры с электроноакцепторными заместителями, стабилизирующими промежуточные анионы.

Механизм анионной полимеризации

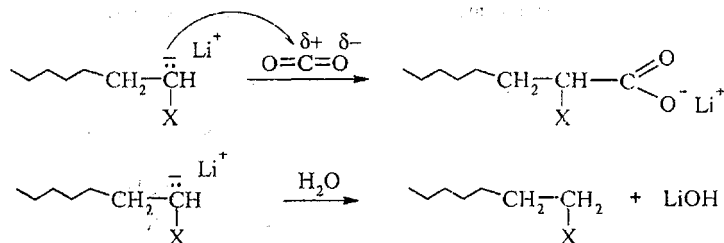
I стадия. Иницирование - превращение части молекул мономеров в анионы.



II стадия. Рост цепи - последовательное присоединение молекул мономера к растущему аниону.



III стадия. Обрыв цепи – превращение макроанионов в неактивные макромолекулы. Органические анионы как очень реакционноспособные частицы взаимодействуют даже с диоксидом углерода и влагой воздуха.



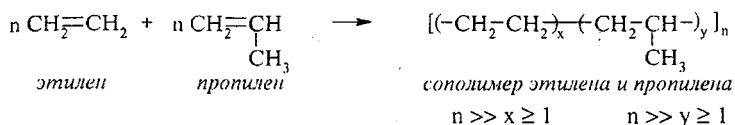
Поэтому проведение анионной полимеризации требует особых условий, исключающих попадание в реакционную смесь посторонних примесей.

4.1.6. Сополимеризация

• Процесс образования высокомолекулярных соединений при совместной полимеризации двух или более различных мономеров называется *сополимеризацией*.

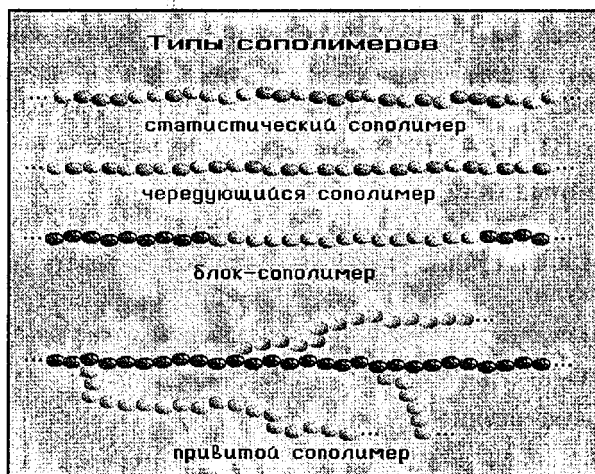
Например:

Схема сополимеризации этилена с пропиленом



Строение сополимеров зависит от относительной активности мономеров, состава исходной мономерной смеси и механизма реакции (радикальный, катионный или анионный).

По характеру распределения мономерных звеньев в макромолекулах различают несколько типов сополимеров:

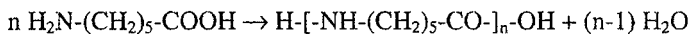


В сополимерах сочетаются свойства полимеров, полученных из каждого в отдельности взятого мономера. Поэтому сополимеризация - эффективный способ синтеза полимеров с заданными свойствами.

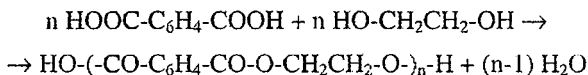
4.2. Поликонденсация

• Поликонденсация - процесс образования высокомолекулярных соединений, протекающий по механизму замещения и сопровождающийся выделением побочных низкомолекулярных продуктов.

Например, получение *капрона* из ϵ -аминокапроновой кислоты:



или *лавсана* из терефталевой кислоты и этиленгликоля:



Поликонденсация является основным способом образования природных полимеров в естественных условиях.

4.2.1. Мономеры, способные к поликонденсации

В поликонденсацию могут вступать соединения, содержащие не менее *двух* функциональных групп, способных к химическому взаимодействию.

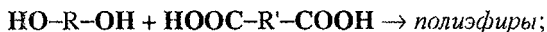
Мономерами для поликонденсации являются соединения с двумя (или более) разнородными функциональными группами, например:

аминокислоты $\text{H}_2\text{N-R-COOH} \rightarrow$ *полиамиды*;

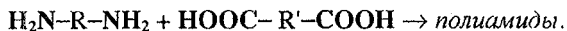
гидроксикислоты $\text{HO-R-COOH} \rightarrow$ *полиэфир*ы;

или разные соединения, каждое из которых содержит одинаковые функциональные группы, способные взаимодействовать с группами другой молекулы:

двухатомные спирты и двухосновные (дикарбоновые) кислоты



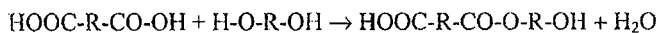
диамины и двухосновные кислоты



4.2.2. Характерные признаки поликонденсации

1. В основе поликонденсации лежит реакция *замещения*.

Например, при поликонденсации двухосновной кислоты и двухатомного спирта группа -OH в кислоте замещается на остаток спирта -O-R-OH:



Образовавшийся *димер* является одновременно и кислотой (-COOH) и спиртом (-OH). Поэтому он может вступать в новую реакцию как с мономерами, так и с другими димерами, тримерами или n-мерами.

2. Поликонденсация - процесс *ступенчатый*, т.к. образование макромолекул происходит в результате ряда реакций последовательного взаимодействия мономеров, димеров или n-меров как между собой, так и друг с другом.

3. Элементные составы исходных мономеров и полимера *отличаются* на группу атомов, выделившихся в виде низкомолекулярного продукта (например, H_2O).

В отличие от полимеризации, идущей с участием высокоактивных радикалов или ионов и большой скоростью роста цепи, поликонденсация обычно протекает сравнительно медленно, постепенно - от мономера к димеру, затем к тримеру и т.д. Каждый из этих промежуточных продуктов устойчив и может "дождаться" подходящего партнера для дальнейшего роста. Поэтому поликонденсация не очень чувствительна к примесям, не требует высокой локальной концентрации мономера и может приводить к образованию полимеров в природных условиях.

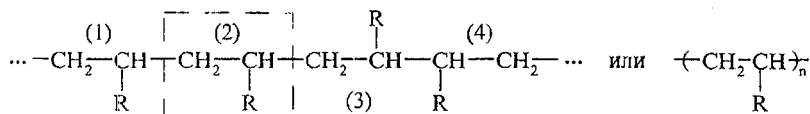
4.3. Типы структурных звеньев макромолекул

Строение структурного звена макромолекулы зависит не только от строения мономера, но и от *типа реакции образования данного полимера*.

Рассмотрим основные типы структурных звеньев.

1. Структурное звено макромолекулы при полимеризации виниловых мономеров $CH_2=CH-R$.

В этом случае структурным звеном макромолекул является группа $-CH_2-CH(R)-$

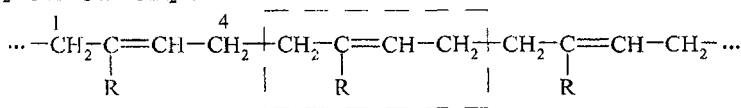


где $R=H, CH_3, C_2H_5, Cl, Br$ и другие заместители.

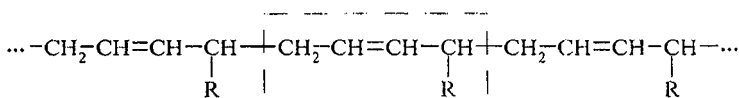
Звенья 1, 2, 3 и 4 соответствуют одной структурной формуле.

2. Структурное звено макромолекулы при полимеризации диеновых мономеров.

При полимеризации 1,3-диеновых мономеров $CH_2=CR-CH=CH_2$ (путем присоединения в положениях 1 и 4) в макромолекулы входят звенья $-CH_2-CR=CH-CH_2-$:



Из мономеров типа $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{R}$ образуются звенья

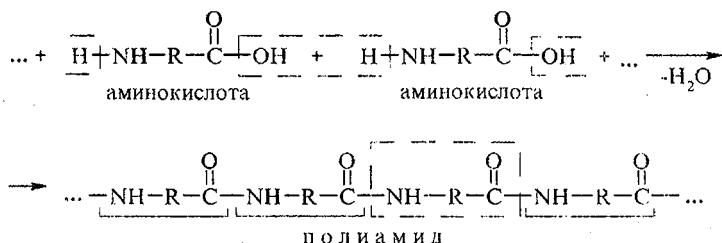


В случае полимеризации по типу 1,2-присоединения структурное звено аналогично звеньям виниловых мономеров $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{R}$, где $\text{R} = -\text{CH}=\text{CH}_2$.

3. Структурное звено макромолекулы при поликонденсации мономера с разными функциональными группами.

Структурное звено такой макромолекулы отличается по составу от исходного мономера и представляет собой остаток его молекулы.

Например, поликонденсация аминокислоты $\text{H}_2\text{N}-\text{R}-\text{COOH}$ с образованием полиамида сопровождается отщеплением воды по схеме:



Структурное звено макромолекулы полиамида $-\text{NH}-\text{R}-\text{CO}-$ является остатком исходной аминокислоты после отщепления атома водорода от аминогруппы $-\text{NH}_2$ и гидроксила от карбоксильной группы $-\text{COOH}$.

4. Структурное звено макромолекулы при поликонденсации с участием двух мономеров.

В этом случае структурное звено содержит остатки обоих мономеров.

Например, нейлон (полиамид-6,6), который образуется при поликонденсации гексаметилендиамина и адипиновой кислоты:



4.4. Контрольные вопросы

1. Укажите признаки реакции полимеризации:

- | | |
|---------------------------|--|
| а) реакция замещения; | д) процесс ступенчатый; |
| б) реакция отщепления; | е) разный элементный состав полимера и мономера; |
| в) реакция присоединения; | ж) одинаковый элементный состав полимера и мономера. |
| г) процесс цепной; | |

Ответ 1: в, д, ж.

Ответ 2: в, г, ж.

Ответ 3: б, д, е.

Ответ 4: а, г, е.

Ответ 5: в, г, е.

2. К какому типу реакций относится поликонденсация?

Ответ 1: Присоединения.

Ответ 2: Отщепления (элиминирования).

Ответ 3: Замещения

Ответ 4: Изомеризации.

3. Укажите соединения, которые можно использовать в качестве мономеров в полимеризации:

- | | |
|--|--|
| а) $\text{HOOC}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$ | г) $\text{C}_2\text{H}_5-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}$ |
| б) $\text{CH}_2=\text{CCl}_2$ | д) $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_5-\text{COOH}$ |
| в) $\text{HO}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OH}$ | е) $\text{HO}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{COOH}$ |

Ответ 1: в, д, е.

Ответ 2: б.

Ответ 3: а, б, г.

Ответ 4: в, д.

Ответ 5: а, б.

4. Укажите соединения, которые можно использовать в качестве мономеров в поликонденсации:

- | | |
|--|--|
| а) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$ | г) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$ |
| б) $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$ | д) $\text{HOOC}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$ |
| в) $\text{HO}(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$ | е) $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ |

Ответ 1: а+г, б, в, д+е.

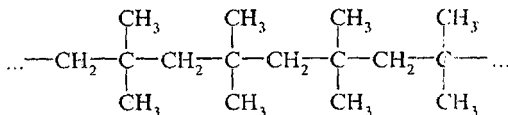
Ответ 2: в, д, е.

Ответ 3: б, в, е.

Ответ 4: б, в, д+е

Ответ 5: б, г+д, е

5. Какой мономер использован для получения полимера:



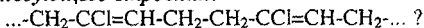
Ответ 1. $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$.

Ответ 2. $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}_2$.

Ответ 3. $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)_2$.

Ответ 4. $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$.

6. Какова формула мономера, если при его полимеризации образуются макромолекулы следующего строения:



Ответ 1. $\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{Cl}$.

Ответ 2. $\text{CH}_2=\text{CCl}-\text{CH}=\text{CH}_2$.

Ответ 3. $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2-\text{Cl}$.

Ответ 4. $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$.

5. СИНТЕТИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ



Синтетическими полимерами называют высокомолекулярные соединения, полученные из мономеров в искусственных условиях (в химическом реакторе).

Синтетические высокомолекулярные соединения широко используются в самых разнообразных сферах деятельности человека. Материалы на их основе открывают принципиально новые возможности в технике, научном и художественном творчестве, помогают создать и обеспечить комфорт существования. В настоящее время актуальной является проблема синтеза полимеров с заранее заданными свойствами.

В таблицах 5.1 и 5.2 представлены некоторые из важнейших синтетических полимеров. Краткие сведения* о них приведены ниже.

Таблица 5.1

Полимеры, получаемые реакцией полимеризации

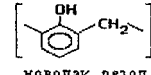
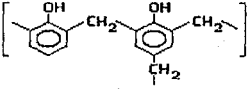


№ п/п	П О Л И М Е Р		Формула мономера	№ п/п	П О Л И М Е Р		Формула мономера
	Название	Формула			Название	Формула	
1	Полиэтилен	$(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n$	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	7	Полибутадиен	$(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n$	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$ $\text{CH}=\text{CH}$
2	Полипропилен	$(-\text{CH}_2-\text{CH}-)_n$ CH_3	$\text{CH}_2=\text{CH}$ CH_3			8	Полиизопрен
3	Полистирол (поли- винилбензол)	$(-\text{CH}_2-\text{CH}-)_n$ 	$\text{CH}_2=\text{CH}$ 	9	Полихлоропрен		
4	Поливинил- хлорид	$(-\text{CH}_2-\text{CH}-)_n$ Cl	$\text{CH}_2=\text{CH}$ Cl			10	Бутадиен- стирольный каучук (СКС)
5	Тефлон	$(-\text{CF}_2-\text{CF}_2-)_n$	$\text{CF}_2=\text{CF}_2$	10	Бутадиен- стирольный каучук (СКС)		
6	Полиметил- метакрилат	$(-\text{CH}_2-\text{C}-)_n$ CH_3 $\text{C}=\text{O}$ $\text{O}-\text{CH}_3$	$\text{CH}_2=\text{C}$ CH_3 $\text{C}=\text{O}$ $\text{O}-\text{CH}_3$				

* Использована литература:

1. А.М. Шур "Высокомолекулярные соединения", 3-е изд., - М.: "Высшая школа", 1981.
2. Энциклопедия полимеров, в 3-х томах. - М.: "Советская энциклопедия", 1972.
3. Краткая химическая энциклопедия, в 5-ти томах. - М.: "Советская энциклопедия", 1963.

Таблица 5.2

Полимеры, получаемые реакцией поликонденсации

№ п/п	ПОЛИМЕР		Формулы мономеров
	Название	Формула	
11	Лавсан	$[-O-CH_2CH_2-O-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=O)-]_n$	$HO-CH_2CH_2-OH + HO-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=O)-OH$
12	Капрон (полиамид-6)	$[-NH-(CH_2)_5-\text{C}(=O)-]_n$	$CH_2-CH_2-CH_2-\text{C}(=O)-NH_2$ (полимеризация) + $NH_2-(CH_2)_5-\text{C}(=O)-OH$ (поликонденсация)
13	Найлон (полиамид-6,6)	$[-NH-(CH_2)_6-NH-\text{C}(=O)-(CH_2)_4-\text{C}(=O)-]_n$	$NH_2-(CH_2)_6-NH_2 + HO-\text{C}(=O)-(CH_2)_4-\text{C}(=O)-OH$
14	Фенол-формальдегидные смолы	<div style="text-align: center;">  <p>новоллак, резол</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>резит</p> </div>	<div style="text-align: center;">  </div> + <div style="text-align: center;">  </div>

1. Полиэтилен. В зависимости от условий полимеризации различают три вида полиэтилена.

1. Полиэтилен высокого давления (ВД) или низкой плотности (НП), получаемый при давлении 1000-3000 атм и температуре около 180 °С; инициатором служит кислород (радикальная полимеризация). Макромолекулы полиэтилена, полученного этим способом, имеют разветвленное строение, этим объясняется его невысокая плотность (менее плотная упаковка макромолекул).

2. Полиэтилен среднего давления (полиэтилен СД) получают в среде разбавителя при 35-40 атм и 125-150°С на металлоксидных катализаторах.

3. Полиэтилен низкого давления (НД) или высокой плотности (ВП). Полимеризацию проводят в среде органического растворителя при давлении около 5 атм и температуре ниже 80°С. Катализаторами являются металлоорганические комплексы (катализаторы Циглера-Натта). Процесс идет по ионному механизму.

Несмотря на то, что различные виды полиэтилена получают из одного и того же мономера, они представляют собой совершенно различные материалы, отличаясь друг от друга не меньше, чем от других полимеров. Это объясняется различными геометрическими формами макромолекул и разной способностью к кристаллизации.

Полиэтилен высокого давления состоит из разветвленных макромолекул и представляет собой мягкий и эластичный материал. Полиэтилены среднего и низкого давления, имеющие линейное строение и довольно высокую степень кристалличности (85-90%), — жесткие продукты. Все полиэтилены обладают высокой морозостойкостью (низкой температурой хрупкости) и могут эксплуатироваться при температурах до -70 °С, некоторые марки сохраняют свои ценные свойства при температурах ниже -120 °С. Полиэтилены, являясь предельными углеводородами, стойки по отношению ко многим агрессивным средам (кислотам, щелочам и т.д.) и органическим жидкостям.

В промышленности полиэтилен разных марок выпускается в виде блоков, листов и гранул. Перерабатываются они в изделия главным образом методом литья под давлением, экструзии (выдавливание размягченного полимера через сопло шприц-машины) и выдувания. Из полиэтилена производят бесшовные коррозионно-стойкие трубки, изоляционные оболочки электропроводов и пленки, широко применяемые в качестве упаковочного материала, для изготовления покрытий, перегородок, в сельском хозяйстве и т.д. При помощи литья под давлением или выдувания получают различную тару (бутылки, ведра и т.п.). Благодаря прекрасным диэлектрическим свойствам полиэтилен применяется для изоляции электрических кабелей в телевидении, радиолокации и многопроводной телефонной связи.

Полиэтилен хорошо сваривается. Пропуская струю сжатого воздуха со взвешенными в ней частицами полимера через воздушно-ацетиленовое пламя и направляя эту струю на металлические изделия, можно покрыть их сплошным защитным слоем (метод газопламенного напыления).

Существенным недостатком полиэтилена является его быстрое старение, которое, однако, можно резко замедлить при введении в полимер противостарителей (фенолы, амины, газовая сажа).

2. Полипропилен. Полимеризация пропилена осуществляется в условиях, близких к тем, которые применяются при получении полиэтилена низкого давления. При этом образуется стереорегулярный (изотактический) полипропилен. Этот полимер легко кристаллизуется и обладает высокой температурой плавления (175°C). Кристаллический полипропилен – наиболее легкий из всех известных жестких полимеров (относительная плотность 0,9); он отличается высокой прочностью на разрыв и твердостью. Благодаря кристаллической структуре стереорегулярный полипропилен сохраняет форму и хорошие механические свойства вплоть до температуры плавления и может поэтому подвергаться обычной стерилизации. По прочности полипропилен превосходит полиэтилен, но уступает ему по морозостойкости (температура хрупкости от -5 до -15°C). Однако этот недостаток устраняется путем введения в макромолекулу изотактического полипропилена звеньев этилена (например, при сополимеризации пропилена с этиленом).

Стереорегулярный полипропилен обладает такими же диэлектрическими свойствами, как и полиэтилен, но химически более устойчив при повышенных температурах. При помощи тех же методов, которые используются при переработке полиэтилена, из полипропилена изготавливают трубы для горячих жидкостей, прозрачные пленки с низкой проницаемостью для жидкостей и газов, бутылки и различные сосуды для химической промышленности.

Полипропилен является экологически чистым материалом. За столь ценные свойства он получил титул "короля пластмасс".

При сополимеризации пропилена с этиленом получают некристаллизующиеся сополимеры, которые проявляют свойства каучука, отличающегося повышенной химической стойкостью и сопротивлением старению.

3. Полистирол. Полимеризацию стирола чаще всего проводят в присутствии инициаторов по радикальному механизму. Молекулярная масса полимера в зависимости от условий реакции колеблется в пределах 50-300 тыс.

Полистирол – бесцветное, твердое стеклоподобное вещество, пропускающее до 90% лучей видимого спектра; плотность 1,05. Строение цепи регулярное (по типу "голова-хвост").

Полистирол отличается большой стойкостью к воде, кислотам (в том числе плавиковой) и щелочам; растворяется в ароматических углеводородах и сложных эфирах, не растворяется в бензине и спирте. Благодаря высоким диэлектрическим свойствам полистирол широко используется в радиотехнике и других отраслях высокочастотной техники.

Обладая ароматической природой, полистирол довольно легко вступает в реакции замещения в фенильных группах (нитрование, сульфирование и т.д.). Эти превращения используются в производстве ионообменных смол, полимерных красителей и т.п.

Для переработки полистирола в изделия применяют метод литья под давлением, прессование, экструзию, выдувание. В производстве линз и электротехнических деталей применяется механическая обработка блоков и пластин из полистирола.

Полистирольные волокна обладают прозрачностью и упругостью, что позволило применять их в волоконной оптике, электротехнике, производстве армированных пластиков.

Полистирол используется для получения *пенопластов* и материалов на их основе. Пенопласт получают при нагревании смеси полистирола с поробразователем (веществом, разлагающимся с выделением газа) выше температуры размягчения полимера (около 180-200° С). При этом происходит разложение поробразователя с выделением газов, которые "раздувают" полужидкую массу в пенопласт.

4. Поливинилхлорид (ПВХ). Полимеризацию винилхлорида главным образом проводят в водной суспензии (мономер и инициатор не растворимы в воде) под давлением 4-12 атм при 30-70 °С. Инициаторами служат органические пероксиды. Реакция происходит по радикальному механизму и приводит к образованию атактического (нестереорегулярного) полимера.

При температурах выше 140 °С поливинилхлорид заметно разлагается с выделением HCl. Для повышения термостабильности в полимер вводятся стабилизаторы, тормозящие процесс разложения (органические соли свинца, кальция, амины и т.п.).

ПВХ является жесткоцепным полимером с довольно высокой температурой размягчения. Для увеличения пластичности ПВХ в полимер добавляются пластификаторы (малолетучие вещества, снижающие температуру стеклования полимера).

Пластифицированный ПВХ (пластикат) применяется для производства гибкой пленки, линолеума, кожзаменителей, различных изделий широкого потребления.

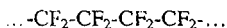
Непластифицированный ПВХ (винипласт) – твердый упругий материал с высокой прочностью на удар. Из него получают пленки, листы, трубы, вентили, детали насосов и т.д., которые могут эксплуатироваться при температурах, не превышающих 50-60°С. Винипласт сваривается, склеивается и хорошо перерабатывается механическими методами; им можно футеровать электролизные ванны, резервуары для кислот и другие сосуда.

ПВХ используется для получения мягких и жестких пенопластов.

Несмотря на ряд ценных свойств, у ПВХ имеются некоторые недостатки, которые могут быть в той или иной степени устранены химической модификацией полимера или сополимеризацией винилхлорида с другими мономерами.

5. Политетрафторэтилен (тефлон, фтороласт-4). Полимеризация тетрафторэтилена проводится обычно водно-эмульсионным способом при 70-80 °С и давлении 40-100 атм в присутствии инициаторов.

Вследствие симметричного линейного строения политетрафторэтилен



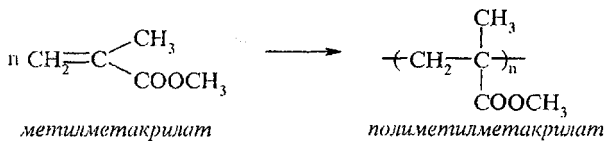
имеет кристаллическую структуру и высокую температуру плавления (320-327 °С). Суммарный дипольный момент полимера равен 0, поэтому тефлон является прекрасным диэлектриком. Температурный интервал эксплуатации очень велик: от -190 °С до +300 °С. При этом полимер отличается высокой химической стойкостью: на него не действуют концентрированные кислоты и щелочи, галогены, царская водка и фтороводородная кислота. Термическое разложение тефлона начинается при рекордной для полимеров температуре - +425 °С.

Для переработки тефлона в изделия применяется метод холодного прессования порошкообразного полимера в цилиндрические заготовки, которые затем подвергаются механической обработке на токарных станках.

Тефлон используется в химическом машиностроении для изготовления пластин, кранов, вентилей, клапанов и т.д., применяемых при высокой температуре в среде концентрированных минеральных кислот. Высокое сопротивление износу и низкий коэффициент трения сделали тефлон незаменимым материалом для производства подшипников, работающих в агрессивных средах или в контакте со сжиженными газами (кислород, водород и т.п.) и не требующих смазки.

Важное применение тефлон находит в быту. Тефлоновой пленкой как антипригарным покрытием защищают металлическую посуду и гладящую поверхность утюгов.

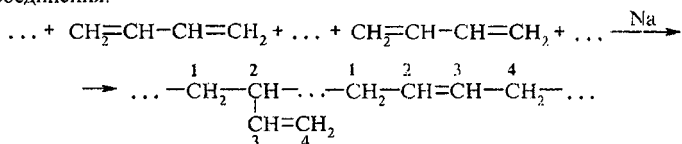
6. Полиметилметакрилат - представитель полиакрилатов. К этой группе относятся полимеры и сополимеры акриловой кислоты $CH_2=CH-COOH$, метакриловой кислоты $CH_2=C(CH_3)-COOH$ и их эфиров, акрилонитрила $CH_2=CH-CN$, акриламида $CH_2=CH-CONH_2$ и некоторых производных. В промышленности полимеризация этих мономеров осуществляется в присутствии пероксида бензоила или водорастворимых пероксидов блочным, эмульсионным или суспензионными способами. При получении органического стекла ("плексиглас") из метилового эфира метакриловой кислоты (метилметакрилата) $CH_2=C(CH_3)-COOCH_3$ раствор пероксида бензоила $(C_6H_5CO)_2O_2$ в мономере, содержащем 5-15% пластификатора для уменьшения хрупкости, перемешивается на холоду до образования вязкого продукта (форполимера), который затем заливается в форму и нагревается до отверждения. Процесс идет с образованием полиметилметакрилата по схеме:



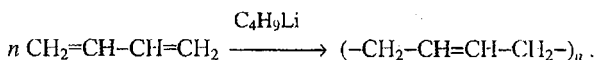
Листовое органическое стекло легко перерабатывается методом вакуумного формования, сохраняя при этом полированную поверхность. Полиметилметакрилат благодаря низкой плотности (1,18 г/см³), легкой формовости и малой хрупкости (прочность практически постоянна в пределах от -180 до +60°С) широко используется для остекления самолетов и в качестве предохранительных стекол приборов. Он

применяется также для изготовления оптических систем, предметов широкого потребления, протезов и медицинского оборудования.

7. **Полибутадиен** - первый синтетический каучук, полученный по методу Лебедева при полимеризации дивинила под действием металлического натрия, представлял собой полимер нерегулярного строения со смешанным типом звеньев 1,2- и 1,4-присоединения:



В присутствии органических пероксидов (радикальная полимеризация) также образуется полимер нерегулярного строения со звеньями 1,2- и 1,4- присоединения. Каучуки нерегулярного строения характеризуются невысоким качеством при эксплуатации. Избирательное 1,4-присоединение происходит при использовании металлоорганических катализаторов (например, бутиллития $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$, который не только инициирует полимеризацию, но и определенным образом координирует в пространстве присоединяющиеся молекулы диена):

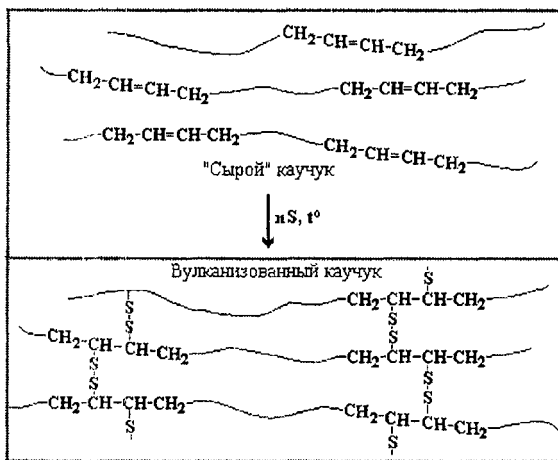


Стереорегулярный каучук марки СКД (синтетический каучук дивиниловый) обладает высоким содержанием 1,4-*cis*-звеньев и мало отличается по ряду показателей от натурального каучука, а по стойкости к старению даже превосходит его.

Особенно широкое применение нашли сополимеры бутадиена. Соплимеры со стиролом (СКС - синтетический каучук стирольный) являются каучуками общего назначения и значительно превосходят по свойствам полибутадиен. В сочетании с наполнителями и пластификаторами они применяются для большинства резиновых изделий. Соплимеры бутадиена с акрилонитрилом $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}$ при содержании последнего 18-40% (марки СКН-18, СКН-24, СКН-40) используются для изготовления бензо- и маслостойких рукавов, уплотнительных прокладок, транспортёрных лент, частей обуви и т.д.

Для практического использования каучуки превращают в резину.

Резина - это вулканизированный каучук с наполнителем (сажа). Суть процесса вулканизации заключается в том, что нагревание смеси каучука и серы приводит к образованию 3-х мерной сетчатой структуры из линейных макромолекул каучука, придавая ему повышенную прочность. Атомы серы присоединяются по двойным связям макромолекул и образуют между ними сшивающие дисульфидные мостики:



Сетчатый полимер отличается от линейного отсутствием текучести и проявляет повышенную упругость – высокоэластичность (способность к высоким обратимым деформациям).

В зависимости от количества сшивающего агента (в данном случае серы) можно получать сетки с различной частотой сшивки. Предельно сшитый натуральный каучук – *эбонит* – не обладает эластичностью и представляет собой твердый материал.

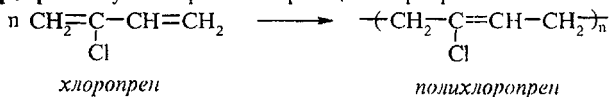
8. Полиизопрен. Синтетический полиизопрен – аналог натурального каучука. Полимеризацию изопрена и его сополимеризацию с другими мономерами проводят главным образом эмульсионным (латексным) способом в присутствии водорастворимых инициаторов. Иницирование с использованием окислительно-восстановительных систем (например, $\text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$) позволяет вести полимеризацию даже при -20°C . Такие низкие температуры благоприятствуют образованию полимеров более регулярного строения с высоким содержанием 1,4-*цис*-звеньев, обладающих хорошей разрывной прочностью, высокой эластичностью и другими ценными техническими свойствами. Регулярность строения полиизопрена может быть резко увеличена при проведении полимеризации в растворе (например, в петролейном эфире) в присутствии металлического лития. Таким способом получают каучуки марки СКИ (Россия), "Коралл" (США). При использовании комплексных металлоорганических катализаторов Циглера-Натта получают СКИ-3 (Россия), "Америпол" (США). Каучуки типа СКИ превосходят по ряду характеристик натуральный каучук.

Сополимеризация смесей из 97-98% изобутилена $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ и 2-3% изопрена при температуре около -90°C в среде этилена, пропилена или хлорметана в присутствии AlCl_3 приводит к образованию *бутилкаучука*, отличающегося химической стойкостью, низкой газопроницаемостью и устойчивостью к высоким температурам и старению. Из бутилкаучука производят автокамеры, надувные лодки, прокладки, клей, им футеруют (покрывают) химическую аппаратуру и т.д.

Бромбутилкаучук – продукт неполного бромирования бутилкаучука – прочно связывается с другими каучуками и хорошо совмещается с ними, что позволяет использовать его для герметизации резиновых изделий, изготовленных из иных полимеров.

Для производства электроизоляционных, антикоррозионных и герметизирующих материалов (герметиков), клеев, формовочных масс, а также связующих компонентов твердого ракетного топлива применяют *жидкие каучуки*, способные превращаться при вулканизации в резиноподобные продукты. К ним относятся диеновые полимеры с низкой молекулярной массой (олигомеры).

9. Полихлоропрен получают при полимеризации хлоропрена по схеме:



Полихлоропрен и сополимеры хлоропрена со стиролом $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$, изопреном $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}_2$, акрилонитрилом $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}$ или другими мономерами используются в производстве изделий, от которых требуется высокая стойкость к маслам, нагреву, истиранию, негорючесть, газонепроницаемость и устойчивость к действию озона, кислорода, света, кислот и щелочей. Клей на основе этих каучуков обладает рядом преимуществ перед клеем, изготовленным из натурального каучука. При полимеризации и сополимеризации фторопрена (атом хлора в молекуле хлоропрена замещен на фтор) получают фторопреновые каучуки, отличающиеся большей морозостойкостью от соответствующих полихлоропренов.

10. Бутадиен-стирольный каучук (СКС) – сополимер бутадиена и стирола. В зависимости от соотношения мономеров в исходной смеси получают каучуки с различным содержанием стирольных звеньев в сополимере (марки СКС-18, СКС-28, СКС-40 и т.п.). Это каучуки общего назначения, значительно превосходящие по свойствам полибутадиен. В сочетании с наполнителями и пластификаторами они применяются для большинства резиновых изделий (в том числе для изготовления жевательных резинок).

11. Лавсан (полиэтилентерефталат) – представитель полиэфиров. Это продукт поликонденсации двухатомного спирта этиленгликоля $\text{HO}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OH}$ и двухосновной кислоты – терефталевой (1,4-бензолдикарбоновой) кислоты $\text{HOOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}$ (обычно используется не сама терефталевая кислота, а ее диметилвый эфир). Полимер относится к линейным полиэфирам. Наличие регулярно расположенных по цепи макромолекулы полярных групп $-\text{O}-\text{CO}-$ приводит к усилению межмолекулярных взаимодействий, придавая полимеру жесткость. Прядение волокна на основе лавсана осуществляется из расплава с последующей вытяжкой нитей при 80-120 °С. Волокно обладает высокой механической прочностью и устойчивостью к действию повышенных температур, света, окислителей. Лавсан является полноценным заменителем натуральной шерсти. Пленки из него при очень малой толщине обладают большой прочностью. Это свойство используется при изготовлении магнитофонной ленты.

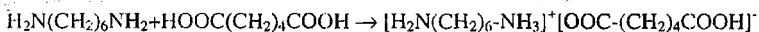
12. Капрон (полиамид-6) – представитель полиамидов. В промышленности его получают путем полимеризации производного ε-аминокапроновой кислоты – капролактама. Процесс ведется в присутствии воды, играющей роль активатора, при температуре 240-270 °С и давлении 15-20 кгс/см² в атмосфере азота.

Благодаря сильному межмолекулярному взаимодействию, обусловленному водородными связями между группами $-\text{CO}-\text{NH}-$, полиамиды представляют собой труднорастворимые высокоплавкие полимеры с температурой плавления 180-250 °С. Полиамиды применяются прежде всего для получения синтетического волокна. Вследствие нерастворимости в обычных растворителях прядение ведется сухим

методом из распула с последующей вытяжкой. Хотя полиамидные волокна прочнее натурального шелка, трикотаж и ткани, изготовленные из них, значительно уступают по гигиеническим свойствам из-за недостаточной гигроскопичности полимера. Полиамиды используются для производства технических тканей, канатов, рыболовных сетей. Шины с каркасом из полиамидного корда более долговечны. Полиамиды перерабатываются в очень прочные конструкционные изделия методами литья под давлением, прессования, штамповки и выдувания.

13. Найлон (анид, полиамид-6,6) получают поликонденсацией двух мономеров: адипиновой кислоты $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$ и гексаметилендиамина $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}_2$.

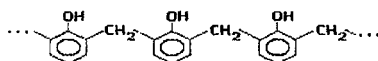
Цифры в названии "полиамид-6,6" означают число атомов углерода между амидными группами $-\text{NH}-\text{CO}-$ в структурном звене. Для обеспечения стóрой эквивалентности адипиновой кислоты и диамина сначала приготавливают их соль ("соль АГ") путём смешения реагирующих веществ в растворе метанола:



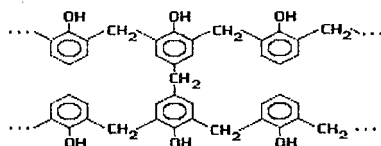
Затем нагревают водный раствор или суспензию (60-80%) очищенной соли в автоклаве. По окончании реакции расплавленный полиамид выдавливается из автоклава в виде непрерывной ленты, которая потом рубится на "крошку". Весь процесс поликонденсации и дальнейшие операции с расплавленным полимером проводят в атмосфере азота, тщательно освобожденного от кислорода во избежание окисления и потемнения полимера.

Области применения найлона, как и других полиамидов, - получение синтетического волокна и некоторых конструкционных деталей.

14. Фенолформальдегидные смолы - продукты поликонденсации фенола с формальдегидом. Реакция проводится в присутствии кислых (соляная, серная, щавелевая и другие кислоты) или щелочных катализаторов (аммиак, гидроксид натрия, гидроксид бария). При избытке фенола и кислом катализаторе образуется линейный полимер - *новолак*, цепь которого содержит приблизительно 10 фенольных остатков, соединенных между собой метиленовыми мостиками:



Новолаки - термопластичные полимеры, которые сами по себе не способны переходить в неплавкое и нерастворимое состояние. Но они могут превращаться в трехмерный полимер при нагревании их с дополнительной порцией формальдегида в щелочной среде. При использовании щелочных катализаторов и избытка альдегида в начальной стадии поликонденсации получают линейные цепи *резолы*, которые при дополнительном нагревании "сшиваются" между собой за счет групп $-\text{CH}_2\text{OH}$, находящихся в *пара*-положении фенольного кольца, с образованием трехмерного полимера - *резита*:



Таким образом, резолы являются термореактивными полимерами. Фенолоформальдегидные полимеры применяются в виде прессовочных композиций с различными наполнителями, а также в производстве лаков и клея.

6. ПРИРОДНЫЕ ПОЛИМЕРЫ

Природные органические полимеры (биополимеры) составляют основу всех животных и растительных организмов.

В растительном мире широко распространены **полисахариды** (целлюлоза, крахмал, пектиновые кислоты и др.) и **полиизопрены** (натуральный каучук, гуттаперча, фрагменты липидов и т.п.).

Белки являются основным органическим веществом, из которого построены клетки животного организма (в растительных клетках белка содержится меньше).

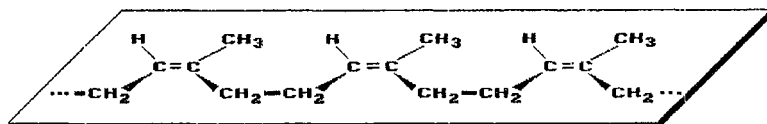
Функции белков в организме универсальны: ферментативная, структурная, рецепторная, сократительная, защитная, транспортная, регуляторная.

Нуклеиновые кислоты осуществляют хранение, воспроизводство и реализацию генетической информации, управляют точным ходом биосинтеза белков в клетках.

6.1. Натуральный каучук

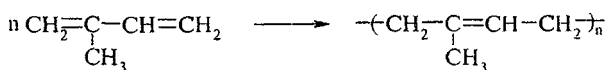
Натуральный каучук - природный высокомолекулярный непредельный углеводород состава $(C_5H_8)_n$, где $n = 1000 - 3000$.

Установлено, что этот полимер состоит из повторяющихся звеньев 1,4-*цис*-изопрена и имеет стереорегулярное строение.



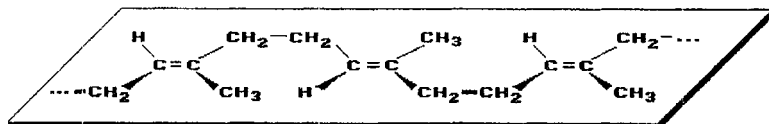
1,4-*цис*-полиизопрен

Макромолекулы натурального каучука обладают высокой гибкостью. Полиизопрен можно рассматривать как продукт полимеризации изопрена (2-метилбутадиена-1,3) по 1,4-положениям (*часть II, раздел 5.3.2*):



Однако в клетках растений-каучуконосов синтез полиизопрена стереорегулярного строения (1,4-*цис*-) осуществляется иным, более сложным, способом - путем многостадийных биохимических превращений.

Другой природный полимер - гуттаперча - также состоит из звеньев 1,4-изопрена, но имеет иное пространственное строение:



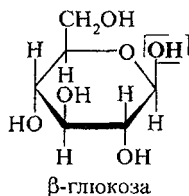
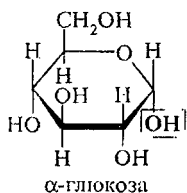
1,4-*транс*-полиизопрен

Полиизопреновые структуры с невысокой степенью полимеризации содержатся в смоле хвойных деревьев, в эфирных маслах растений (герани, розы, лаванды, лимона и др.), входят в состав некоторых липидов.

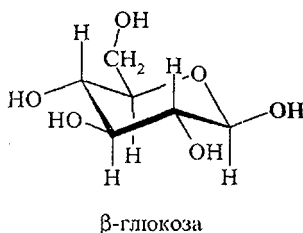
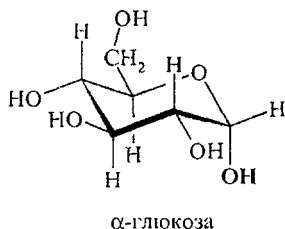
6.2. Полисахариды

Полисахариды - это природные высокомолекулярные углеводы, макромолекулы которых состоят из остатков моносахаридов.

Основные представители - **крахмал** и **целлюлоза** - построены из остатков одного моносахарида - глюкозы. Крахмал и целлюлоза имеют одинаковую молекулярную формулу $(C_6H_{10}O_5)_n$, но совершенно различные свойства. Это объясняется особенностями их пространственного строения. Крахмал состоит из остатков α -глюкозы, а целлюлоза - β -глюкозы, которые являются пространственными изомерами и отличаются лишь положением одной гидроксильной группы - полуацетальной (*часть IV, раздел 5.1*):

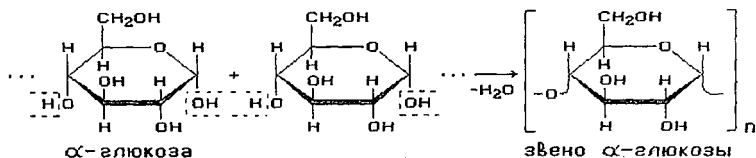


С учетом пространственного строения шестичленного цикла формулы этих изомеров имеют вид:



6.2.1. Крахмал

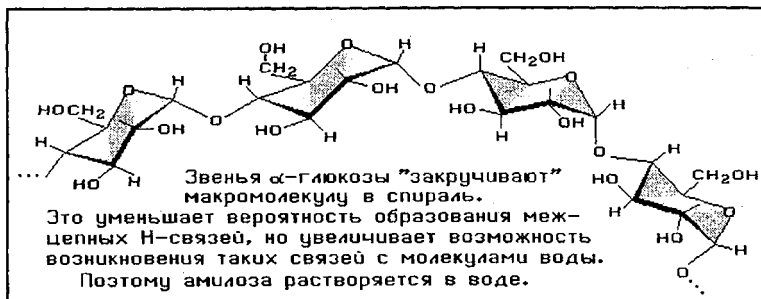
Крахмалом называется смесь двух полисахаридов, построенных из остатков циклической α -глюкозы.



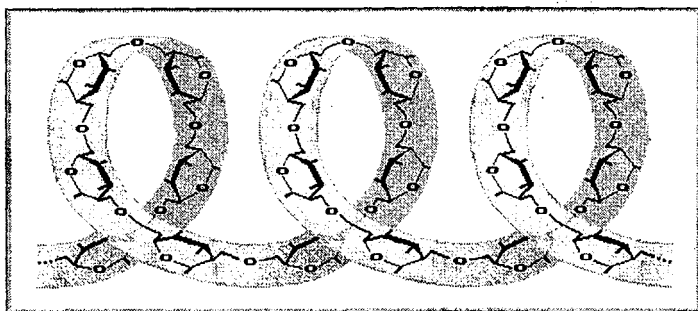
В его состав входят:

- амилоза (внутренняя часть крахмального зерна) - 10-20%;
- амилопектин (оболочка крахмального зерна) - 80-90%.

Цепь **амилозы** включает 200 - 1000 остатков α -глюкозы (средняя мол.масса 160 000) и имеет неразветвленное строение.

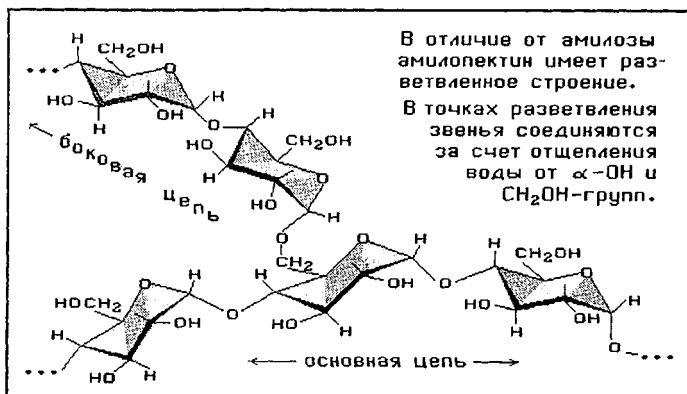


Макромолекула амилозы представляет собой спираль, каждый виток которой состоит из 6 звеньев α -глюкозы:



При взаимодействии амилозы с иодом в водном растворе молекулы иода входят во внутренний канал спирали, образуя так называемое *соединение включения*. Это соединение имеет характерный синий цвет. Данная реакция используется в аналитических целях для обнаружения как крахмала, так и иода (иодкрахмальная проба).

Амилопектин состоит из разветвленных макромолекул, молекулярная масса которых достигает 1 - 6 млн.



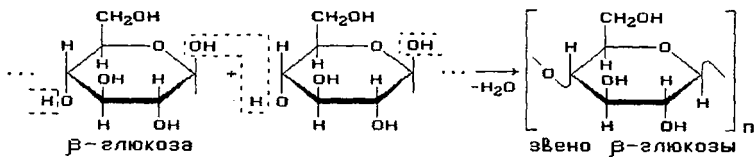
Подобно амилопектину построен гликоген (животный крахмал).

6.2.2. Целлюлоза

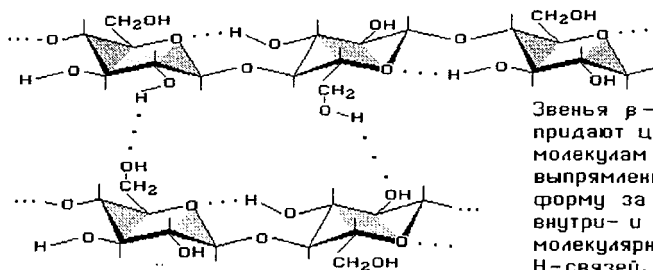
Целлюлоза (клетчатка) - наиболее распространенный растительный полисахарид.

Этот биополимер обладает большой механической прочностью и выполняет роль опорного материала растений, образуя стенку растительных клеток. Используется в производстве волокон и бумаги. В большом количестве целлюлоза содержится в древесине и хлопке.

Цепи целлюлозы построены из остатков β -глюкозы и имеют линейное строение.



Молекулярная масса целлюлозы - от 400 000 до 2 млн.



Звенья β -глюкозы
придают цепным
молекулам
выпрямленную
форму за счет
внутри- и меж-
молекулярных
H-связей.

Поэтому целлюлоза имеет волокнистую структуру и нерастворима.

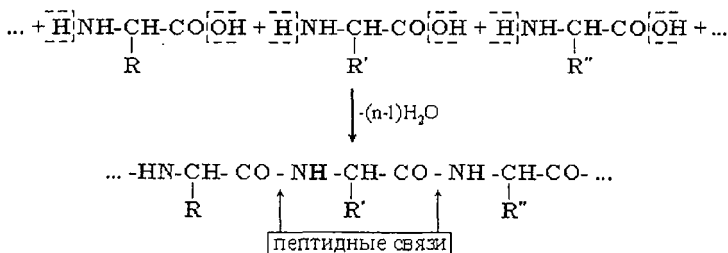
Целлюлоза относится к наиболее жесткоцепным полимерам.

6.3. Белки

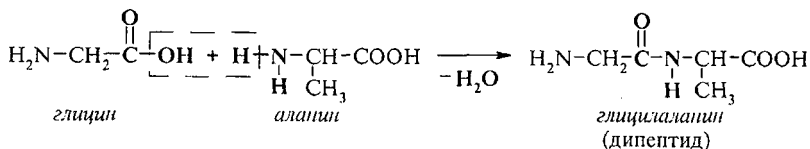
• Белки - биополимеры, построенные из остатков α -аминокислот, соединенных **пептидными** (амидными) связями.

Макромолекулы белков представляют собой полипептиды, содержащие свыше 100 аминокислотных остатков (что соответствует молекулярной массе от 10000 до нескольких миллионов).

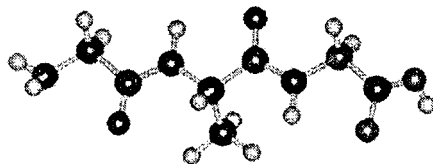
Формально образование белковой макромолекулы можно представить как реакцию поликонденсации α -аминокислот :



При взаимодействии двух молекул α -аминокислот происходит реакция между аминогруппой одной молекулы и карбоксильной группы - другой. Это приводит к образованию *дипептида* (часть V, раздел 8.3).



Из трех молекул α -аминокислот (глицин+аланин+глицин) образуется *трипептид* $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2\text{COOH}$.



Модель молекулы трипептида *глицилаланилглицина*

Аналогично происходит образование тетра-, пента- и полипептидов.

Молекулярные массы различных белков составляют от 10000 до нескольких миллионов. Макромолекулы белков имеют строго определенное пространственное строение, что исключительно важно для проявления ими тех или иных биологических свойств. Несмотря на многочисленность белков, в их состав входят остатки лишь 22 α -аминокислот.

Функции белков в природе универсальны:

- каталитические (ферменты);
- регуляторные (гормоны);
- структурные (кератин шерсти, фиброин шелка, коллаген);
- двигательные (актин, миозин);
- транспортные (гемоглобин);
- запасные (казеин, яичный альбумин);
- защитные (иммуноглобулины) и т.д.

Разнообразные функции белков определяются α -аминокислотным составом и строением их высокоорганизованных макромолекул.

Выделяют 4 уровня структурной организации белков.

Первичная структура - определенная последовательность α -аминокислотных остатков в полипептидной цепи (рис. 6.1).

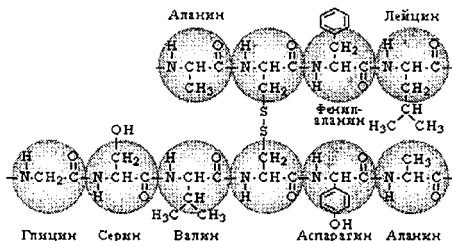


Рис. 6.1. Первичная структура белка

Вторичная структура - конформация полипептидной цепи, закрепленная множеством водородных связей между группами $=N-H$ и $>C=O$. Одна из моделей вторичной структуры - α -спираль (рис.6.2).

Третичная структура - форма закрученной спирали в пространстве, образованная главным образом за счет дисульфидных мостиков $-S-S-$, водородных связей, гидрофобных и ионных взаимодействий (рис. 6.3).

Четвертичная структура - агрегаты нескольких белковых макромолекул (белковые комплексы), образованные за счет взаимодействия разных полипептидных цепей (рис. 6.4).

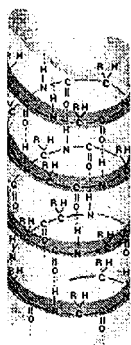


Рис. 6.2. Вторичная структура

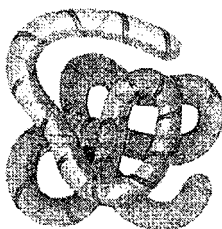


Рис. 6.3. Третичная структура

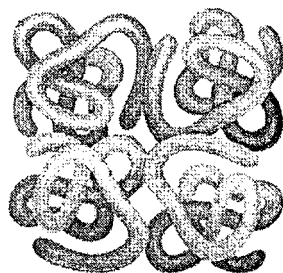


Рис. 6.4. Четвертичная структура

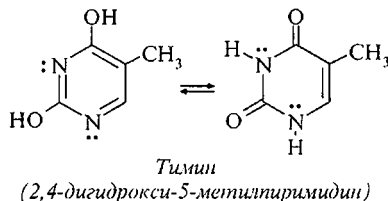
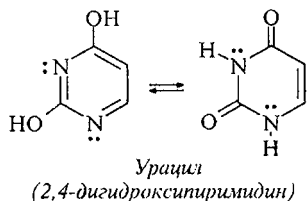
6.4. Нуклеиновые кислоты

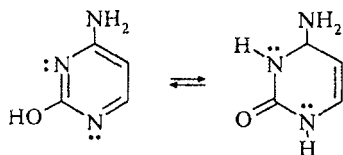
• *Нуклеиновые кислоты* - это биополимеры, макромолекулы которых состоят из многократно повторяющихся звеньев - *нуклеотидов*. Поэтому их называют также *полинуклеотидами*.

В состав нуклеотида - структурного звена нуклеиновых кислот - входят три составные части:

- азотистое основание - пиримидиновое или пуриновое (*часть V, разделы 7.3.1 и 7.3.2*);
- моносахарид - рибоза или 2-деоксирибоза (*часть IV, раздел 5.1*);
- остаток фосфорной кислоты $-O-PO(OH)-O-$.

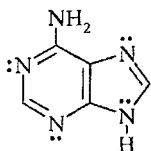
Пиримидиновые основания относятся к азотсодержащим гетероциклам:



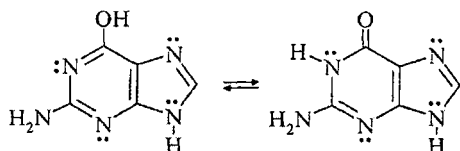


Цитозин
(4-амино-2-гидроксиимидин)

Пуриновые основания также являются гетероциклическими соединениями, в состав которых входит азот:

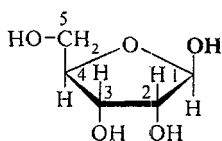


Аденин (6-аминопурин)

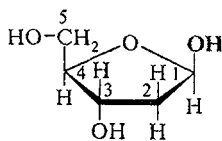


Гуанин (2-амино-6-гидроксиуриш)

Рибоза и 2-деоксирибоза относятся к моносахаридам, содержащим пять углеродных атомов (*часть IV, раздел 5.1*). В состав нуклеиновых кислот они входят в циклических β -формах:

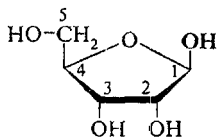


β -рибоза

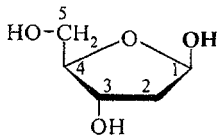


β -2-деоксирибоза

2-Дезоксирибоза отличается от рибозы отсутствием гидроксигруппы у атома С-2. В сокращенных формулах связи С-Н не изображаются.

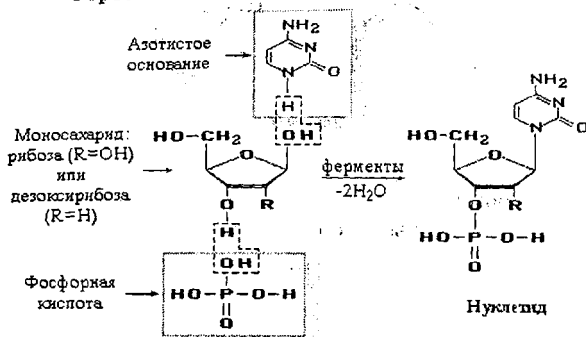


β -рибоза



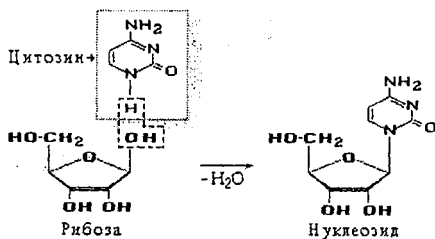
β -2-деоксирибоза

Строение и составные части нуклеотида



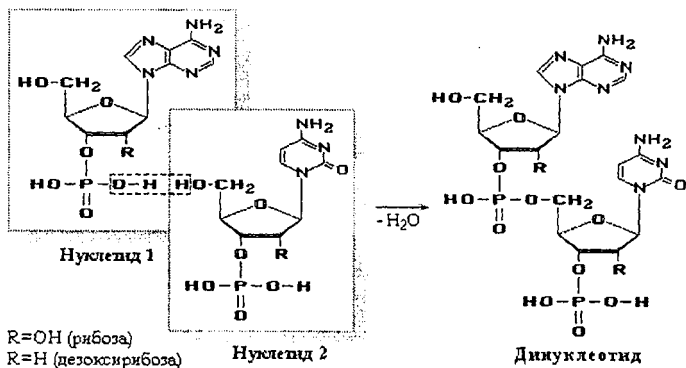
Нуклеотид - фосфорный эфир *нуклеозида*. В состав нуклеозида входят два компонента: моносахарид (рибоза или дезоксирибоза) и азотистое основание.

Состав и строение нуклеозида



6.4.1. Ди- и полинуклеотиды

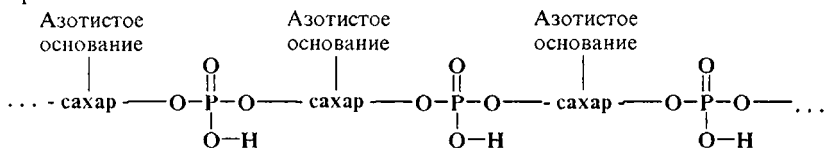
При конденсации под действием катализаторов (или ферментов) из двух нуклеотидов образуется *динуклеотид*:



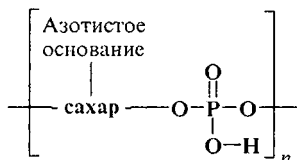
Поликонденсация различных нуклеотидов приводит к образованию *полинуклеотидов* (нуклеиновых кислот).

Полинуклеотиды относят к кислотам, т.к. в каждом структурном звене их макромолекул содержится остаток ортофосфорной кислоты, определяющий кислотные свойства за счет диссоциации связи О-Н.

Схематически строение полинуклеотида можно представить следующим образом:

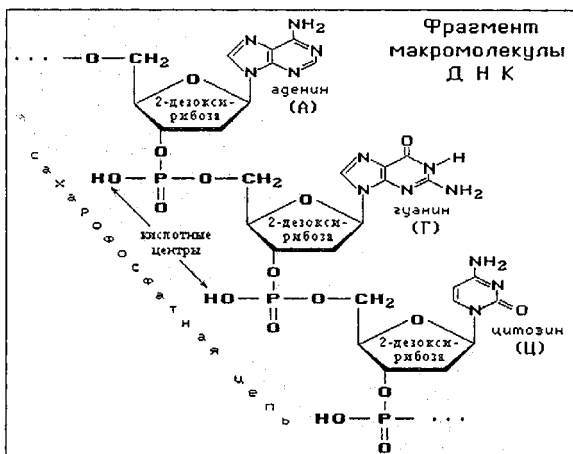


или



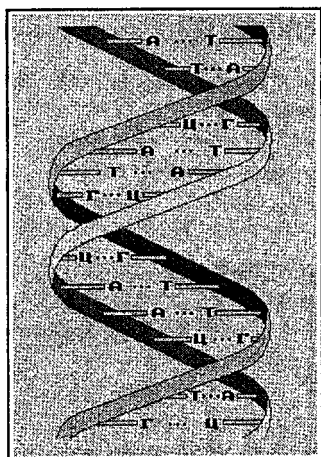
Главная цепь полинуклеотида, содержащая остатки сахара (моносахарида) и фосфорной кислоты, называется *сахарофосфатной цепью*.

В зависимости от того, какой моносахарид содержится в структурном звене полинуклеотида - рибоза или 2-деоксирибоза, различают *рибонуклеиновые кислоты* (РНК) и *дезоксирибонуклеиновые кислоты* (ДНК). Так, главная (сахарофосфатная) цепь в ДНК содержит остатки 2-деоксирибозы:



Молекулярная масса ДНК достигает десятков миллионов. Молекулярная масса РНК ниже - десятки тысяч и менее.

6.4.2. ДНК (дезоксирибонуклеиновые кислоты)

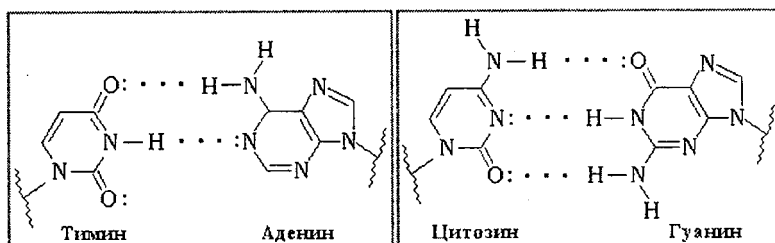


Макромолекула ДНК представляет собой две параллельные неразветвленные полинуклеотидные цепи, закрученные вокруг общей оси в двойную спираль.

Такая пространственная структура удерживается множеством водородных связей, образуемых азотистыми основаниями, направленными внутрь спирали.

Водородные связи возникают между пуриновым основанием одной цепи и пиримидиновым основанием другой цепи. Эти основания составляют комплементарные пары (от лат. *complementum* - дополнение).

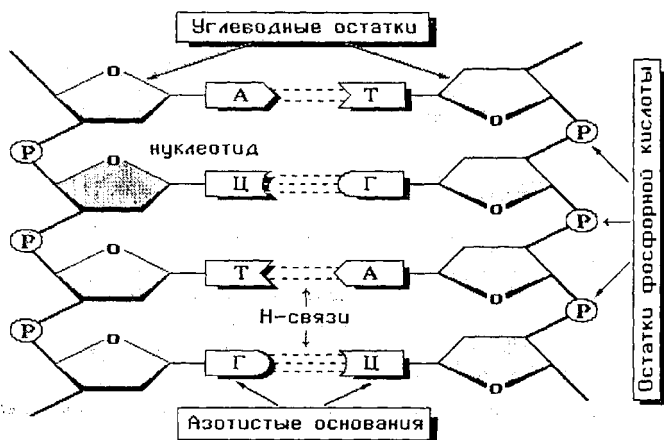
Образование водородных связей между комплементарными парами оснований обусловлено их пространственным соответствием:



*тимин (Т) комплементарен аденину (А),
цитозин (Ц) комплементарен гуанину (Г).*

Водородные связи между другими парами оснований не позволяют им разместиться в структуре двойной спирали.

Комплементарность цепей в ДНК

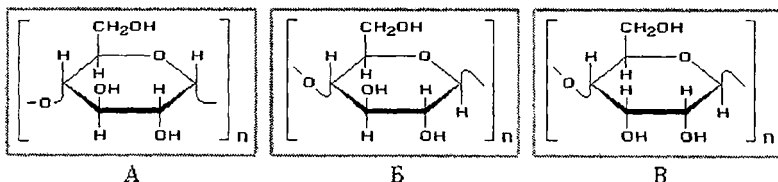


Способность ДНК не только хранить, но и использовать генетическую информацию определяется следующими ее свойствами:

- молекулы ДНК способны к репликации (удвоению), т.е. могут обеспечить возможность синтеза других молекул ДНК, идентичных исходным, поскольку последовательность оснований в одной из цепей двойной спирали контролирует их последовательность в другой цепи;
- молекулы ДНК могут направлять совершенно точным и определенным образом синтез белков, специфичных для организмов данного вида.

6.5. Контрольные вопросы

1. Какая из приведенных структур соответствует макромолекулам целлюлозы?



Ответ 1. структура А.

Ответ 2. структура Б.

Ответ 3. структура В.

Ответ 4. Все, т.к. эти структуры равноценны.

Ответ 4. Ни одна из приведенных структур.

2. Укажите составные части структурного звена полинуклеотидов (нуклеиновых кислот).

Ответ 1. Азотистое основание, остаток глюкозы и остаток фосфорной кислоты.

Ответ 2. Азотистое основание, рибоза (или дезоксирибоза) и остаток фосфорной кислоты.

Ответ 3. Гетероциклическое основание, рибоза (или дезоксирибоза) и остаток фтороводородной кислоты.

Ответ 4. Азотистое гетероциклическое основание, углеводородный остаток и остаток серной кислоты.

3. Что оказывает преимущественное влияние на способность ДНК к образованию двойной спирали?

Ответ 1. Пространственное строение углеводных остатков.

Ответ 2. Наличие атомов фосфора в главной цепи.

Ответ 3. Пространственное строение остатков фосфорной кислоты.

Ответ 4. Строение азотистых оснований.

4. Какие природные полимеры имеют разветвленное строение макромолекул:

а) амилоза;

г) нуклеиновые кислоты;

б) амилопектин;

д) натуральный каучук;

в) белки;

ж) целлюлоза?

Ответ 1: а, б.

Ответ 4: в.

Ответ 2: б.

Ответ 5: г, д.

Ответ 3: б, в.

Ответ 6: ж.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Закончив знакомство с учебным материалом данного пособия, целесообразно осмыслить и закрепить его с помощью электронного мультимедийного учебника на CD ROM или в Интернет (<http://cnit.ssau.ru>, www.uic.ssu.samara.ru/~chemistry). При этом рекомендуется ответить на все контрольные вопросы, обращаясь при необходимости к теоретическому материалу.

Такая последовательность учебной работы (знакомство с теорией по пособию, осмысление учебной информации и компьютерный тренинг с электронным учебником) гарантирует успешное (глубокое и прочное) усвоение учебного материала с минимальными затратами времени.

Работа с электронным учебником удобна еще и тем, что позволяет быстро (одним щелчком мыши) переходить к учебному материалу других частей комплекса, на которые в данной части комплекса имеются многочисленные ссылки.

ЛИТЕРАТУРА

Основная

1. Нифантьев Э.Е., Цветков Л.А. Химия. 10-11. - М.: Просвещение, 1998.
2. Рудзитис Г.Е. и др. Химия 10. - М.: Просвещение, 1994-1996.
3. Артеменко А.И., Тихунова И.В. Химия 10-11. - М.: Просвещение, 1993.

Дополнительная

4. Итопанов В.М. Органическая химия. 10-11кл. - М.: 1995, 1997.
5. Чертков И.Н., Корощенко А.С. и др. Обучение химии в 10 классе. Часть I, - М.: Просвещение, 1992.
6. Энциклопедия для детей. Том 17. Химия. /Глав. ред. В.А. Володин. - М.: Аванта+, 2000.
7. Тюкавкина И.А., Бауков Ю.И. Биорганическая химия. 2-е изд., часть I. М.: Медицина, 1991.

Подписано в печать 07.12.2000. Формат 60x84 /16.
Бумага офсетная. Печать оперативная. Гарнитура “Таймс”.
Усл. печ. л. 3,76. Тираж 200 экз. Заказ 370.

Отпечатано с готовых оригинал-макетов
в типографии ООО “Офорт”
Лицензия ПД 7-0050 от 30.08.2000.