

Химия

Для студентов I курса специальностей: 2080165 — экология, 08040165 — товароведение и экспертиза товаров, 260800 — технология, конструирование изделий и материалы легкой промышленности

ИИИБС, кафедра ЭПП

к.х.н., доцент А. Н. Саверченко

Полимеры

Студент должен:

знать

Основные определения и классификацию полимеров.

Методы получения полимеров.

Основные положения теории строения и свойства полимеров.

Уметь

Классифицировать, составлять общую формулу и название полимеров на основе строения органических и неорганических миномеров.

Составлять уравнение реакций получения полимеров.

Составлять структурные формулы полимеров и описывать их свойства.

Полимеры - (от греч "poly" - много, "meres" - часть) – химические соединения с высокой молекулярной массой (от нескольких тысяч до многих миллионов), молекулы которых (макромолекулы) состоят из большого числа повторяющихся группировок (мономерных звеньев).

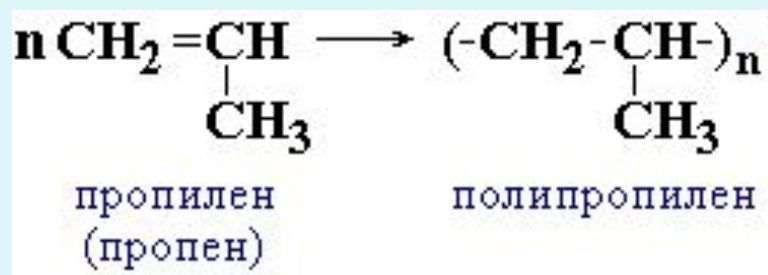
Например, полиэтилен, получаемый при полимеризации
этилена $\text{CH}_2=\text{CH}_2$

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

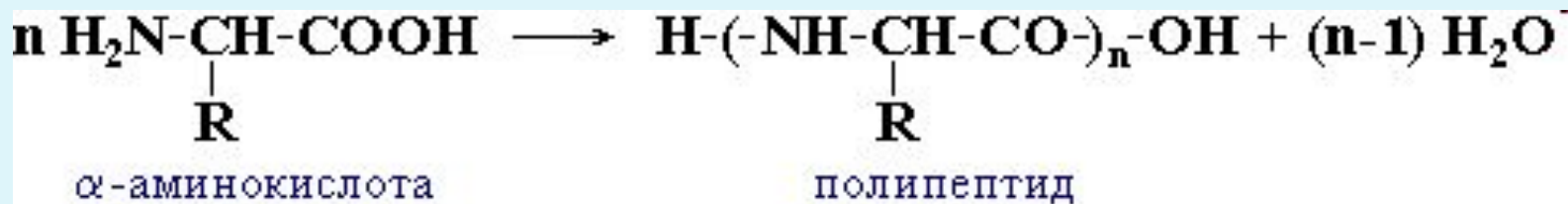


Низкомолекулярные соединения, из которых образуются полимеры, называются **мономерами**.

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



а такие соединения, как α -аминокислоты, служат мономерами при синтезе природных полимеров – белков (полипептидов):



Классификация полимеров

По происхождению

Природные, или биополимеры
(нуклеиновые кислоты, белки)

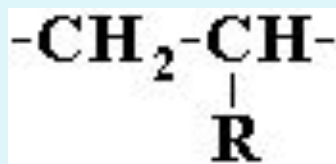


Синтетические полимеры
(полиэтилен, полипропилен)

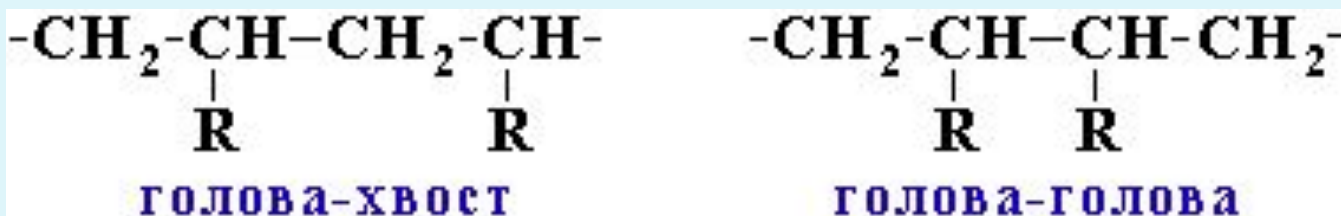


По химическому строению:

Структурные звенья несимметричного строения, например,



могут соединяться между собой двумя способами:



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

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

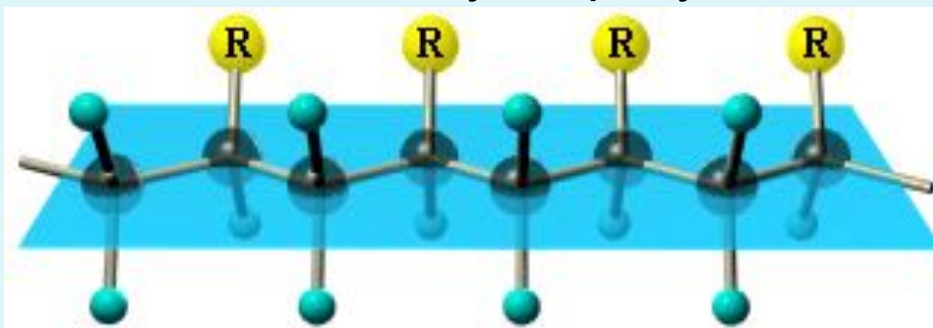
По пространственному
строению макромолекулы:

Стереорегулярные

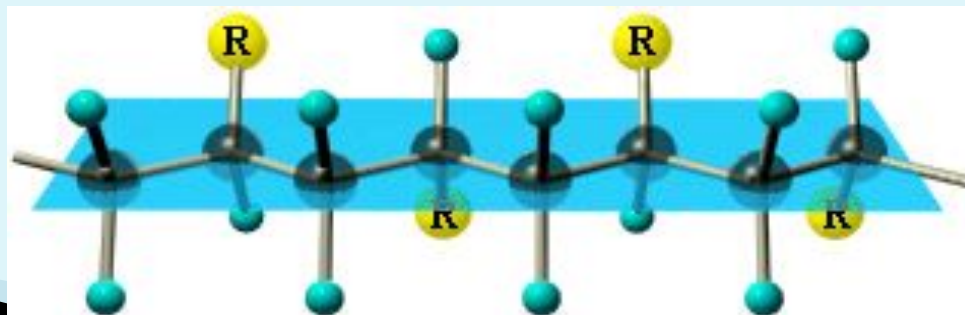
Атактические

Полимер называется **стереорегулярным**, если заместители R в основной цепи макромолекул $(-CH_2-CHR-)_n$ расположены упорядоченно:

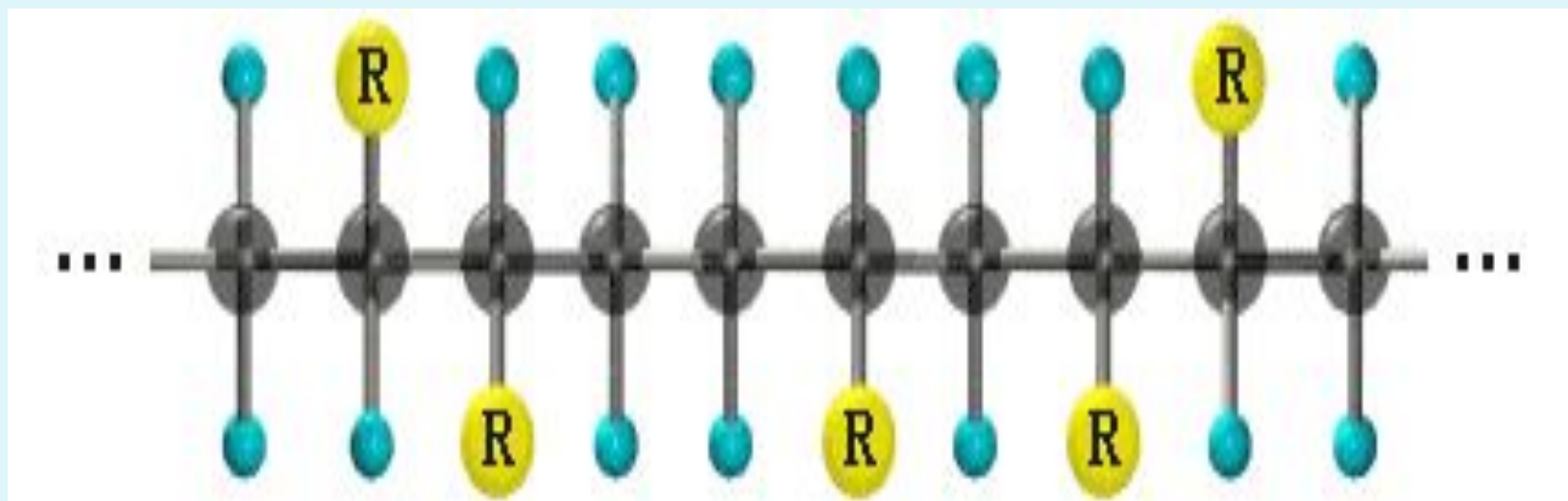
или все они находятся по одну сторону от плоскости цепи



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



Если боковые заместители в макромолекулах располагаются в беспорядке относительно плоскости основной цепи, то такой полимер является стереонерегулярным или *атактическим*.



По химическому составу макромолекулы:

1. Гомополимеры (полимер образован из одного мономера, например полиэтилен);
2. Сополимеры (полимер образован по меньшей мере из двух разл. мономеров, например бутадиен-стирольный)

ОТЛИЧИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ:

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.

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

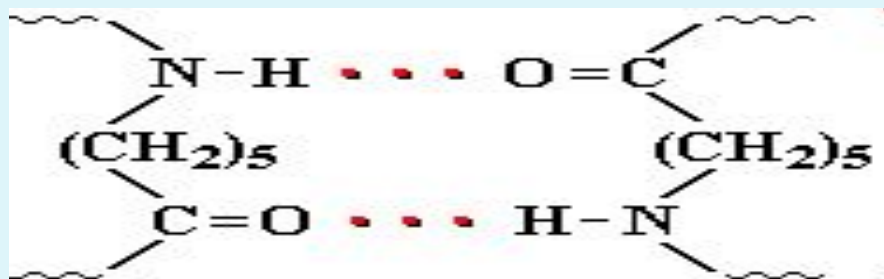
Особенности полимеров, обусловленные гибкостью макромолекул, проявляются при деформировании полимеров. В отсутствие внешних воздействий равновесным состоянием гибкой макромолекулы является форма рыхлого клубка (максимум энтропии).

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. Это является причиной высоких обратимых деформаций (эластичности) полимеров.

По степени гибкости полимеры подразделяют на **гибкоцепные** (с большей свободой внутримолекулярного вращения) и **жесткоцепные**. Это определяет область применения полимеров.

Гибкоцепные полимеры используют как каучуки (резиновые изделия), жесткоцепные – в производстве пластмасс, волокон, пленок.

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



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

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).

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

Полимеризация является цепным процессом и протекает в несколько стадий:

- инициирование
- рост цепи
- обрыв цепи

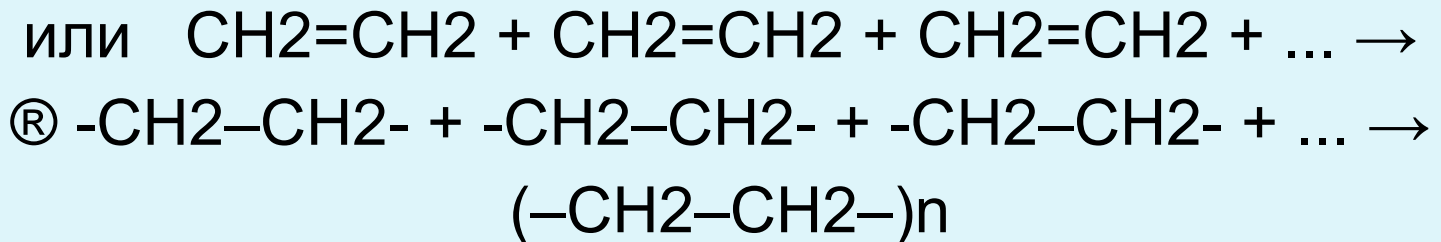
Характерные признаки полимеризации:

1. В основе полимеризации лежит реакция присоединения
2. Полимеризация является цепным процессом, т.к. включает стадии инициирования, роста и обрыва цепи.
3. Элементный состав (молекулярные формулы) мономера и полимера одинаков.

Схема полимеризации

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

Например, полимеризация этилена записывается следующим образом:



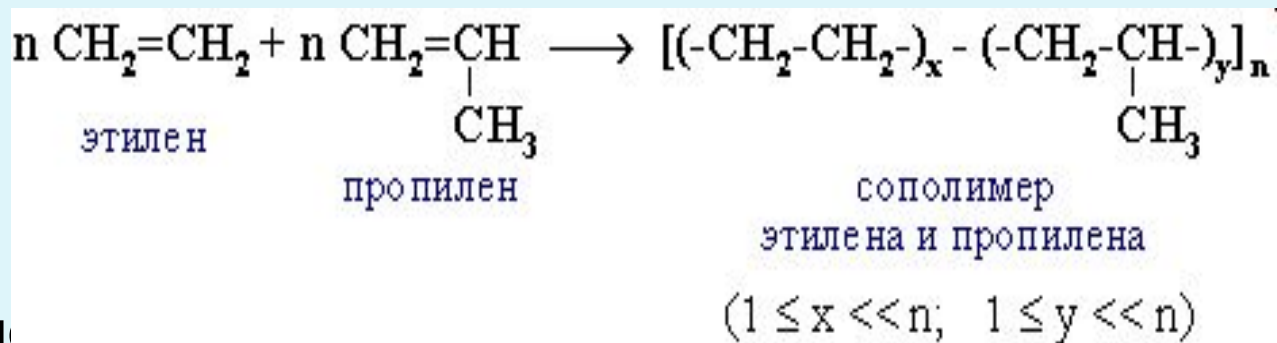
Однако самопроизвольно кратные связи в мономере не раскрываются и частицы типа
-CH₂-CH₂-
на самом деле не существуют.

Чтобы началась цепная реакция полимеризации, необходимо "сделать" незначительную часть молекул мономера активными, то есть превратить их в свободные радикалы (радикальная полимеризация) или в ионы (катионная полимеризация или анионная полимеризация).

Сополимеризация

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

Пример. Схема сополимеризации этилена с пропиленом:



Химическое уравнение сополимеризации, условия полимеризации и условия реакции.

ТВ

Типы сополимеров

Типы сополимеров



статистический сополимер



чередующийся сополимер



блок-сополимер



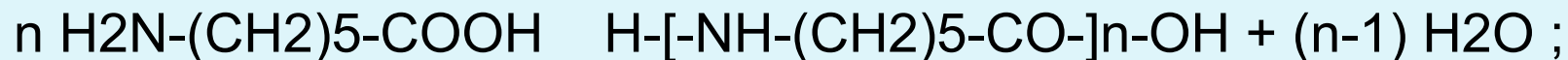
привитой сополимер



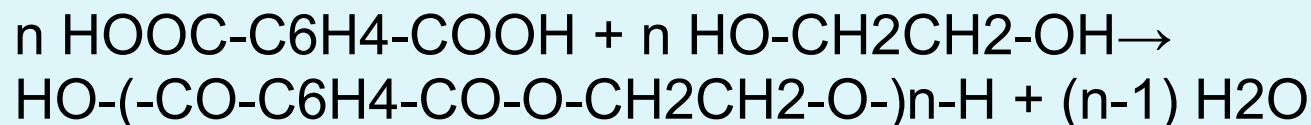
Поликонденсация

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

Например, получение капрона из ϵ -аминокапроновой кислоты:

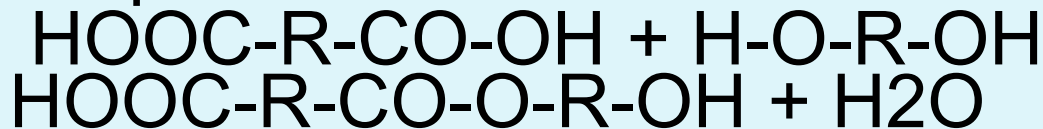


или лавсана из терефталевой кислоты и этиленгликоля:



Характерные признаки поликонденсации

1. В основе поликонденсации лежит реакция замещения. Например, при поликонденсации двухосновной кислоты и двухатомного спирта группа -ОН 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 (в данном примере – H_2O).

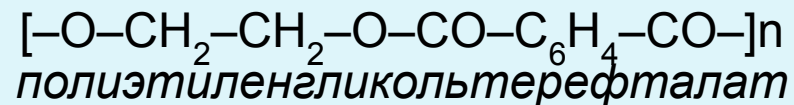
Названия полимеров

Существуют два основных способа названий полимеров.

1. Название полимера строится по названию исходного мономера с добавлением приставки "поли" (полиэтилен, полистирол и т.п.). Этот способ используется обычно для полимеров, полученных путем полимеризации.

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

Так, название ЛАВСАН присвоено полимеру



как сокращенное название ЛАборатории Высокмолекулярных Соединений Академии Наук.

Рекомендуемая литература

Пример списка литературы

Коровин Николай Васильевич. Общая химия: Учебник. - 2-е изд., испр. и доп. - М.: Высш. шк., 2000. - 558с.: ил.

Павлов Н.Н. Общая и неорганическая химия: Учеб. для вузов. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Дрофа, 2002. – 448 с.: ил.

Ахметов Наиль Сибгатович. Общая и неорганическая химия: Учебник для студ. химико-технологических спец. вузов / Н.С.Ахметов. - 4-е изд., исп. - М.:Высш. шк.: Академия, 2001. - 743с.: ил.

Глинка Николай Леонидович. Общая химия: Учебное пособие для вузов / Н.Л.Глинка; Ермаков Л.И (ред.) – 29–е изд.; исп. – М.: Интеграл Пресс, 2002 – 727с.: ил.

Писаренко А.П., Хавин З.Я. Курс органической химии – М.: Высшая школа, 1975, 1985.

Альбицкая В.М., Серкова В.И. Задачи и упражнения по органической химии. – М.: Высш. шк., 1983.

Грандберг И.И. Органическая химия – М.: Дрофа, 2001.

Петров А.А., Бальян Х.В., Трощенко А.Т. Органическая химия М.: Высш. Шк., 1981

Иванов В.Г., Гева О.Н., Гаверова Ю.Г. Практикум по органической химии – М.: Академия., 2000.