ТЕРМИНОЛОГИЯ И ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ В ХИМИИ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДЕНЕНИЙ

Высокомолекулярные соединения – это химические соединения, молекулы которых состоят из большого числа повторяющихся (точно или приближенно) одинаковых звеньев, обладающих большой молекулярной массой и особыми свойствами. Химия ВМС изучает вещества, молекулы которых состоят из огромного числа атомов, соединенных между собой обычными ковалентными связями. Такие молекулы называют макромолекулами, например макромолекулы полиэтилена $(C_2H_4)n$, целлюлозы $(C_6H_{10}O_5)n$, натурального каучука $(C_5H_8)n$, полихлорвинила $(C_2H_3Cl)n$ и другие.

Макромолекулы большинства полимеров построены из одинаковых, многократно повторяющихся групп атомов – элементарных (мономерных) звеньев, связанных между собой.

Например:

…−CH2−CH2−CH2−CH2–… полиэтилен

…−CH2−CH−CH−CH2–… поливинилхлорид

Cl Cl

ВМС часто называют просто полимерами (poly – много, meros – часть).

Число элементарных звеньев n в макромолекуле является одной из главных характеристик полимера. Между этой величиной и молекулярной массой полимера имеется следующее соотношение: $n = M/m$, где m – молекулярная масса элементарного звена. Полимеры с высокой степенью полимеризации называют высокополимерами ($M > 5000$), с небольшой – олигомерами (степень полимеризации от единиц до нескольких сотен). Свойства олигомеров промежуточны между свойствами обычных низкомолекулярных веществ и «настоящих» ВМС, что и является критерием их выделения.

КЛАССИФИКАЦИЯ И НОМЕНКЛАТУРА

Многообразие полимерных соединений привело к созданию различных классификаций, в основу которых положены характерные свойства этих веществ. Обычно ВМС классифицируют по происхождению, составу, строению, структуре, отношению к нагреванию, методу синтеза, однородности звеньев (табл. 1). По химическому составу структурных звеньев различают несколько видов полимеров.

Гомополимеры – все звенья одинаковые $(-CH_2-CH=CH-CH_2-)_n$ −A−A−A−A−

Сополимеры – макромолекула содержит разные по составу или строению звенья.

Они подразделяются на:

1. Чередующиеся, или тактические (линейные полимеры с регулярным расположением звеньев) …−A−B−A−B−A−B−…

2. Атактические (линейные полимеры с нерегулярным расположением звеньев) …−A−B−B−A−B−A−A−…

3. Блок-сополимеры (в линейной цепи содержатся блоки, состоящие из довольно большого числа одинаковых звеньев). …−A−A−A−B−B−B−A−A−A−B−B−B−…

4. Привитые (имеют разветвленное строение, основная цепь составлена из одних мономеров, а боковые ответвления – из других)

−B−B−B−B−…

…−A−A−A−A−A−A−A−…

КЛАССИФИКАЦИЯ ВМС

Таблица 1

Вид полимеров	Признаки, относящиеся к данному виду	Примеры
I. По происхождению		
Природные	Используются непосредственно в природном виде.	Целлюлоза, канифоль, белки, нуклеиновые кислоты, природный каучук и другие.
Искусствен-ные	Получают путем химической переработки природных полимеров	Ацетаты и нитраты целлюлозы, вулканизированный каучук
Синтетические	Получают синтезом из низкомолекулярных природных или синтетических веществ – мономеров	Полиэтилен, поливинилхлорид, каучуки – изопреновый, бутадиеновый и другие.

КЛАССИФИКАЦИЯ ВМС

Вид полимеров	Признаки, относящиеся к данному виду	Примеры
II. По химическому составу макромолекулы		
Органические	Кроме атомов С и Н могут быть атомы S, N, O, галогенов	Полиэтилен, поливинил-хлорид, полиамиды
Элементоорганические	Наряду с атомами С и Н, кроме атомов S, N, O, содержат гетероатомы, как в главной, так и в боковых цепях	Кварц, полидиметилксилоксан, поливинилалкилсилан $(-CH_2-CH-)_n$
С сопряженной системой связей	…−C=CH−C=CH−… R R	Полифенилен, $(-C\equiv C-C\equiv C-)_n$ полиины

КЛАССИФИКАЦИЯ ВМС

Вид полимеров	Признаки, относящиеся к данному виду	Примеры
III. По химическому составу главной цепи		
Гомоцепные	Состоят из одинаковых атомов	$(-CH_2-CH-)_n$ CH_3 Полипропилен $(-CH_2-CH-)_n$ $O-COCH_3$ Поливинилацетат Cl $(-CH_2-C-)_n$ Cl Поливинилиденхлорид
Гетероцепные	Главная цепь состоит из атомов нескольких элементов	$(-CH_2-O-)$ полиформальдегид, полиэфиры, полиуретаны

КЛАССИФИКАЦИЯ ВМС

Вид полимеров	Признаки, относящиеся к данному виду	Примеры
IV. По геометрической форме молекул		
Линейные	…−CH_2−CH_2−CH_2−CH_2−…	Полиэтилен, поливинилхлорид, амилоза, натуральный каучук
Разветвленные	…−CH_2−CH−CH_2−CH−… R_3 R_3	Амилопектин крахмала, некоторые синтетические полимеры и привитые сополимеры
Сшитые (сетчатые)		Фенол- и мочевино-формальдегидные смолы, резина, макромолекулы каучука, сшитые атомами серы
Пространственные		Шерсть, графит

КЛАССИФИКАЦИЯ ВМС

Вид полимеров	Признаки, относящиеся к данному виду	Примеры
V. По отношению к нагреванию		
Термопластичные	При нагревании меняют свойства обратимо	Линейные и разветвленные полимеры: полиакрилаты, полистирол, целлюлоза, полиэтилен
Термореактивные	При нагревании меняют свойства необратимо, переходят в термостабильное состояние	Полимеры с пространственным строением: фенолформальдегидные смолы, полиуретаны, бутилкаучук

КЛАССИФИКАЦИЯ ВМС

Вид полимеров	Признаки, относящиеся к данному виду	Примеры
VI. По методу синтеза		
Полимеризационные: - радикальная - ионная - ступенчатая - ионно-координационная - сополимеризационная	Получают реакцией полимеризации.	Полиэтилены и другие производные этилена и ацетилена
Поликонденсационные	Получают реакцией поликонденсации.	Полиэфиры, фенолформальдегидные полимеры, фенолфурфурольные полимеры

КЛАССИФИКАЦИЯ ВМС

Вид полимеров	Признаки, относящиеся к данному виду	Примеры
VII. По химическому составу структурных звеньев		
Гомополимеры	Одинаковые структурные звенья.	Полиэтилен, натуральный каучук и другие.
Сополимеры	Разные структурные звенья.	Фенолформальдегидные смолы.
VIII. По полярности		
Неполярные	Не содержат полярных групп или содержат симметрично расположенные полярные группировки	$(-CH_2-CH_2-)_n$ полиэтилен F F $(-C-C-)_n$ F F тетрафторэтилен
Полярные	Содержат взаимно некомпенсированные полярные связи	$(-CH_2-CH-)_n$ CN полиакрилонитрил $(-CH_2-CH-)_n$ Cl

Методы изучения структуры полимеров

Для установления химического состава ВМС используются обычные приемы элементного анализа. Одним из методов, наиболее часто применяемых при исследовании ВМС, является ***деструкция***, или расщепление макромолекул на низкомолекулярные вещества, в результате сложная проблема установления структуры высокомолекулярных вещества разбивается на ряд более простых задач, каждая из которых решается отдельно. Зная строение и свойства полученных «осколков» макромолекулы, можно сделать выводы о строении исходного вещества. В зависимости от природы ВМС и его стойкости к различным воздействиям применяются гидролитический, термический, окислительный и другие методы деструкции. Метод деструкции, сводящий исследование ВМС преимущественно к изучению продуктов их распада и дающий зачастую очень ценные сведения, все же отражает только одну сторону поведения макромолекулы и не может привести к однозначным выводам о ее строении даже в тех случаях, когда достаточно хорошо известен механизм расщепления. Не говоря уже о том, что сущность этого механизма далеко не всегда ясна, нередко при деструкции ВМС протекают побочные реакции, неправильная оценка которых может привести к ошибочным выводам.

Методы изучения структуры полимеров

Наиболее широкое распространение получили методы ***молекулярной спектроскопии*** (инфракрасная спектроскопия и метод спектров комбинационного рассеяния), ***электронного парамагнитного резонанса и ядерно-магнитного резонанса,*** которые играют в настоящее время главную роль при изучении строения полимеров; большое значение имеют также ***электронография, рентгенография и электронная микроскопия***.

Перечисленные методы дают сведения не только о строении макромолекулы (взаимное расположение и конформация цепей, упорядоченность их укладки, кристалличность), но и о характере теплового движения частиц (подвижность макромолекул и их фрагментов, процессы диффузии), о механизме синтеза полимеров и их химических превращениях, о процессах, протекающих вблизи фазовых границ, о природе взаимодействия макромолекул с растворителями и т. д.

Фазовые состояния полимеров

Свойства полимера зависят не только от химического состава полимера и формы макромолекулы, но и от их взаимного расположения. Макромолекулы разных полимеров имеют различный химический состав, длину, форму и степень гибкости. На гибкость цепей макромолекул значительное влияние оказывают силы межмолекулярного взаимодействия. Эти силы ограничивают в известной степени свободу перемещения отдельных звеньев цепи. Характер вращения цепи определяется кинетической энергией макромолекулы, и для изменения как характера вращения, так и формы цепи требуется сообщить ей определенное количество энергии (например, тепловой), которое называется энергетическим барьером макромолекулы. В зависимости от пространственного расположения макромолекулы друг относительно друга изменяются степень их гибкости и эластичность полимера, что, в свою очередь, определяет характер деформации материала при механическом воздействии.

Фазовые состояния полимеров

По степени упорядоченности расположения макромолекул различают два типа фазовых состояний полимеров: **аморфное и кристаллическое**. **Аморфная фаза** характеризуется хаотическим расположением макромолекулы в ВМС с некоторой упорядоченностью структуры, соблюдаемой на относительно небольших расстояниях, соизмеримых с размером макромолекулы. **Кристаллическая фаза** характеризуется упорядоченным расположением макромолекул в полимере, при этом упорядоченность соблюдается на расстояниях, превышающих размеры макромолекулы в сотни и тысячи раз.

Фазовые состояния полимеров

Аморфные и кристаллические полимеры существенно различаются по своим свойствам. Аморфные полимеры с линейной или разветвленной структурой макромолекулы могут находиться в трех физических состояниях:

1. ***Стеклообразное.*** Такое состояние характеризуется наиболее прочными силами связи между молекулами и, как следствие, наименьшей гибкостью макромолекулы. Чем ниже температура полимера, находящегося в стеклообразном состоянии, тем меньшее число звеньев обладает подвижностью, и при определенной температуре, называемой температурой хрупкости, стеклообразные полимеры разрушаются без деформации (или малой деформации), подобно низкомолекулярным стеклам.

2. ***Высокоэластическое состояние*** характеризуется менее прочными силами связи между макромолекулами, большей их гибкостью и, как следствие, способностью длинных цепных молекул непрерывно изменять свою форму. В высокоэластическом состоянии малые напряжения вызывают быструю смену форм молекулы и их ориентацию в направлении действия силы. После снятия нагрузки макромолекулы под влиянием тепловых движений принимают наиболее энергетически выгодные формы, вследствие чего первоначальные размеры полимера

Фазовые состояния полимеров

При этом изменяется положение только отдельных звеньев и участков цепей, а сами макромолекулы не совершают поступательного движения друг относительно друга. Полимеры, аморфная фаза которых находится в высокоэластическом состоянии в широком интервале температур, называются эластомерами или каучуками (например, температурный интервал высокоэластического состояния натурального каучука от –73 до +180 °С, кремнийорганического от –100 до +250 °С).

3. Вязкотекучее состояние характеризуется исчезновением сил связи между макромолекулами, вследствие чего они не имеют возможности перемещаться друг относительно друга. Это может произойти при нагревании полимера до определенной температуры, после чего высокоэластическое (или стеклообразное) состояние сменяется вязкотекучим. Высокоэластическое состояние – характерный признак ВМС.

Фазовые состояния полимеров

Кристаллические полимеры отличаются от аморфных тем, что они наряду с кристаллической содержат и аморфную фазу. Благодаря очень большой длине молекул и вероятности ослабления сил межмолекулярного взаимодействия на отдельных участках цепей в полимере, как правило, не может образовываться сплошная кристаллическая фаза. Наряду с упорядоченно расположенными участками цепей возникают участки с хаотично расположенными звеньями, что приводит к образованию аморфной фазы в кристаллическом полимере. Основным условием, определяющим возможность кристаллизации полимеров, является линейное и регулярное строение макромолекул, а также достаточно высокая подвижность звеньев при температуре кристаллизации. Если замещающие атомы малы, то полимеры могут кристаллизоваться даже при их беспорядочном расположении.

Фазовые состояния полимеров

Существуют следующие разновидности полимерных кристаллических структур:

- пластинчатые,
- фибриллярные,
- сферолитные.

Пластинчатые кристаллические структуры представляют собой многослойную систему из плоских тонких пластин, макромолекулы в которых многократно сложены.

Фибриллы, состоящие из выпрямленных цепей макромолекул, имеют форму ленты или нити.

Сферолиты – более сложные кристаллические структуры, построенные из фибриллярных или пластинчатых структур, растущих радиально с одинаковой скоростью из одного центра. В результате такого роста кристалл принимает форму шара размером от десятых долей микрона до нескольких миллиметров (иногда до нескольких сантиметров). К числу кристаллических полимеров относятся полиэтилен (низкого давления), политетрафторэтилен, стереорегулярные полипропилен и полистирол, ряд сложных полиэфиров.

Фазовые состояния полимеров

Кристаллические полимеры по сравнению с аморфными обладают большей прочностью. Кристаллизация придает полимеру жесткость, но благодаря наличию аморфной фазы, находящейся в высокоэластическом состоянии, кристаллические полимеры эластичны.

Рассмотренные закономерности фазовых состояний полимеров относятся к полимерам с линейной или разветвленной структурой макромолекул. В ВМС с пространственной структурой фазовые состояния определяются частотой сшивок (числом валентных связей между макромолекулами). Полимеры с частым расположением связей (трехмерные) жестки и при всех условиях образуют аморфную фазу, которая находится в стеклообразном состоянии. ВМС с редкими сшивками (сетчатые) образуют аморфную фазу, находящуюся в основном в высокоэластичном состоянии.