

ПОЛИМЕРЫ



Полимеры (*от греч.* поли — много и мерос — часть) — это высокомолекулярные, главным образом органические вещества (впрочем, известны и неорганические полимеры, к которым относятся, например, графит, алмаз, стекло, цемент и др.), крупные молекулы которых построены из многократно повторяющихся, совершенно одинаковых для каждого полимера структурных звеньев, образованных из мономеров (*от греч.* моно — один и мерос — часть). Так, в молекулярной формуле натурального каучука



отображающей молекулярную цепь, в квадратных скобках заключено структурное звено, образованное из мономера изопрена



а n — коэффициент полимеризации, или число, показывающее, сколько раз это структурное звено повторяется в молекуле. Для каучука $n = 10\,000$. Длина одной макромолекулы каучука, если ее выпрямить в одну линию, составляет около 8 мкм.

По происхождению полимеры можно разделить на природные (целлюлоза, крахмал, каучук и др.) и синтетические (полихлорвинил, полистирол, полиамиды и др.).

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

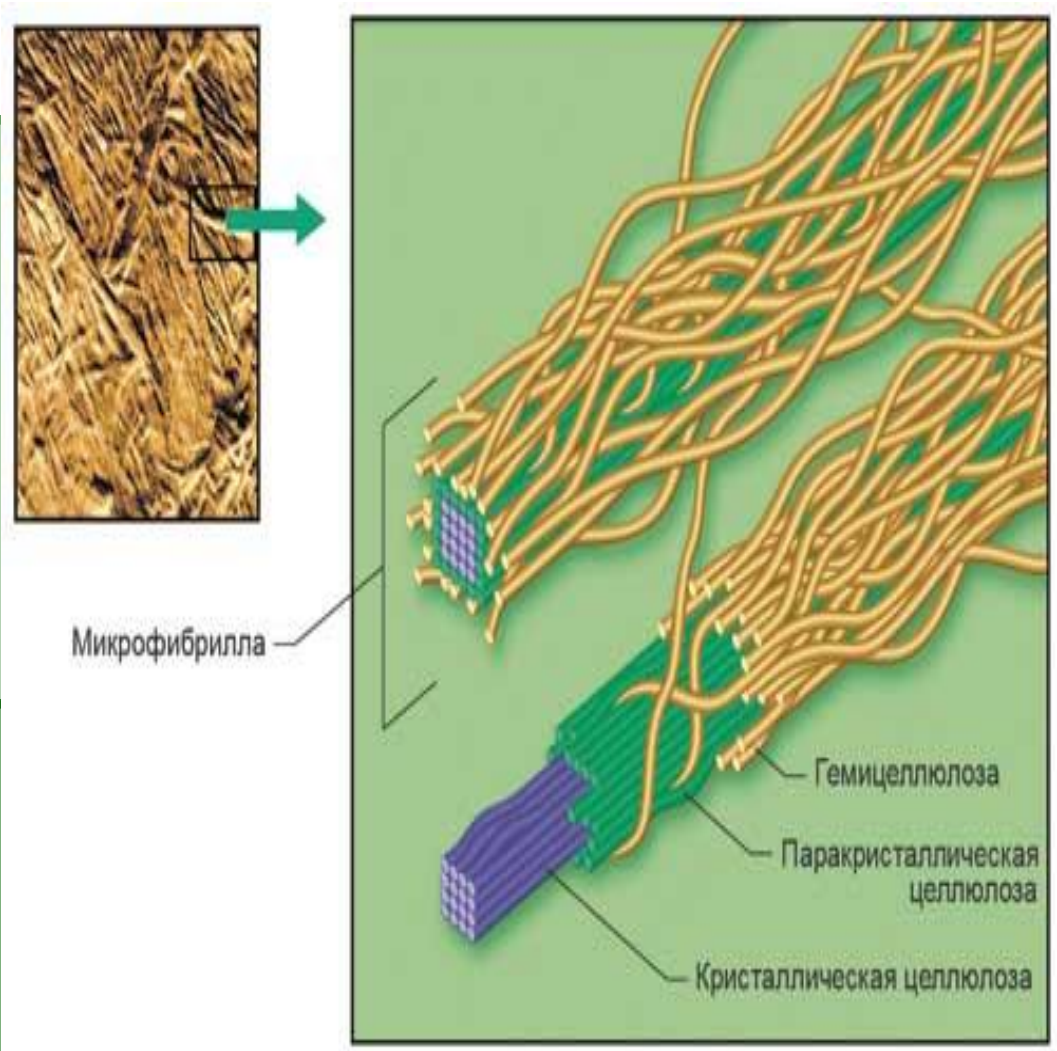
Природные
(целлюлоза,
крахмал, белки,
натуральный каучук)

Искусственные
(ацетилцеллюлоза,
нитроцеллюлоза,
резина)

Синтетические
(полиэтилен,
полистирол, капрон,
лавсан, каучуки)

Природные полимеры

Природный полимер — полисахарид, принадлежащий к классу углеводов. Это прочное волокнистое вещество, из которого состоит опорная ткань всех растительных клеток. Макромолекула целлюлозы ($C_6H_{10}O_5$) построена из многократно повторяющихся структурных звеньев — остатков β-глюкозы (остатком глюкозы называется то, что остается от ее молекулы после отсоединения молекулы воды).





Растения, из которых получают
растительные волокна:

1 – лен; 2 – хлопчатник:

а – цветущая ветвь; б – плод (коробочка)

Натуральный каучук — полимер изопрена, который производится из латекса — сока некоторых тропических деревьев, главным образом гевеи бразильской, произрастающей в Южной Америке, Индии, Африке и на Цейлоне.

Латекс — это коллоидная система. При добавлении к латексу кислот или при нагревании устойчивость золя нарушается, и каучук выпадает в виде осадка, который высушивают, вальцуют и нарезают листами.

Очень крупные молекулы каучука длиной около 8 мкм не вытянуты в нитку, а закручены в клубок, поэтому каучук имеет высокую эластичность.

Каучук был давно известен индейцам Южной Америки, которые делали из него сосуды для воды, мячи для игр и отливали на собственных ногах калоши. Каучук они называли «каочу», что в переводе означает слезы дерева. В Европе каучук стал известен в конце XV века, после возвращения Колумба из Америки, который привез в качестве заморских диковинок калоши и мячи индейцев.



добыча латекса из гевеи

Каучук эластичен и прочен, но он затвердевает на морозе, расплавляется при нагревании, впитывает воду, а также растворяется в бензине и некоторых других органических растворителях. Только в 40х годах XIX века из каучука начали делать резину, после того как Чарльз Гудеар обнаружил, что в результате нагревания с серой каучук твердеет, превращаясь в прочный, теплостойкий и нерастворимый в воде материал — резину. Процесс взаимодействия каучука с серой при 120-150 °С называется вулканизацией. При этом атомы серы присоединяются к молекулам каучука по месту двойных связей, «сшивая» молекулярные цепи каучука в непрерывную трехмерную сетчатую систему.

Лигнин — вещество химически неустойчивое: под влиянием света, влаги, кислорода и тепла оно разрушается, вследствие чего растительные волокна, содержащие лигнин, теряют прочность и темнеют. В отличие от целлюлозы, лигнин растворяется в разбавленных кислотах и щелочах. Это свойство лигнина используется в производстве целлюлозы из древесины, соломы, тростника и других растительных тканей. Строение лигнина сложно и еще недостаточно изучено. Известно, что лигнин — природный полимер, структурным звеном которого является остаток β оксикониферилового ароматического спирта. Одревеснение (отмирание) растительных клеток связано с появлением в них лигнина. Производными целлюлозы являются щелочная целлюлоза, целлофан, карбоксиметилцеллюлоза, нитро и ацетилцеллюлоза.

Нитроцеллюлоза выпускается трех видов: спирторастворимая, коллоксилин и пироксилин.

Спирторастворимая нитроцеллюлоза — это мононитроцеллюлоза, применяемая для изготовления бесцветных, прозрачных, очень прочных спиртовых лаков.

Коллоксилин — это динитроцеллюлоза, то есть продукт, в котором из трех спиртовых гидроксильных групп каждого структурного звена молекулы целлюлозы взаимодействуют с азотной кислотой только два. Коллоксилин хорошо растворяется в спиртоэфирной смеси, амилацетате и других сложных эфирах уксусной кислоты, ацетоне, формальгликоле и тому подобных органических растворителях. Применяется для изготовления киноплёнки, фотоподложки, лаков и красок. Спиртоэфирный раствор нитроцеллюлозы, называемый коллодием, применяется в медицине. Нитроцеллюлоза, смешанная с камфорой (пластификатором), известна как пластическая масса — целлулоид. Нитроцеллюлоза очень огнеопасна.

Пироксилин, или тринитроцеллюлоза (полный эфир целлюлозы и азотной кислоты), плохо растворяется в органических растворителях. Применяется как взрывчатое вещество — бездымный порох.

Ацетилцеллюлоза — прозрачное бесцветное негорючее вещество.

Растворяется в сложных эфирах уксусной кислоты, ацетоне и дихлоргидрине, в спиртоэфирной смеси нерастворима. Ацетилцеллюлоза используется для получения негорючих прозрачных пленок и пластин, применяемых для изготовления альбомов наглядных пособий и для придания оттискам глянцевого блеска путем припрессовки — ламинирования, а также в качестве основы для изготовления малотиражных офсетных печатных форм и, наконец, как негорючая фотоподложка.

Сложные кислые смешанные эфиры целлюлозы уксусной и фталевой кислот (ацетофталаты) или уксусной и янтарной кислот (ацетосукцинаты) применяются в качестве фотополимеров при изготовлении форм высокой печати

Крахмал, так же как и целлюлоза, является природным полимером — полисахаридом, принадлежащим к классу углеводов и соответствующим молекулярной формуле $(C_6H_{10}O_5)_n$, но структурным звеном молекулярной цепи крахмала является остаток α-глюкозы.

Каждые два остатка

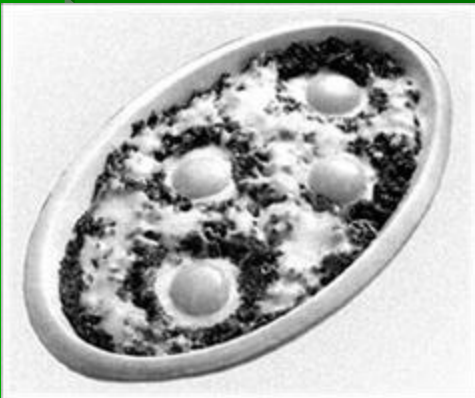
α-глюкозы в крахмале образуют остаток дисахарида мальтозы, которая является геометрическим изомером целлобиозы.

Крахмал содержит две фракции полисахаридов: амилозу и амилопектин. Амилозой богат картофельный крахмал, амилопектином — кукурузный (маисовый). Амилоза растворяется в воде хорошо, амилопектин — плохо. Этим и объясняется плохое растворение и более высокая температура клейстеризации маисового крахмала.

Крахмал используется в полиграфии в качестве переплетного клея (клейстера), в бумажном производстве — для проклейки бумаги.

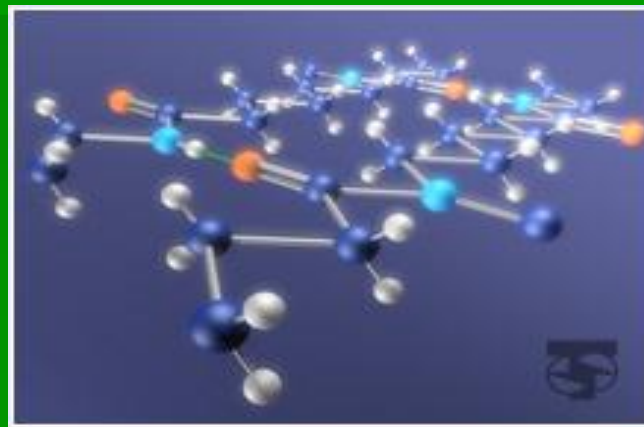
К белкам относятся коллаген костей, казеин молока, альбумин куриных яиц, глобулин крови и другие вещества, которые состоят из остатков аминокислот, соединенных между собой амидными группами —NH—CO— в длинные полипептидные молекулярные цепи, то есть в белковые молекулы. Концевыми группами этих цепей (молекул) являются, с одной стороны, аминогруппы, а с другой — карбоксильная группа.

При гидролизе белковая молекула сперва распадается на пептиды, то есть на белковые соединения с меньшей молекулярной массой, а затем на аминокислоты. При взаимодействии карбоксильных групп белковых молекул с солями поливалентных металлов, например хрома и алюминия, наблюдается потеря растворимости — задубливание белков. Также хорошо задубливают белки формалин и уротропин



Синтетические полимеры

Сегодня нейлоны относятся к числу наиболее распространенных полимеров. В 1935 году группа ученых под руководством Доктора Волласа Каротерза в фирме Du Pont разработала материал, состоящий из водорода, азота, кислорода и углерода. Ученые пытались найти материал, аналогичный по качественным характеристикам шелку. Открытие было сделано случайно: разогрев смесь каменноугольной смолы, воды и этилового спирта, ученые обнаружили, что получилось "нечто" — волокно, похожее на шелк, прозрачное и очень прочное. Название этого волокна появилось позже, в 1939 году на Всемирной ярмарке в Нью Йорке - "*NYlon*" ("нейлон" или "найлон") - по первым буквам названия города **New York**.

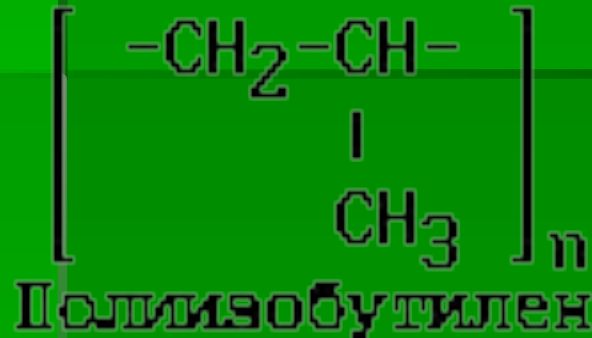
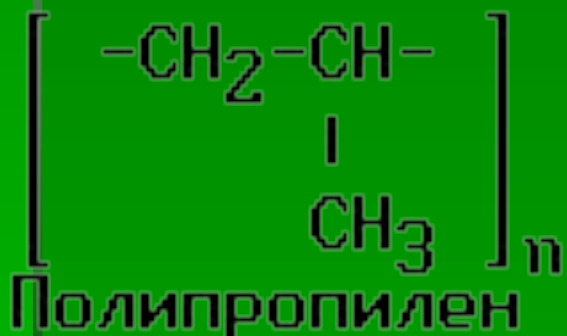
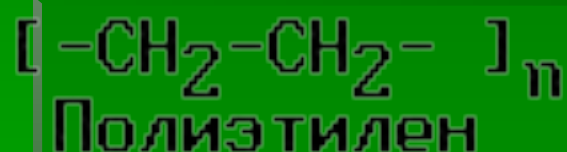


Светоизлучающие полимеры

- Компания Frost & Sullivan в своем исследовании прогнозирует, что мировой рынок органических светоизлучающих полимеров (СИП), светящихся разными цветами под воздействием тока невысокого напряжения, вырастет с текущего уровня в 3 млн долларов до 700 млн к 2005. Огромный потенциал СИП в производстве гибких и практичных ультратонких пластиковых дисплеев сейчас изучается производителями дисплеев и полимеров.



Линейные неполярные полимеры



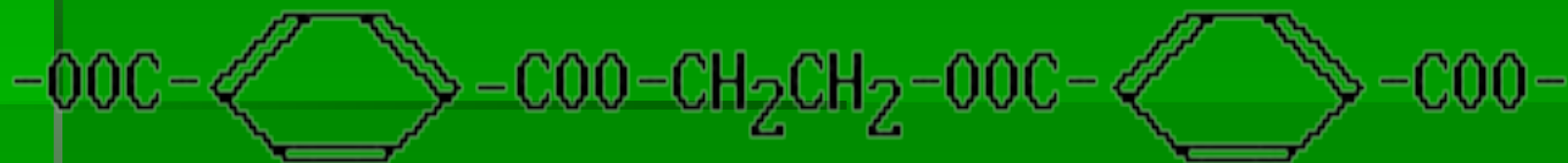
Линейные неполярные полимеры

К неполярным полимерам с малыми диэлектрическими потерями относятся полиэтилен, полистирол, политетрафторэтилен, получаемые полимеризацией. Мономерные звенья макромолекул этих полимеров не обладают дипольным моментом. Эти полимеры имеют наибольшее техническое значение из материалов, получаемых полимеризацией.

Линейные полярные полимеры

- По сравнению с неполярными полимерами материалы этой группы обладают большими значениями диэлектрической проницаемости ($\epsilon = 3 - 6$) и повышенными диэлектрическими потерями ($\text{tg} = 1 \cdot 10^{-2} - 6 \cdot 10^{-2}$ на частоте 1 МГц). Такие свойства обуславливаются асимметричностью строения элементарных звеньев макромолекул, благодаря чему в этих материалах возникает дипольно-релаксационная поляризация.
- Удельное поверхностное сопротивление этих материалов сильно зависит от влажности окружающей среды. К числу этих полимеров относятся поливинилхлорид, фторолон-3 (политрифторхлорэтилен), полиамидные смолы. Для электротехнических целей эти полимеры применяются в основном как изоляционные и конструкционные в диапазоне низких частот

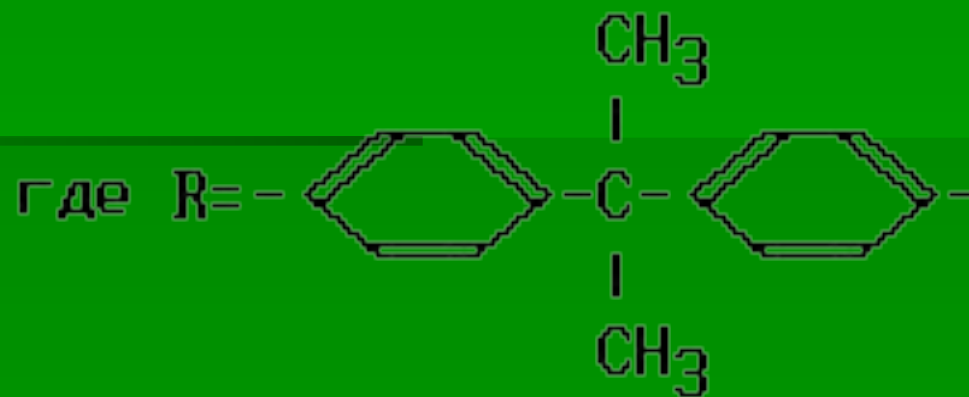
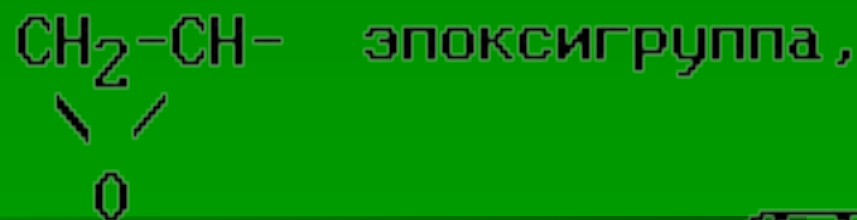
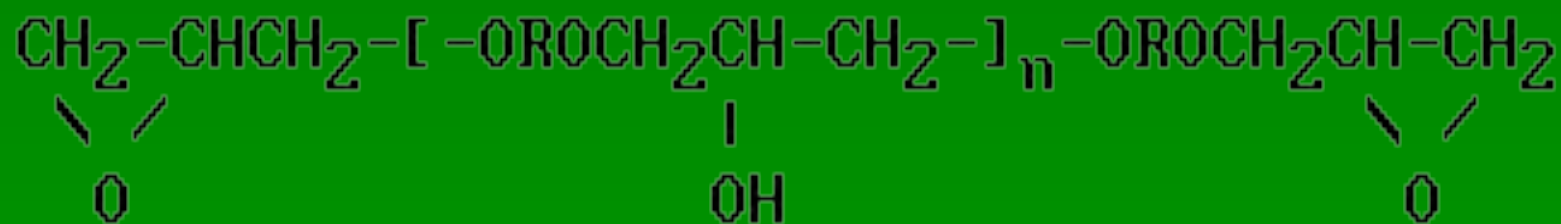
Линейные полярные полимеры



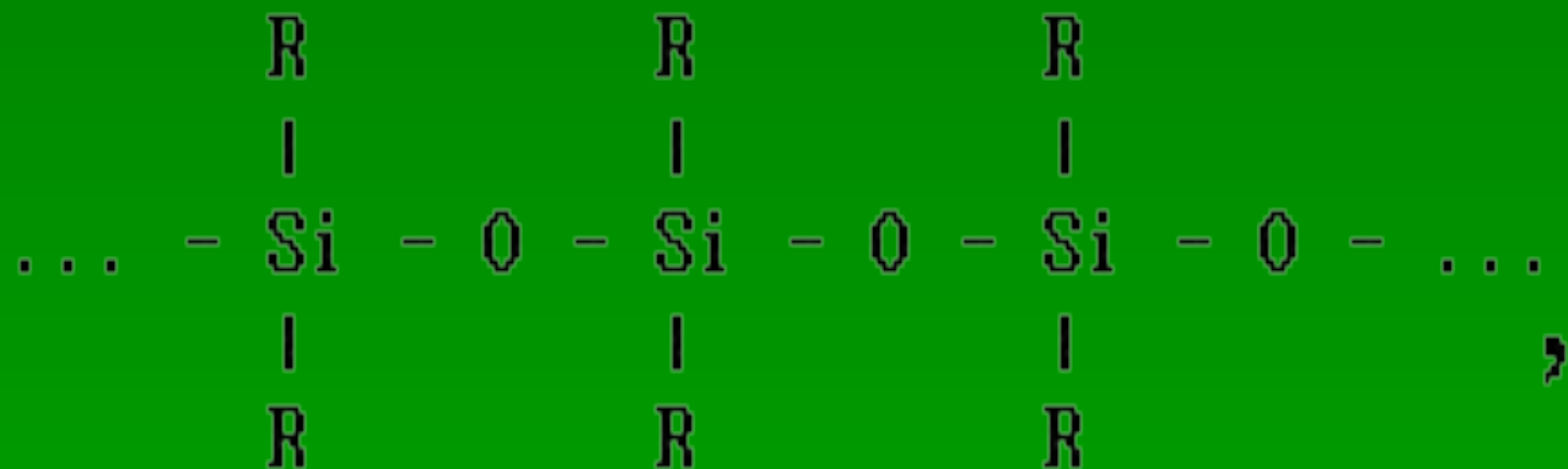
Полиэтилентерефталат (Лавсан)

Полимеры, получаемые поликонденсацией. В зависимости от особенностей проведения реакции поликонденсации могут быть получены полимеры как с линейной, так и с пространственной или сетчатой структурой молекул. В связи с тем, что при поликонденсации происходит выделение низкомолекулярных побочных продуктов, которые не всегда могут быть полностью удалены из полимера, диэлектрические параметры поликонденсационных полимеров несколько ниже, чем у получаемых с помощью полимеризации. Однако поликонденсационные полимеры могут быть получены с рядом ценных свойств, обуславливающих их широкое применение для материалов, применяемых в электротехнических целях. Так, линейные поликонденсационные полимеры имеют высокую прочность и большое удлинение при разрыве. Многие из них способны вытягиваться в тонкие нити, из которых можно получать электроизоляционные ткани, пряжу. Некоторые полимеры применяются для изготовления пленочных материалов. Поликонденсационные полимеры с линейной структурой макромолекул, которым присущи свойства термопластичных материалов в исходной стадии, являются в своей конечной стадии терморезистивными и широко применяются как связующее в пластмассах в качестве лаковой основы и в производстве слоистых пластиков.

Эпоксидная диановая смола

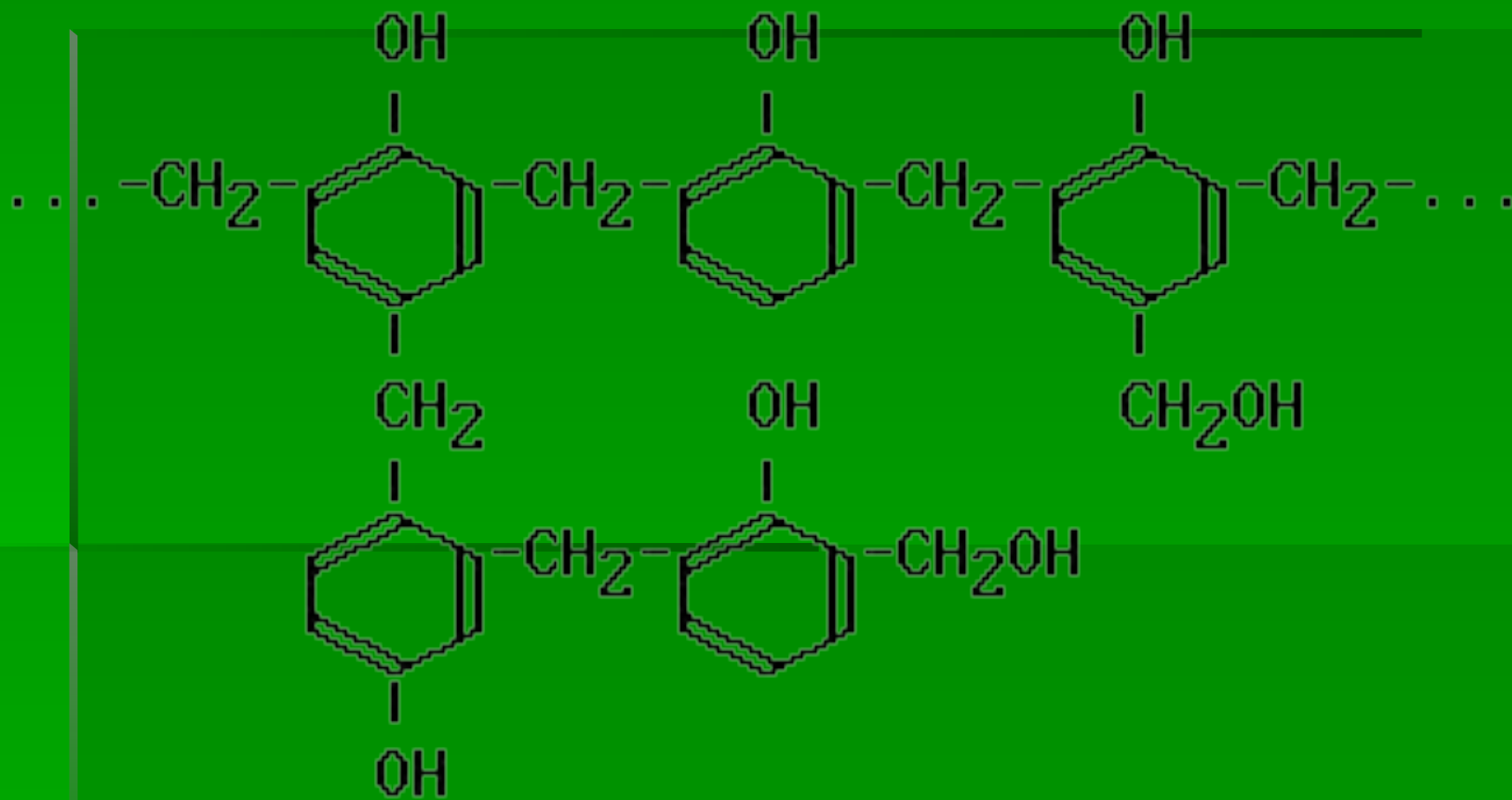


Линейный кремнийорганический полимер



где R – органические радикалы
(CH₃, C₂H₅, C₆H₅, и др.)

Фенолформальдегидная смола





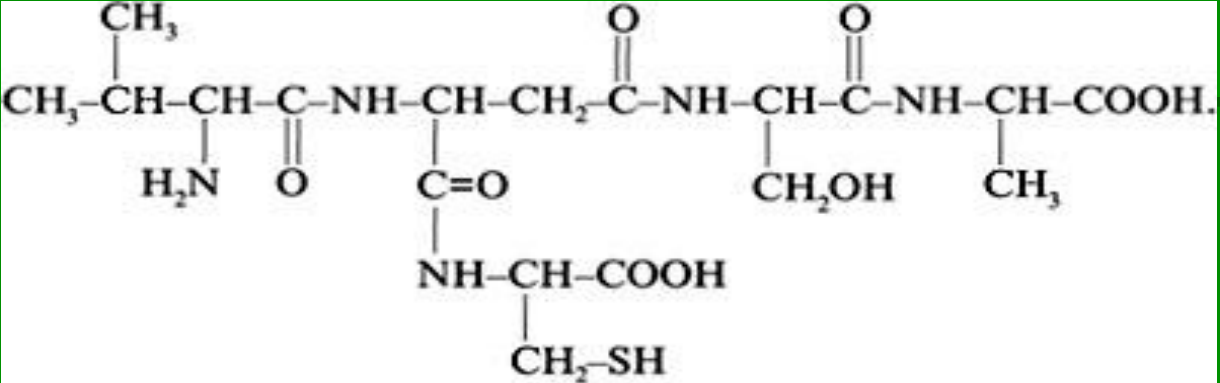
Полианилин и некоторые другие органические полимеры обладают важной особенностью — они проводят ток. Уже было опубликовано много работ, посвященных возможности применений таких проводящих полимеров (в том числе и одномерных) в оптике и электронике. Однако разработка простой технологии получения нанопроводов из водорастворимых полимеров с управляемой морфологией остается еще нерешенной проблемой.

Что представляют собой полипептиды и белки?

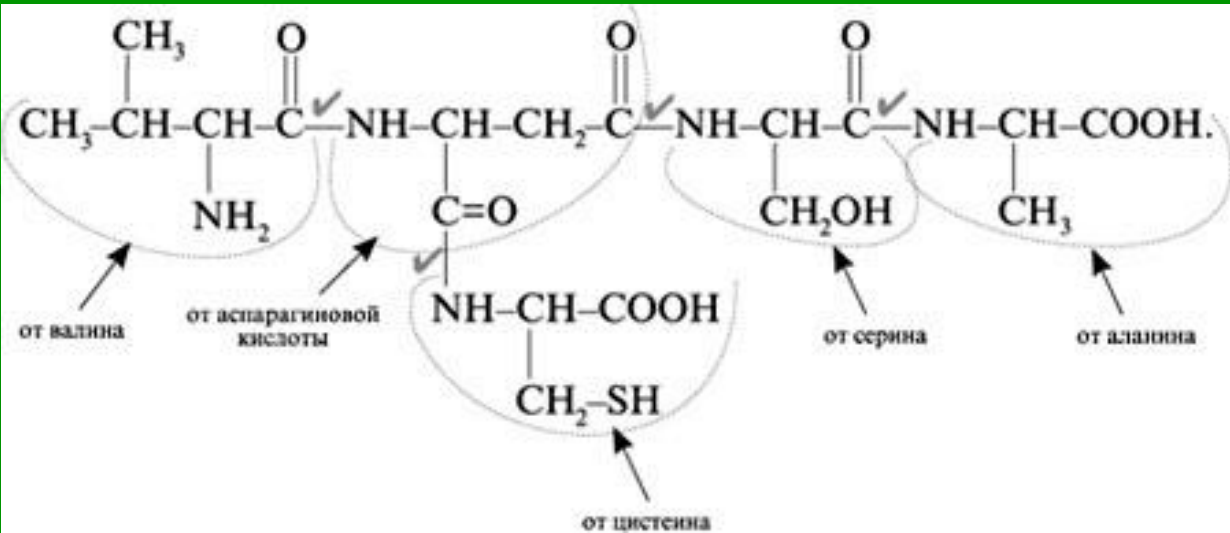
В чем их сходство и различие?

- Полипептиды и белки – полимеры, получаемые конденсацией α -аминокислот. При конденсации отщепляются молекулы воды и образуются *пептидные связи* $C(O)-NH$. Полипептиды относительно простые образования по сравнению с белками. В белках, как и в полипептидах, остатки аминокислот соединены в определенной последовательности – это *первичная структура* белков. А вот *вторичная и третичная структуры*, определяющие расположение молекулы в пространстве, характерны только для белков.

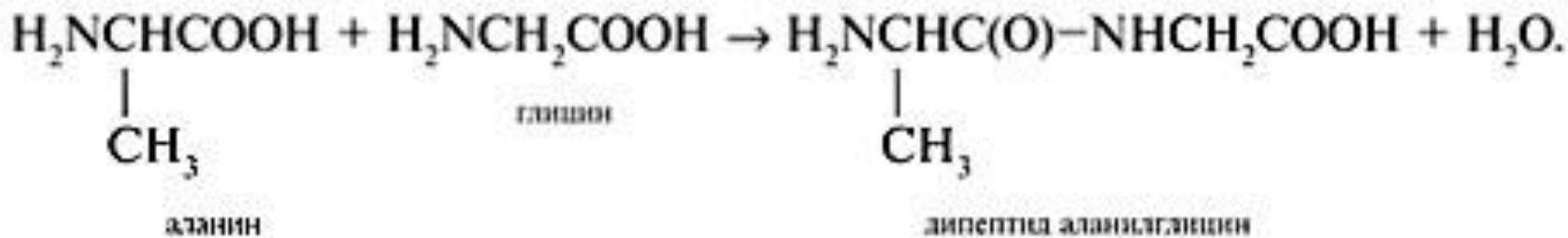
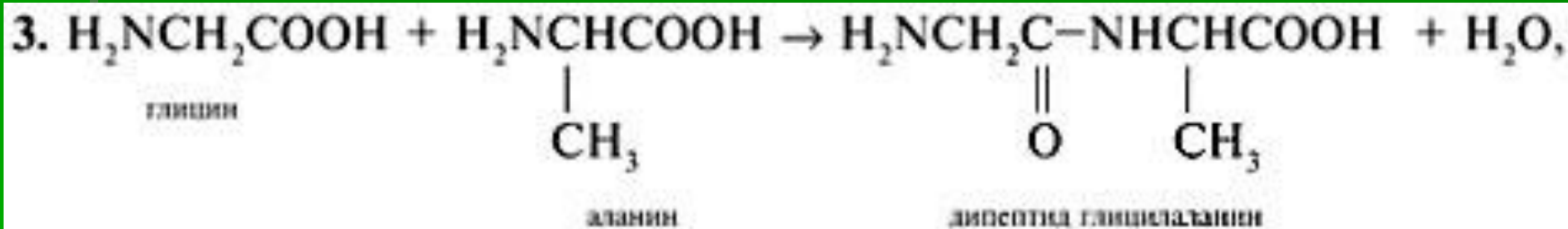
Отметьте пептидные связи и определите, сколько остатков аминокислот входит в состав полипептида:



Пептидные связи отмечены «галочками». В нашем полипептиде содержится четыре пептидные связи и пять остатков аминокислот:



Реакция конденсации – это взаимодействие органических соединений, при котором наряду с главным продуктом реакции образуется побочное неорганическое вещество (H₂O, NH₃, HCl) или спирт (CH₃OH, C₂H₅OH). Напишите две реакции конденсации аминокислот глицина и аланина



Природные волокна растительного происхождения хлопок и лен общей формулы $(C_6H_{10}O_5)_n$ представляют собой полимеры на основе глюкозы и образуются по схеме:

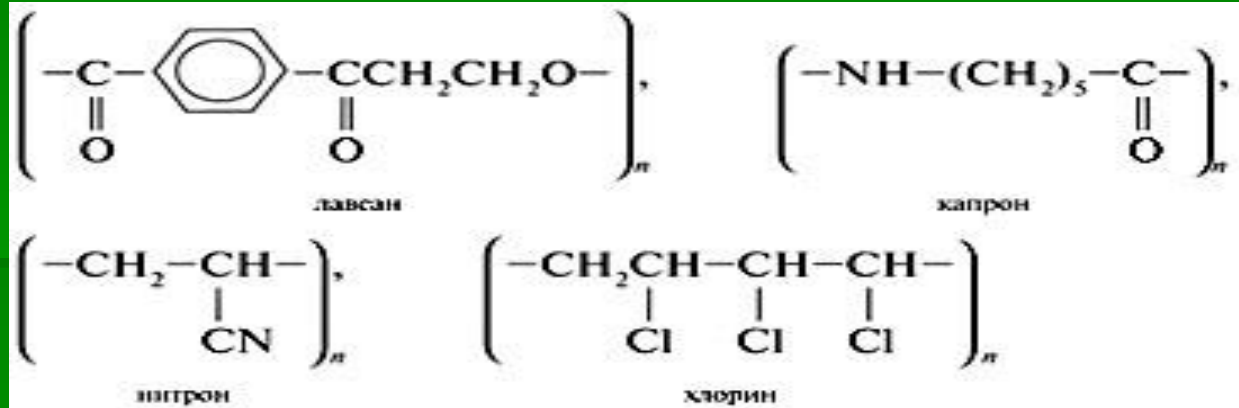


Относят ли эти волокна к высокомолекулярным соединениям?

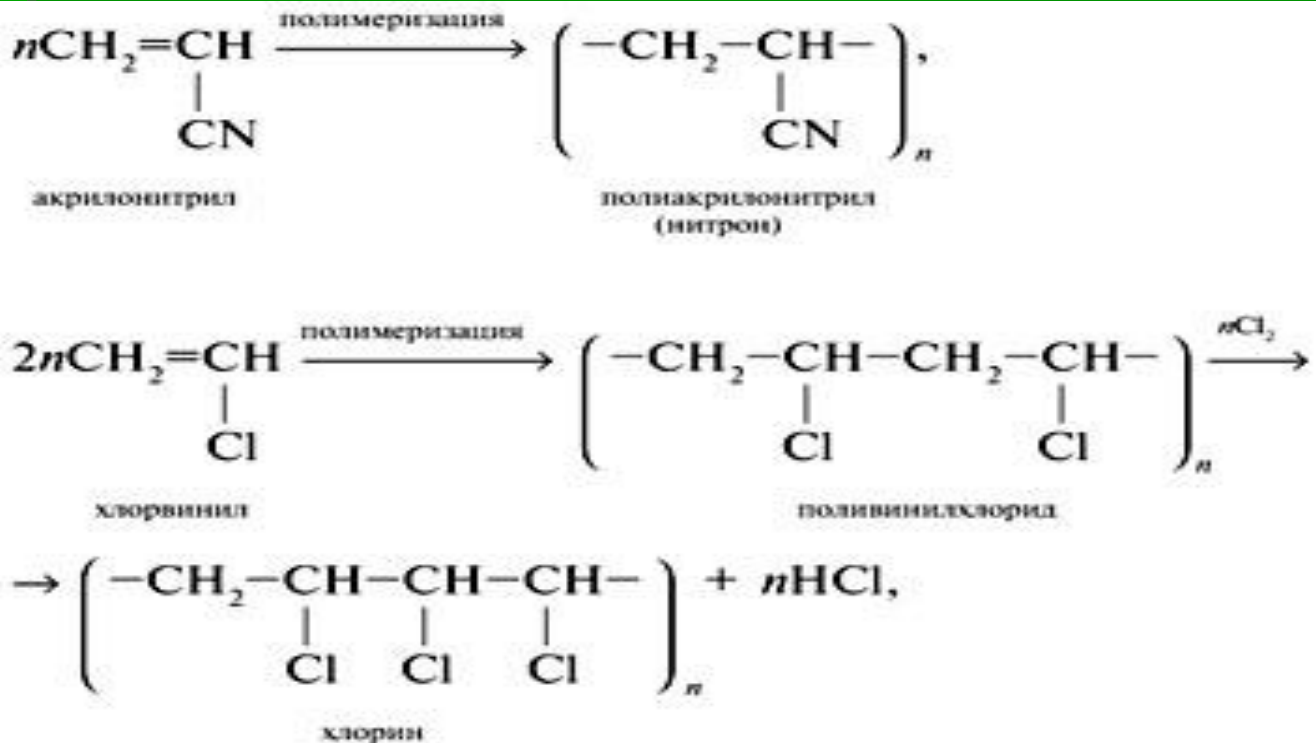
Что здесь является мономером, полимером, структурным звеном?

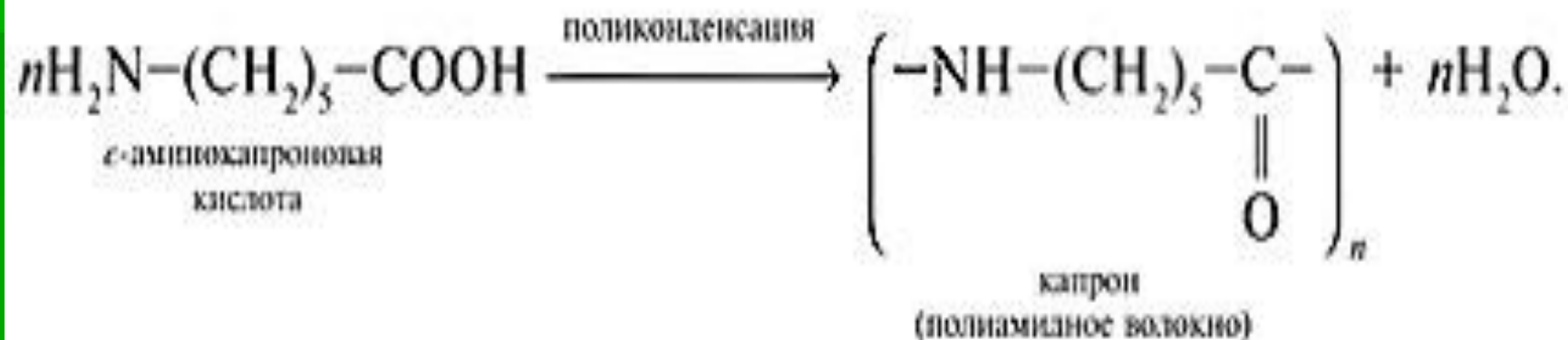
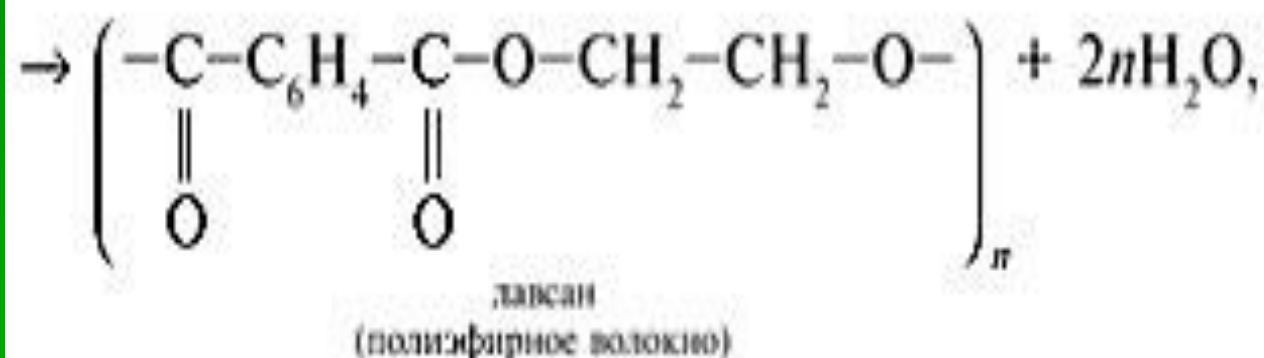
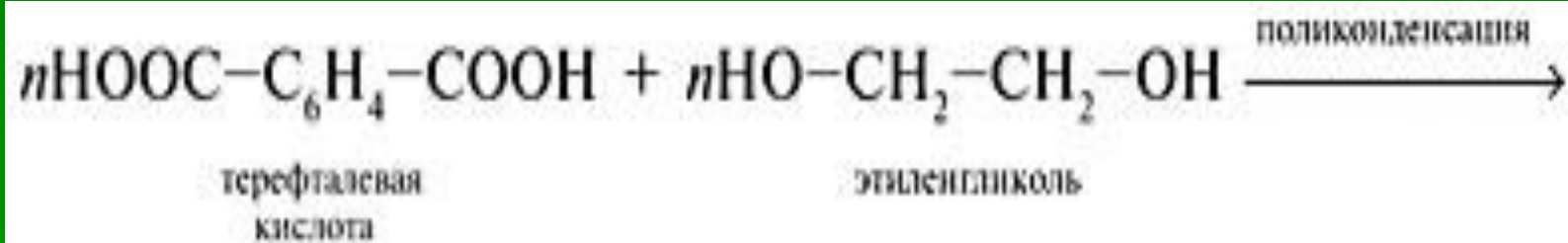
- *Высокомолекулярными соединениями* называют вещества полимерной природы, состоящие из множества (n) повторяющихся групп атомов – *структурных звеньев*. Хлопок и лен $(C_6H_{10}O_5)_n$ – высокомолекулярные соединения. Мономер здесь – глюкоза $C_6H_{12}O_6$, полимеры – целлюлозные молекулы волокон хлопка и льна, структурное звено – $C_6H_{10}O_5$. Степень полимеризации n – переменная величина: в целлюлозе значение n колеблется от 600 до 6000.

Какие из следующих синтетических волокон:



получают реакцией полимеризации, а какие – поликонденсацией?
 Напишите уравнения реакций.





■ Какое из синтетических волокон – капрон или лавсан – является полиэфирным волокном, а какое – полиамидным?

■ Лавсан – полиэфирное волокно, а капрон – полиамидное

Где применяют капрон и лавсан?

Из капрона делают корд (основу) авто- и авиাপокрышек, пластмассовые детали машин, ткани. Капрон по прочности на разрыв уступает лишь природному волокну, по эластичности превосходит хлопковое волокно, по устойчивости к стиранию не имеет себе равных среди волокон. Лавсан добавляют к шерсти для изготовления немнущихся тканей, из него делают транспортные ленты, ремни, паруса.



Автопокрышки



Пластмассовые
детали



Капроновые
чулки



Парусник

. Искусственные волокна – вискозное, медно-аммиачное, ацетатное – получают химической обработкой природного волокна целлюлозы. Чем по способу получения искусственные волокна отличаются от синтетических?

Искусственные волокна получают модификацией уже готового природного волокна (обычно целлюлозы). При получении синтетических волокон высокомолекулярные соединения образуются из низкомолекулярных. Реакция превращения целлюлозы в триацетилцеллюлозу – источник ацетатного волокна:

