



ФГБОУ ВПО «Магнитогорский  
государственный технический  
университет им. Г.И. Носова»

КАФЕДРА ХИМИИ



Х.Я. Гиревая, Л.А. Бодьян,  
И.А. Варламова, Н.Л. Калугина

---

## СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ И СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ И СОПОЛИМЕРОВ

г. Магнитогорск 2014



Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования  
«Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова»

**Х.Я. Гиревая  
Л.А. Бодьян  
И.А. Варламова  
Н.Л. Калугина**

## **СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ И СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ И СОПОЛИМЕРОВ**

*Утверждено Редакционно-издательским советом университета  
в качестве учебного пособия*

Магнитогорск  
2014

УДК [544.23+678](075)  
ББК [24.7+35.71] я7  
С 739

**Рецензенты:**

Кандидат химических наук,  
директор муниципального автономного  
общеобразовательного учреждения "Лицей №131"  
Вахитовского района г. Казани,  
**А.Б. Хабибуллина**

Кандидат химических наук,  
доцент кафедры физической химии химической технологии  
ФГБОУ ВПО «Магнитогорский государственный технический университет  
им. Г.И. Носова»  
**С.А. Крылова**

**Гиревая Х.Я., Бодьян Л.А., Варламова И.А., Калугина Н.Л.**

**Способы получения и свойства полимеров и сополимеров** [Электронный ресурс] : учебное пособие / Ханифа Яншаевна Гиревая, Лююбовь Анатольевна Бодьян, Ирина Александровна Варламова, Наталья Леонидовна Калугина ; ФГБОУ ВПО «Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова». – Электрон. дан. (0,97 Мб). – Магнитогорск : ФГБОУ ВПО «МГТУ», 2014. – 1 электрон. опт. диск (CD-R). – Систем. требования : IBM PC, любой, более 1 GHz ; 512 Мб RAM ; 10 Мб HDD ; MS Windows XP и выше ; Adobe Reader 7 и выше; CD/DVD-ROM дисковод ; мышь. – Загл. с титул. экрана.

В пособии рассматриваются основные понятия химии высокомолекулярных соединений, классификации полимеров, их химические, физико-химические, технологические свойства, способы получения, модифицирования полимеров.

Пособие предназначено для самостоятельной работы студентов технических специальностей дневной, дистанционной и заочной форм обучения, образовательные программы которых включают дисциплины «Органическая химия», «Органический синтез», «Общая химия», «Химия», «Материаловедение», «Химические основы производственных процессов», «Технология упаковочного и полиграфического производства».

УДК [544.23+678](075)  
ББК [24.7+35.71] я7  
С 739

© Гиревая Х.Я., Бодьян Л.А.,  
Варламова И.А., Калугина Н.Л., 2014  
© ФГБОУ ВПО «Магнитогорский  
государственный технический  
университет им. Г.И.Носова, 2014



## ВВЕДЕНИЕ

Полимерные вещества внедрились во все сферы человеческой деятельности – технику, здравоохранение, быт. Ежедневно мы сталкиваемся с различными пластмассами, резинами, синтетическими волокнами. Полимерные материалы обладают многими полезными свойствами: они высокоустойчивы в агрессивных средах, хорошие диэлектрики и теплоизоляторы. Некоторые полимеры обладают высокой стойкостью к низким температурам, другие - водоотталкивающими свойствами.

Недостатками многих высокомолекулярных соединений является склонность к старению и, в частности, к деструкции – процессу уменьшению длины цепи и размеров молекул. Деструкция может быть вызвана механическими нагрузками, действием света, теплоты, воды и особенно кислорода и озона. Процесс уменьшения цепи идёт за счёт разрушения связей С-С и образования радикалов, которые в свою очередь, способствуют дальнейшему разрушению полимерных молекул.

Полимерные молекулы представляют собой обширный класс соединений, основными отличительными характеристиками которых являются большая молекулярная масса и высокая конформационная гибкость цепи. К специфическим свойствам полимеров следует отнести: способность к значительным механическим обратимым высокоэластическим деформациям; к образованию анизотропных структур, высоковязких растворов при взаимодействии с растворителем; к резкому изменению свойств при добавлении ничтожных добавок низкомолекулярных веществ.

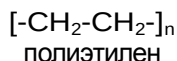
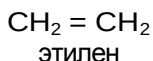


## 1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ В ХИМИИ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Высокомолекулярные соединения (ВМС) или полимеры (от греч. *poly* — много, *meros* — часть) - это соединения, макромолекулы которых состоят из повторяющихся структурных звеньев – мономеров и имеют молекулярную массу свыше 5000. В состав высокомолекулярных соединений входят тысячи атомов, соединенных химическими 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 др. Высокомолекулярные соединения составляют обширный класс разнообразных по своей природе макромолекул. Это могут быть жидкости (текучие или вязкие), смолы или твердые вещества.

У полимеров есть свои отличительные особенности, которые послужили основанием для выделения химии полимеров в самостоятельную область химической науки.

Макромолекулы полимеров построены из элементарных (мономерных) звеньев, связанных между собой.



Атомы, входящие в состав макромолекул, соединены друг с другом силами главных и (или) координационных валентностей. Геометрические размеры молекул могут быть настолько велики, что растворы этих веществ по свойствам приближаются к коллоидным системам.

Число элементарных звеньев  $n$  в макромолекуле является одной из главных характеристик полимера и называется **степенью полимеризации  $P$**  полимера.

$$M = P \cdot m,$$

где  $M$  - молекулярная масса полимера,  
 $P$  - *степень полимеризации* полимера,  
 $m$  — молекулярная масса элементарного звена.

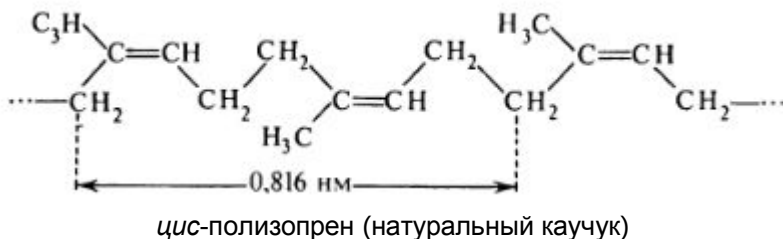


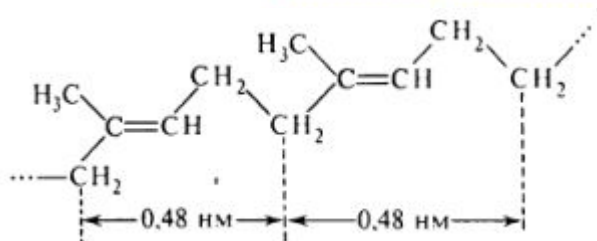
Молекулярная масса полимеров достигает  $10^6$ . Полимеры с высокой степенью полимеризации называют *высокополимерами*, а с небольшой – *олигомерами*.

Для полимеров пользуются понятием *средней молекулярной массы*, так как полимерные соединения обычно состоят из смеси макромолекул (*полимергомологов*).

При одинаковой средней молекулярной массе образцы полимера могут отличаться по соотношению имеющихся в них различных полимергомологов. Для количественной оценки такого соотношения вводится понятие *степени полидисперсности*, или *молекулярно-массового распределения*. Эта величина определяется значениями средних молекулярных масс фракций полимергомологов.

Элементарные звенья, имея одинаковый химический состав, могут различаться своим расположением в пространстве. В этом случае вся макромолекулярная цепь состоит из многократно повторяющихся участков, имеющих одинаковую пространственную структуру. Такие участки называют *периодами идентичности*. Они определяют расстояние между двумя одинаково фиксированными в пространстве группами или атомами. Натуральный каучук и гуттаперча имеют одинаковый химический состав элементарных звеньев, но разные периоды идентичности (период идентичности каучука 0,816, а гуттаперчи 0,480 нм.). Пространственное строение элементарных звеньев этих полимерных соединений различно: каучук имеет *цис*-расположение  $\text{CH}_2$ -групп элементарного звена относительно двойной связи, а гуттаперча — *транс*-расположение:





*транс-полиизопрен (гуттаперча)*

Понятие идентичности всегда связано с кристаллическим состоянием полимера. В кристаллическом состоянии, отдельные участки цепи макромолекулы принимают фиксированное положение в пространстве.

## 2. КЛАССИФИКАЦИЯ ПОЛИМЕРОВ

Существует несколько типов классификации полимеров.

1. **В зависимости от происхождения** полимеры делят на:

1.1. **Природные (биополимеры)** – это ВМС растительного или животного происхождения (белки, нуклеиновые кислоты, целлюлоза, натуральный каучук);

1.2. **Синтетические** - полученные из мономеров (синтетические каучуки, волокна /капрон, лавсан/, пластмассы, полиэтилен, поливинилхлорид);

1.3. **Искусственные** - полученные из природных путем химических превращений (целлулоид, ацетатное, медноамиачное, вискозное волокна).

2. **По химическому составу основной макромолекулярной цепи** высокомолекулярные соединения делят на:

2.1. **Органические** – содержат в основной цепи органические фрагменты (полиэтилен, крахмал);

2.2. **Неорганические** - имеют главные неорганические цепи и не содержат органических боковых ответвлений (элементы верхних рядов III – VI групп) (пластическая сера, полифосфонитрилхлорид (неорганический каучук), аморфный оксид кремния SiO<sub>2</sub>, природные и синтетические силикаты и



алюмосиликаты общей формулы  $x\text{Э}_2\text{O}_3 \cdot y\text{SiO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ , где Э — Na, Al, Mg и частью которых является  $\text{SiO}_2$ , а также цемент и бетон);

2.3. **Элементорганические** — содержат в основной цепи органических радикалов неорганические атомы (Si, Ti, Al), сочетающиеся с органическими радикалами. Элементоорганические соединения делятся на три группы: основная цепь неорганическая, а ответвления органические; основная цепь содержит углерод и другие элементы, а ответвления органические; основная цепь органическая, а ответвления неорганические. Искусственно полученный представитель — кремнийорганические соединения.

3. **По химическому составу** полимеры подразделяют на:

3.1. **Гомополимеры** - состоят из одного вида (полиэтилен, полиэтилентерефталат);

3.2. **Сополимеры** - это макромолекулы, построенные из разных элементарных звеньев. Если различные элементарные звенья (A, B, C) расположены в главной цепи без видимого порядка, то сополимеры называют нерегулярными:

...-A-B-B-A-C-B-A-A-B-A-C-B- ...

Элементарные звенья могут иметь и строгую последовательность (регулярность):

...-A-B-C-A-B-C-A-B-C-A-B-C- ...

Часто в состав полимеров входя, целые "блоки", построенные из элементарных звеньев только одного вида:

...-A-A-A-A-B-B-B-B-C-C-C-C- ...

Такие сополимеры называют *блок-сополимерами*.

4. **В зависимости от состава основной цепи** различают:

4.1. **Гомоцепные**, цепи которых построены из одинаковых атомов.





Среди гомоцепных высокомолекулярных соединений наиболее важны те, макромолекулярные цепи которых состоят только из атомов углерода. Такие высокомолекулярные соединения называют *карбоцепными*, например:

|                                                                                                                    |                                                                                |                                                                                  |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------|
| $[-\text{CH}_2-\text{CH}_2-]_n$<br>полиэтилен                                                                      | $[-\text{CF}_2-\text{CF}_2-]_n$<br>политетрафторэтилен                         | $[-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CHO})-]_n$<br>полиакролеин                        |
| $[-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-]_n$<br>полиизобутилен                                                      | $[-\text{CH}_2-\text{CHCl}-]_n$<br>поливинилхлорид<br>(полихлорвинил)          | $[-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{COOH})-]_n$<br>полиакриловая кислота              |
| $[-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-]_n$<br>полибутадиен                                                | $[-\text{CH}_2-\text{C}(\text{Cl})=\text{CH}-\text{CH}_2-]_n$<br>полихлоропрен | $[-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OCOCH}_3)-]_n$<br>поливинилацетат                 |
| $[-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-]_n$<br>полипропилен                                                         | $[-\text{CH}_2-\text{CCl}_2-]_n$<br>поливинилиденхлорид                        | $[-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CONH}_2)-]_n$<br>полиакриламид                    |
| $[-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-]_n$<br>полистирол                                                  |                                                                                | $[-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-]_n$<br>поливиниловый спирт                  |
| $[-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{CH}_2-]_n$<br>полиизопрен (натуральный<br>каучук, гуттаперча) |                                                                                | $[-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{COOCH}_3)-]_n$<br>полиметилметакрилат |
| $[-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CN})-]_n$<br>полиакрилонитрил                                                       |                                                                                |                                                                                  |

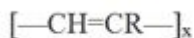
4.2. **Гетероцепные**, макромолекулярная цепь которых содержит атомы различных элементов.

Гетероцепные полимеры можно разделить на две группы. В первую группу входят полимеры, содержащие в основной цепи, как атомы углерода, так и атомы других элементов, например:





Большое значение имеют высокомолекулярные соединения с сопряженной системой кратных связей, например:



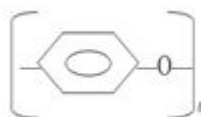
полиацетилены



полифенилены

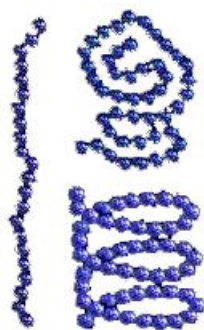


полиины («карбин»)



полифениленоксид

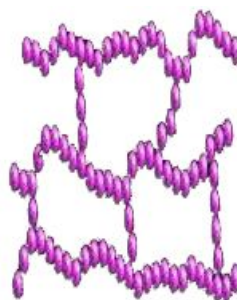
5. По расположению атомов и атомных групп в макромолекуле различают (рис. 1):



линейная



разветвленная



пространственная

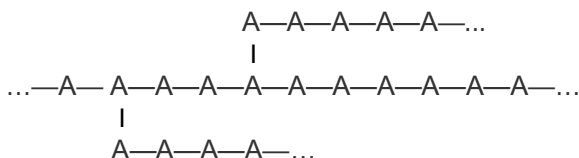
Рис. 1 Структуры полимеров

5.1. **Линейные** - состоят из практически неразветвленных цепных макромолекул. Линейные макромолекулы – молекулы, в которых поперечный размер ничтожно мал по сравнению с ее длиной. Например, длина

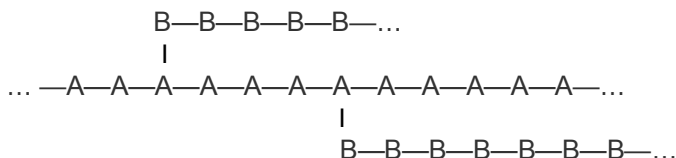


макроцепи полимера, имеющего молекулярную массу 350 000, в шесть тысяч раз превышает ее диаметр. Из природных полимеров линейное строение имеют целлюлоза, амилоза (составная часть крахмала), натуральный каучук, а из синтетических – полиэтилен, поливинилхлорид, капрон и т.д.

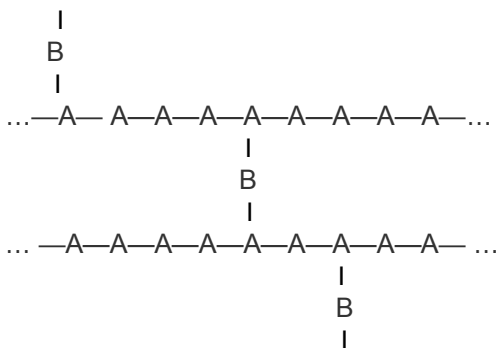
5.2. **Разветвленные** полимеры имеют длинные цепи с боковыми ответвлениями:



К таким полимерам относятся амилопектин крахмала, некоторые синтетические полимеры и *привитые сополимеры*:



5.3. **Сетчатые** (*пространственные, трехмерные*) полимеры построены из соединенных между собой макромолекулярных цепей. В качестве таких "мостиков", осуществляющих поперечную химическую связь, могут выступать отдельные атомы или группы:





Это, прежде всего, фенолоформальдегидные и мочевиноформальдегидные полимеры, а также резина, макромолекулы которой "сшиты" между собой атомами серы.

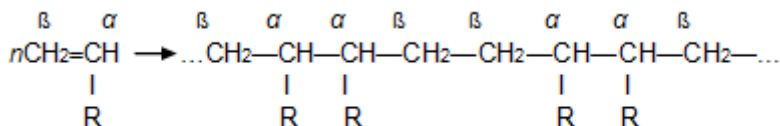
В случае пространственных полимеров, из-за больших размеров и громоздкости этих молекул, понятие "молекула" теряет свой обычный смысл и приобретает некоторую условность.

#### 6. По пространственному строению:

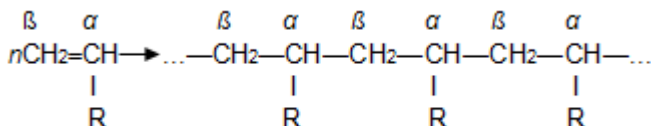
6.1. **регулярные** полимеры.

6.2. **нерегулярные** полимеры.

Различаются порядком размещения элементарных звеньев в макромолекулярной цепи. Регулярность строения выражается в правильно повторяющемся расположении атомов в макроцепи. Молекулы мономера  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{R}$  могут присоединяться друг к другу с образованием макромолекулярной цепи двумя путями: по типу  $\alpha$ ,  $\beta$  («голова к голове») и  $\beta$ ,  $\beta$  («хвост к хвосту»):



или по типу  $\alpha$ ,  $\beta$  («голова к хвосту»):



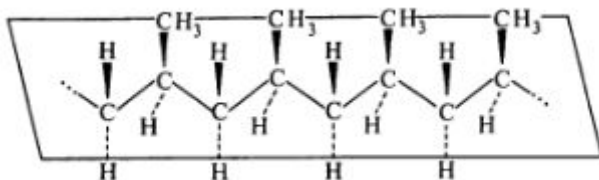
В зависимости от типа присоединения заместители R в макромолекулярной цепи могут располагаться по-разному.

**Стереорегулярность** полимеров определяется порядком в пространственном расположении групп-заместителей в цепи. Например, углеродный скелет молекулы пропилена можно представить в одной плоскости, то относительно ее возможны три вида пространственного положения  $\text{CH}_3$ -групп. Это определяет три **типа конфигураций (или стереоизомеров) полимерных молекул**:

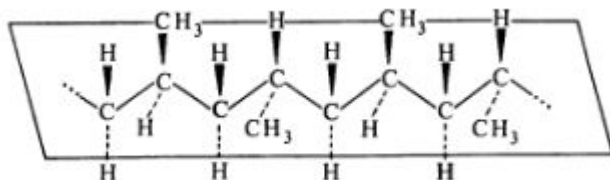
а) **изотактический** – все боковые группы-заместители расположены по одну сторону от главной макромолекулярной



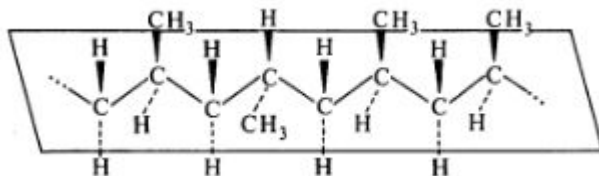
цепи:



б) **синдиотактичестй** - боковые группы попеременно чередуются по обе стороны от главной цепи:



в) **атактический** - расположение боковых групп-заместителей беспорядочно:



Изотактическая и синдиотактическая конфигурации — являются структурами стереорегулярными. Полимеры с такими структурами всегда построены только по типу  $\alpha$ ,  $\beta$ , и более склонны к плотной упаковке макромолекул и максимальному сближению цепей. Такие полимеры обладают способностью кристаллизоваться. Стереорегулярную структуру имеют, например, природные полимеры, в том числе и натуральный каучук.

Стереорегулярность полимера определяет его механические, физические и другие свойства. Например, высококристаллический полипропилен обладает высокими



механическими свойствами и прекрасной теплостойкостью. Он может применяться в качестве конструкционного материала, а атактический полипропилен представляет собой мягкий материал, используется только в качестве дешевой добавки к дорожному асфальту.

**7. По характеру поведения полимерных материалов под воздействием механических нагрузок** (при комнатной температуре) все высокомолекулярные соединения делят на три большие группы.

**7.1. Текучие** полимеры, имеющие аморфное строение, необратимо изменяющие свою форму под действием даже незначительных механических нагрузок (например, низкомолекулярный полиизобутилен, фенолоформальдегидные полимеры — резолы).

**7.2. Высокоэластичные** полимеры (эластомеры), имеющие в ненапряженном состоянии аморфное строение (например, каучуки и резины) и обратимо деформируемые под воздействием относительно небольших нагрузок. При нагревании многие твердые полимеры становятся высокоэластичными (полистирол, поливинилхлорид и др.).

**7.3. Твердые** полимеры, имеющие аморфное или кристаллическое строение, мало изменяют свою форму даже при больших механических нагрузках. После устранения действия последних, они способны восстанавливать свою первоначальную форму. Твердые аморфные полимеры, не успевшие при охлаждении закристаллизоваться, но потерявшие текучесть, называют стеклообразными полимерами.

Таким образом, аморфные полимеры могут пребывать в трех физических состояниях: твердом, или стеклообразном, высокоэластичном и вязкотекучем. Следует отметить, что высокоэластичное состояние характерно только для высокополимеров.

При нагревании или охлаждении один и тот же полимер может переходить из одного физического состояния в другое. Например, полиизобутилен при комнатной температуре находится в высокоэластичном состоянии, но при нагревании может быть переведен в вязкотекучее, а при охлаждении — в стеклообразное. Все три физических состояния аморфных полимеров необходимо строго отличать от фазовых состояний — кристаллического и жидкого. В зависимости от температуры и условий механического



воздействия аморфный полимер способен переходить из одного физического состояния в другое без скачкообразных изменений термодинамических свойств. Следовательно, во всех физических состояниях аморфного полимера его фазовое состояние одно и то же — жидкое.

8. По отношению к воздействию температуры высокомолекулярные соединения делят на термопластичные и термореактивные.

8.1. **Термопластичные** полимеры способны размягчаться при нагревании и вновь затвердевать при охлаждении, сохраняя все свои свойства: растворимость, плавкость и т.д.

8.2. **Термореактивные** полимеры при повышении температуры сначала становятся пластичными затем, затвердевая (под влиянием катализаторов или отвердителей), переходят в неплавкое и нерастворимое состояние.

9. Полимеры подразделяют по полярности (влияющей на растворимость в различных жидкостях).

Полярность звеньев полимера определяется наличием в их составе диполей — молекул с разобщённым распределением положительных и отрицательных зарядов. В неполярных звеньях дипольные моменты связей атомов взаимно компенсируются.

9.1. **Гидрофильные** или **полярные** - полимеры, звенья которых обладают значительной полярностью.

9.2. **Гидрофобные, неполярные** - полимеры с неполярными звеньями.

9.3. **Амфифильные** - полимеры, содержащие как полярные, так и неполярные звенья.

Гомополимеры, каждое звено которых содержит как полярные, так и неполярные крупные группы, предложено называть **амфифильными гомополимерами**.

10. По колебаниям фрагментов:

10.1. **Гибкоцепные** полимеры. Гибкоцепным полимерам характерны достаточно интенсивные крутильные колебания;

10.2. **Жесткоцепные** полимеры. У жесткоцепных полимеров повороты одной части цепи относительно другой затруднены.





*Гибкость* цепных макромолекул — отличительная и важная характеристика высокомолекулярных соединений, которая определяет их особые свойства. Благодаря гибкости макромолекулы постоянно меняют свою конфигурацию. Изменение формы макромолекул происходит обычно или как результат вращательных колебаний ее отдельных частей около положений, соответствующих минимумам энергии, или в результате скачкообразных вращательных переходов от одной конформации к другой.

Простая связь, как известно, допускает вращение одной части молекулы относительно другой без деформации валентных углов или химических связей. В случае макромолекул такое вращение приводит к возникновению множества различных конформаций нерегулярной формы. Объясняется это тем, что такое вращение может происходить вокруг большого числа последовательно расположенных простых связей в цепи (рис. 2).

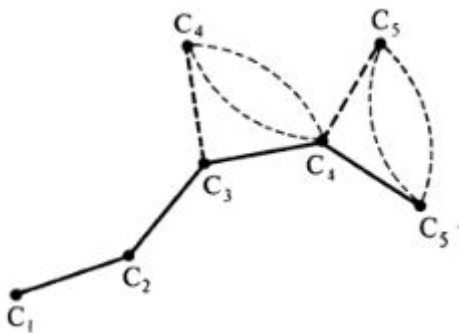


Рис. 2 Схема вращения атомов углерода вокруг простой связи

Если представить, что три атома углерода ( $C_1$ ,  $C_2$  и  $C_3$ ) молекулы лежат в одной плоскости, то атом  $C_4$  может занимать любую точку по краю окружности "конуса", образованного вращением около связи  $C_2-C_3$  как оси вращения. То же относится и к атому  $C_5$  при его свободном вращении вокруг простой связи  $C_3-C_4$ . В случае очень длинной молекулы полимера в результате таких произвольных поворотов вокруг множества простых связей форма макромолекулы будет довольно сложной, с высокой степенью асимметрии. Поэтому число пространственных конформаций у такой молекулы настолько



огромно, что во много раз превосходит все количество молекул во всей Вселенной. Такую линейную макромолекулу можно представить в виде спутанного клубка шерсти. Однако, как известно, внутреннее вращение вокруг простых связей не совсем свободно. Это связано с различными стерическими препятствиями, возникающими вследствие взаимодействия атомов и групп атомов в макромолекулах. Такие препятствия особенно проявляются у огромных молекул, занимающих в пространстве различное положение. При внутреннем вращении происходит изменение общей энергии молекулы, так как энергия взаимодействия между атомами или группами атомов определяется расстоянием между ними. Поэтому для высокомолекулярных соединений еще в большей степени, чем низкомолекулярных, характерно заторможенное внутреннее вращение.

#### 11. По физическим свойствам:

11.1. **Кристаллические** полимеры. Кристаллическое строение имеют полимеры только со стереорегулярной структурой.

11.2. **Аморфные** полимеры. Аморфное строение имеют полимеры с неупорядоченным (хаотичным) строением макромолекул. Это характерно для макромолекулярных цепей нерегулярного строения. Например, аморфными полимерами являются атактический полипропилен, многие каучуки. Это — мягкие, эластичные полимерные материалы.

Полимерный кристалл — это область, в которой отдельные участки макромолекул имеют плотную упаковку. Эти "кристаллы" напоминают разрозненные пластины ромбовидной формы. Области кристалличности соседствуют с основной массой полимера — аморфной (рис. 3). Таким образом, аморфная и кристаллическая области полимера состоят из одинаковых макромолекул, но в аморфной части они расположены беспорядочно, а в кристаллической — плотно упакованы.

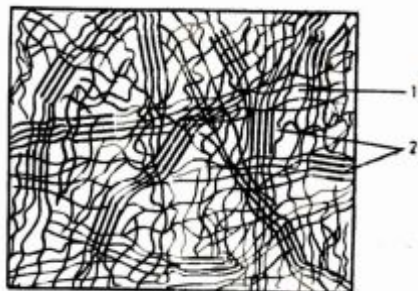


Рис. 3. Схематическое изображение кристаллического полимера:  
1 - аморфная область; 2- кристаллическая область

Любое нарушение стереорегулярного строения препятствует процессу кристаллизации. Так, полиэтилен линейного строения обладает более высокой степенью кристалличности, чем полиэтилен с разветвленными цепями. Как уже говорилось, кристаллизации мешают и поперечные связи ("мостики") между макромолекулами (например, в резине). Только подвижные, достаточно *гибкие* макромолекулы способны к "упаковке" в более плотные структуры. Если же полимерная цепь жесткая, то кристаллизация не происходит. У кристаллических полимеров более высокие механические показатели, чем у аморфных. Кристаллическую структуру имеют полиэтилен, стереорегулярный полипропилен, капрон и др.

Свойства кристаллических и аморфных полимеров различаются.

*Аморфные полимеры* (рис. 4) характеризуются областью постепенного перехода из твёрдого состояния в жидкое, а кристаллические – имеют определенную температуру плавления.

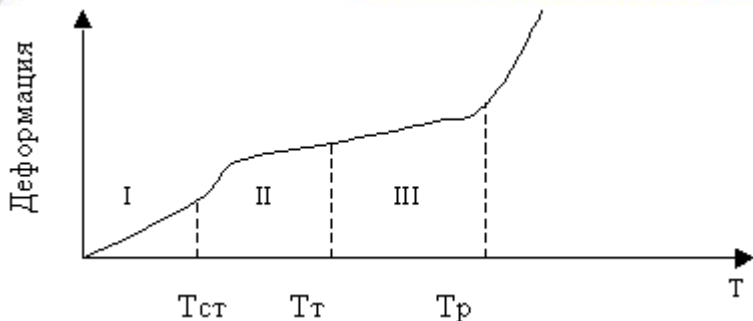


Рис. 4. Различные состояния аморфных полимеров

Аморфные полимеры могут находиться в следующем состоянии:

- стеклообразном;
- высокоэластичном;
- вязкотекучем.

При низкой температуре полимер находится в стеклообразном состоянии (обл. I), в котором полимер ведёт себя как упругое тело (где отсутствует движение, как всей молекулы, так и отдельных звеньев, а имеются только колебания атомов около положения равновесия). Стеклование – это процесс перехода из равновесного «жидкого» состояния в твердое без изменения фазы, т.е. с сохранением ближнего порядка. Для пластиков  $T_{ст}$  определяется верхний предел эксплуатации.

При повышении температуры полимер переходит в высокоэластичное состояние, где вещество способно к обратимым деформациям (вследствие подвижности звеньев и гибкости макромолекул). Перемещение звеньев происходит не мгновенно, поэтому деформации имеют релаксационную природу, то есть характеризуются временем установления равновесия (высокоэластичные состояния от  $T$  стеклования до  $T$  текучести – обл. II).

Если интервал  $T_{ст} - T_{г}$  широк и захватывает обычные температуры, то такие полимеры называют эластичными или эластомерами, каучуками.

Полимеры с узким интервалом  $T_{ст} - T_{г}$ , смещенным в области повышенных температур, называют пластиками (пластомерами), они при обычных температурах находятся в стеклообразном состоянии.



При температуре выше Ттекуч. (обл. III) полимер переходит в вязкотекучее состояние. Повышение температуры выше  $T_r$  ведёт к деструкции, разрушению полимера. Вещество в вязкотекучем состоянии под действием напряжения сдвига течет как вязкая жидкость, причём деформация полимера является необратимой.

Вязкотекучее состояние характеризуется подвижностью как звеньев, так и всей молекулы (при течении полимеров макромолекулы распрямляются, сближаются, полимер становится жестким, начинается механическое стеклование). Температура текучести всегда возрастает при увеличении молекулярной массы полимера.

В вязкотекучее состояние полимер можно перевести добавлением растворителей или пластификаторов.

12. **По способу получения:**

12.1. ***Полимеризационные.***

12.2. ***Поликонденсационные.***

13. **По свойствам и применению:**

13.1. ***Пластмассы.***

13.2. ***Эластомеры.***

13.3. ***Волокна.***

14. **По отношению к химически агрессивным средам**  
полимеры делят на две группы:

14.1. ***Гетероцепные*** (в основной цепи содержатся кислород, азот, сера и др.).

14.2. ***Карбоцепные***, в которых цепи образованы только атомами углерода.

Гетероцепные (полиамиды, тиоколы, силоксаны, полиэфиры) легко разлагаются под воздействием горячей воды, кислот, щелочей.

Карбоцепные полимеры более стойки к агрессивным средам. Их делят на три группы.

***Высокостойкие полимеры*** имеют структуру предельных углеводородов с заместителями и элементами структуры, увеличивающими стойкость к агрессивным средам. Такими заместителями являются фтор (политетрафторэтилен), хлор (трихлорэтилен), бензольные кольца (полистирол). Эти полимеры



стойки к кислотам, слабым окислителям, а фторзамещенные – и к сильным окислителям.

*Среднестойкие полимеры* со структурой предельных углеводородов (полиэтилен, полипропилен, полиизобутилен) и др.

*Малостойкие полимеры* - полимеры, содержащие элементы структуры, уменьшающие их стойкость к агрессивным средам (например, двойные связи, легко взаимодействующие с кислородом, галогенами, кислотами, группы -ОН,  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и др.).

### **3. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ**

Для полимеров характерны особые свойства, которые объясняются не только большой молекулярной массой, но и тем, что макромолекулы имеют цепное строение и обладают гибкостью.

Общие свойства полимеров, характерные для большинства высокомолекулярных соединений (ВМС):

1. ВМС не имеют определенной температуры плавления, плавятся в широком диапазоне температур, некоторые разлагаются ниже температуры плавления.

2. Не подвергаются перегонке, т.к. разлагаются при нагревании.

3. Не растворяются в воде или растворяются с трудом.

4. Обладают высокой прочностью.

5. Инертны в химических средах, устойчивы к воздействию окружающей среды.

Особые механические свойства полимеров:

- 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 плёнок).

Одна из основных особенностей полимеров состоит в том, что отдельные отрезки цепей (сегменты) могут перемещаться путем поворота вокруг связи и изменения угла. Такое смещение, в отличие от растяжения связей при упругой деформации истинно твердых тел, не требует большой энергии и происходит при



невысокой температуре. Эти виды внутреннего движения — смена конформаций, несвойственные другим твердым телам, придают полимерам сходство с жидкостями. В то же время большая длина искривленных и спиралеобразных молекул, их ветвление и взаимная сшивка затрудняют смещение, вследствие чего полимер приобретает свойства твердого тела.

### 3.1. Растворимость

Особенности растворов полимеров:

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

Полимерные соединения растворяются медленнее, чем обычные вещества. Растворителями для них, как правило, служат низкомолекулярные продукты. На первой стадии растворения идет процесс набухания, при котором полимер, многократно изменяя объем, сохраняет, однако, свою форму.

Для некоторых полимеров в виде концентрированных растворов и расплавов характерно образование под действием поля (гравитационного, электростатического, магнитного) кристаллической структуры с параллельной упорядоченностью макромолекул в пределах небольшого объема — домена. Эти полимеры — так называемые *жидкие кристаллы* — находят широкое применение при изготовлении светоиндикаторов.

### 3.2. Вязкость

Вязкость растворов высокомолекулярных соединений во много раз превышает вязкость концентрированных растворов низкомолекулярных соединений. При добавлении значительного количества растворителя достигается достаточная текучесть полимера в широком диапазоне температур. Это наблюдается, например, у лаков и клеев на основе полимерных материалов.

Линейные полимеры, обладая большой прочностью, эластичностью, могут образовывать растворы с высокой вязкостью. Это связано с высокой степенью ориентации линейных макромолекул друг относительно друга и их довольно плотной упаковкой. Разветвленные полимеры обладают иногда даже большей растворимостью по сравнению с линейными полимерами. Степень разветвленности определяет их прочность и вязкость растворов. Полимеры с высокой степенью разветвления образуют



растворы с пониженной вязкостью, что объясняется меньшей гибкостью этих макромолекул, а значит, и незначительной их асимметрией. Разветвленность макроцепи является еще одним видом нерегулярности макромолекул полимера, которая мешает и даже препятствует кристаллизации. Сетчатые полимеры по свойствам очень отличаются от линейных и разветвленных полимеров. Они не растворяются, не плавятся без разложения, практически не кристаллизуются. Эти особенности определяются степенью связывания макромолекулярных цепей между собой. С увеличением числа химических связей между макромолекулами увеличивается твердость полимера с одновременным уменьшением возможности его кристаллизации. В данном случае межмолекулярные связи действуют аналогично разветвлению цепей: каждый узел фактически является множественным разветвлением.

### 3.3. Релаксация

В отличие от низкомолекулярных соединений под действием механической нагрузки полимеры деформируются не сразу, а с течением времени. Это явление, называемое *релаксацией*, связано с тем, что упругие свойства полимерного материала проявляются не сразу, а постепенно, во времени. При этом происходит перестройка структуры полимерного образца. Процесс деформации ускоряется при повышении температуры: происходит распрямление скрученных линейных макромолекул и перемещение их относительно друг друга. В то же время действие теплового движения вызывает их обратное скручивание. При наступившем равновесии между действием постоянного механического напряжения и действием теплового движения в напряженном полимерном материале начинается процесс *стационарного вязкого течения*. Он состоит в том, что частично выпрямленные макромолекулы начинают медленно перемещаться, не меняя при этом средней степени своей скрученности. После снятия нагрузки благодаря тепловым колебательно-вращательным движениям звеньев макромолекулы стремятся вернуться в исходное состояние. Этот переход также требует определенного времени (*время релаксации*).

Текущность полимеров, вязкость их растворов и поведение при воздействии механических нагрузок зависят от молекулярной массы и гибкости макромолекул.





## 4. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ

Химические свойства полимеров зависят как от химического состава вещества, так и от формы кристаллической решетки, которая образуется в результате реакции полимеризации. Особенностью химических свойств полимерных материалов является способность резко изменять свои физико-механические свойства под действием малых количеств реагента (вулканизация каучука, дубление кож и т.п.), а также образование полимерных веществ при использовании двух или нескольких компонентов.

Наименьшей "частицей" в макромолекулярной цепи, участвующей в химических реакциях, часто выступает не молекула в целом, а элементарное звено, или участок цепи макромолекулы. Вследствие гибкости макромолекулы некоторые ее участки ведут себя как кинетически самостоятельные единицы, проявляя высокую автономность. Наряду с реакциями элементарных звеньев, протекают и макромолекулярные реакции полимеров, в которых макромолекула ведет себя как единое целое.

Высокомолекулярные соединения могут вступать в разнообразные химические реакции, которые подразделяются на следующие типы:

- реакции деструкции;
- полимераналогичные реакции;
- реакции усложнения полимеров.

### 4.1. Деструкция полимеров

*Деструкция* (от лат. destructio – разрушение) – расщепление связей между мономерными звеньями в полимерах под действием различных реагентов, приводящие к уменьшению степени полимеризации или молекулярной массы полимера, следовательно, к изменению свойств полимера.

В зависимости от места разрыва связи различают деструкцию в основной и боковых цепях полимеров.

*Химическая деструкция* – это взаимодействие полимерных материалов со средой, вызывающее их коррозию.

Деструкцию принято классифицировать по внешним факторам, вызывающим её. Различают деструкцию химическую, термическую, фотохимическую, окислительную, радиационную, механическую, озоновую, биологическую и др. Часто причиной деструкции полимеров является одновременное действие



нескольких факторов. Например, тепло и кислород приводят к термоокислительной деструкции. Нередко деструкцией называют всю сумму превращений, происходящих в полимере под действием внешних факторов.

Деструкция – одна из причин *старения* полимеров. *Старение полимеров* – процесс, при котором под влиянием различных факторов изменяется состав и структура полимерных молекул во времени. В результате старения обычно ухудшаются механические, электрические и оптические свойства полимеров.

Различают два вида старения полимеров – деструкцию, при которой длинные цепочки полимерных молекул расщепляются, и структурирование – образование трёхмерного полимера.

### ***Химическая деструкция***

Действие на полимеры химических веществ приводит к окислительной ( $O_2$ ) или химической деструкции ( $O_3$ , вода, кислоты, щелочи,  $Cl_2$  и т.п.). Последнюю подразделяют на озонную, гидролитическую и др.

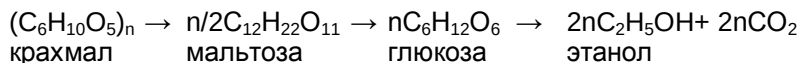
Наиболее распространенным видом химической деструкции полимеров является гидролиз - расщепление химической связи с присоединением молекулы воды. Катализаторами процесса гидролиза служат водородные или гидроксильные ионы. Гидролиз некоторых высокомолекулярных соединений ускоряется в присутствии природных катализаторов - ферментов, избирательно действующих на некоторые связи. Склонность к гидролизу определяется природой функциональных групп и связей, входящих в состав полимера. При гидролизе боковых функциональных групп изменяется химический состав полимера; при гидролизе связей, входящих в состав основной молекулярной цепи, происходит деструкция и уменьшается молекулярная масса полимера. Концевые группы вновь образующихся молекул по своей природе не отличаются от концевых групп исходного полимера. При невысокой степени деструкции доля вновь образующихся концевых групп настолько мала, что они не влияют на химический состав полимера и свойства полимера практически не изменяются. С повышением степени деструкции увеличивается доля концевых групп, и становится заметным их влияние на свойства полимера.

Из гетероцепных полимеров наиболее легко гидролизуются полиацетали, сложные полиэфиры, полиамиды. Большое практическое значение имеет гидролиз природных полиацеталей -



полисахаридов. При их полном гидролизе образуются соответствующие моносахариды. Так, продуктом полного гидролиза крахмала и целлюлозы является глюкоза. При разрыве полуацетальной (гликозидной) связи образуются гидроксильная и альдегидная (в полуацетальной форме) группы.

Катализаторами реакции гидролиза полисахаридов являются водородные ионы. Гидроксильные ионы не ускоряют этой реакции, благодаря чему полисахариды относительно стойки в щелочной среде и нестойки в кислой. Катализаторами реакции гидролиза полисахаридов служат также ферменты: α-глюкозидаза для крахмала и β-глюкозидаза для целлюлозы. Кислотный гидролиз крахмала применяется как промышленный метод получения глюкозы. Путем ферментативного расщепления и последующего брожения из крахмала получают этанол:



В последнее время для получения спирта вместо пищевого сырья используют содержащие целлюлозу отходы растительных материалов (древесные опилки, хлопковую и подсолнечную шелуху). При гидролизе этих материалов расщепляется не только целлюлоза, но и другие сопутствующие ей полисахариды. При этом получают способные брожиться гексозы (глюкоза, манноза, галактоза) и несбраживаемые пентозы (ксилоза, арабиноза), из которых приготавливают кормовые дрожжи.

Различные полисахариды гидролизуются с неодинаковой скоростью. К наиболее трудно гидролизуемым полисахаридам относится целлюлоза; крахмал и пентозаны гидролизуются значительно легче. Это объясняется главным образом различной физической структурой полисахаридов, а также особенностями их химического строения.

Катализаторами гидролиза полимеров, содержащих амидную связь, являются основания и кислоты. При гидролизе амидной связи образуются аминогруппа и карбоксильная группа. Катализаторами гидролиза белков служат протеолитические ферменты (протеиназы).

Сложные полиэфирные также гидролизуются в присутствии кислот и щелочей, причем щелочи являются более активными катализаторами. При гидролитическом расщеплении эфирной связи возникают спиртовые и кислотные концевые группы.



Легче всего гидролизуются полиэфиры гликолей и алифатических дикарбоновых кислот. Полиэфиры, образованные ароматическими кислотами, более устойчивы к гидролизу.

При гидролизе полиэтилентерефталата, так же как и при гидролизе целлюлозы, большую роль играет физическая структура полимера. В гетерогенной среде гидролиз полиэтилентерефталата протекает только на поверхности, причем скорость его настолько мала, что полимер практически стоек к действию кислот и щелочей. В растворе же полиэтилентерефталат гидролизуеться с такой же легкостью, как низкомолекулярные эфиры терефталевой кислоты.

Гидролиз полиэфиров также может быть использован для регенерации исходных компонентов из отходов производства. Можно гидролизовать полиэтилентерефталат серной кислотой и полученный низкомолекулярный полимер или смесь мономеров повторно использовать для синтеза полиэфира. Наиболее стойки к гидролизу полимерные углеводороды.

Химическая деструкция также может быть осуществлена при помощи безводных кислот или их ангидридов - ацидолиз, аминов - аминолиз, фенолов - фенолиз и т.д.

Для синтеза полиэтилентерефталата применяют не свободную кислоту, а ее эфиры. Поэтому для расщепления отходов лучше использовать не гидролиз, а алкоголиз (гликолиз). Так, при обработке полиэтилентерефталата кипящим этиленгликолем образуется дигликолевый эфир терефталевой кислоты или низкомолекулярный полиэфир с концевыми гликолевыми группами, которые снова могут принимать участие в реакции поликонденсации.

Алкоголизу можно подвергать также полисахариды. Катализаторы реакции алкоголиза те же, что и гидролиза.

При алкоголизе полисахаридов в присутствии кислот происходит переацетилирование с разрывом связи и образованием гликозидных и гидроксильной групп на концах цепей.

На расщеплении целлюлозы сверхконцентрированной соляной кислотой основан метод определения выхода глюкозы при полном гидролизе целлюлозы. Целлюлоза довольно быстро разрушается и под действием газообразного хлористого водорода.

При обработке целлюлозы уксусным ангидридом в присутствии большого количества серной кислоты при



повышенной температуре протекает ацидолиз целлюлозы, основным продуктом которого является октаацетат целлобиозы. Конечным продуктом ацидолиза является пентаацетат глюкозы. Частичный ацидолиз целлюлозы протекает в условиях промышленного получения ацетата целлюлозы.

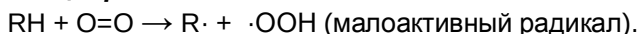
При действии кислот на полиэфиры происходит переэтерификация, а при действии на полиамиды - переамидирование. В обоих случаях процесс сопровождается деструкцией макромолекулы.

Химическая деструкция напоминает некоторые окислительно-восстановительные процессы, иногда сопровождающиеся промежуточным образованием свободных радикалов, и гидролитические реакции, протекающие под действием биологических факторов.

**Окислительная (или термоокислительная) деструкция** – многостадийная цепная реакция, наблюдается как у гетероцепных, так и у карбоцепных полимеров. Малая избирательность ее находит свое выражение в том, что при окислении кислородсодержащих полимеров затрагиваются наряду с валентными связями макромолекулярной цепи еще и функциональные группы и связи C--H. Иногда происходит изменение структуры, сшивание и разветвление цепи. В частности, во время обработки поливинилового спирта азотной кислотой группы OH окисляются до COOH с одновременной деструкцией макромолекулы.

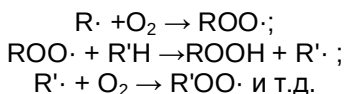
Отсутствие избирательности при термоокислительной деструкции объясняется, вероятно, тем, что процесс протекает по свободнорадикальному механизму аналогично окислению низкомолекулярных углеводов и другим цепным реакциям свободных радикалов:

### **1) инициирование:**



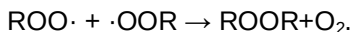
(где RH – мономерное звено полимера, например,  $\sim CH_2 - CH_2 \sim$ ).

### **2) рост цепи:**

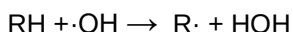
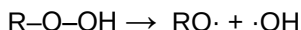




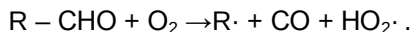
### 3) обрыв цепи:



Так как распад гидроперекисей  $\text{ROOH}$  приводит к возникновению активных радикалов, способных отрывать водород от макромолекулы, происходит разветвление реакционной цепи, приводящее к постепенному ускорению окисления.



Другой механизм разветвления цепи – окисление альдегидных групп.



Обрыв цепи происходит в результате рекомбинации и диспропорционирования радикалов, главным образом пероксидных ( $2\text{RO}_2\cdot \rightarrow \text{ROOR} + \text{O}_2$ ). При распаде пероксидов  $\text{ROOR}$  часть радикалов регенерируется. Большую роль в обрыве цепи играют низкомолекулярные радикалы ( $\text{HO}_2\cdot$ ,  $\text{HO}\cdot$  и др.).

Такое же ускорение наблюдается в присутствии обычных инициаторов цепной полимеризации (свободных радикалов, образующихся при их расщеплении), и ничтожных примесей металлов переменной валентности, таких, как Fe, Cu, Mn, Ni и т.д. Последние играют, по-видимому, такую же роль, как и при окислительно-восстановительной полимеризации. Ингибиторы, вызывающие обрыв цепи, тормозят окисление, и кинетические кривые окисления имеют характерную для цепных реакций S-образную форму. Как видно, поглощение кислорода начинается только после полного расходования ингибитора.

Скорость окисления ненасыщенных полимеров непосредственно связана с концентрацией перекисей, образующихся за счет присоединения кислорода по месту двойной связи или в результате реакции с  $\alpha$ -водородом. Перекиси, разлагаясь, дают свободные радикалы, которые стабилизируются путем разрыва цепи или реакции их с еще неокисленными макромолекулами.

Ингибитор, не препятствуя присоединению кислорода к ненасыщенной макромолекуле, энергично связывает перекисные радикалы. Между временем окисления и расходом ингибитора



может существовать линейная зависимость, пока концентрация его не превышает 1 %. Если концентрация кислорода по всей толщине образца каучука постоянна, то скорость инициирования равна или пропорциональна скорости ингибированного окисления.

Окислительная деструкция насыщенных полимеров протекает медленнее по сравнению с ненасыщенными и может сопровождаться начальным возникновением перекисей; получающиеся при этом макрорадикалы могут давать полимерные перекиси, разлагаться с одновременным разрывом цепи, стабилизироваться путем рекомбинации или диспропорционирования.

Ингибиторы, так же как это происходит у ненасыщенных полимеров, обрывают цепную реакцию окисления за счет взаимодействия со свободными радикалами. Если в макромолекуле имеются подвижные атомы водорода (например, когда эти атомы находятся у третичного атома углерода и активированы фенильной группой), то окисление сразу приводит к образованию перекисей.

Окислительная деструкция гетероцепных полимеров детально изучена на примере целлюлозы по изменению вязкости ее растворов. Замедление процесса после достижения степени полимеризации 100 -200 объясняется тормозящим влиянием альдегидных групп, образующихся при разрыве глюкозидной связи целлюлозной цепи и в первую очередь реагирующих с кислородом. Радикальный цепной характер окислительной деструкции подтверждается ускоряющим влиянием веществ, легко распадающихся на свободные радикалы (например, гидроокись фенилдиазония).

**Озоновая деструкция** сопровождается окислительными процессами. Вследствие высокой реакционной способности озона протекает в поверхностных слоях полимера, в которых происходят глубокие превращения, приводящие к растрескиванию.

**Фотохимическая деструкция (фотолиз)** вызывается светом, поглощаемым хромофорными группами полимера, продуктами термического или термоокислительного его превращения и (или) примесями.

При фотолизе, помимо разрыва химических связей, происходит "сшивание", образование двойных связей и свободных радикалов. Процесс характеризуется квантовым выходом



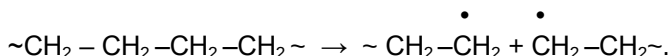
разрывов цепи (числом разрывов на поглощаемый квант света), который для различных полимеров лежит в пределах  $10^{-4}$ – $10^{-1}$ .

**Радиационная деструкция** вызывается жёсткой ионизирующей радиацией ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  – излучение), ускоренными электронами и ионами. Под действием излучений высокой энергии происходит возбуждение, то есть переход электронов на более высокий энергетический уровень, и ионизация, связанная с вырыванием электронов. Макромолекулы при этом теряют устойчивость, облегчается деструкция. Иногда выделяются низкомолекулярные газы (водород, хлор, метан,  $\text{CO}_2$  и др.). Основной процесс – отщепление водорода и небольших боковых групп, например,  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{C}_2\text{H}_5$ .

Из-за высокой концентрации свободных радикалов в относительно небольших участках вещества эта деструкция сопровождается сшиванием макромолекул, в большинстве случаев преобладающим над самой деструкцией.

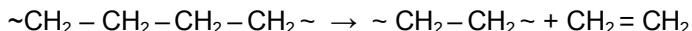
### **Термическая деструкция**

**Термическая деструкция** происходит под действием высоких температур ( $230$ – $430^\circ\text{C}$ ) в отсутствии кислорода. Процесс в большинстве случаев протекает по радикально – цепному механизму. Основные стадии его можно рассмотреть на примере полиэтилена. Инициирование (самая медленная стадия) осуществляется в результате термического распада макромолекулы с образованием макрорадикалов:

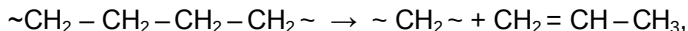


Развитие цепи включает

отщепление молекул мономера:



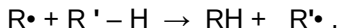
или высших алкенов:



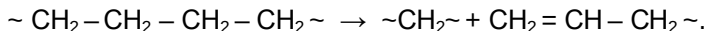




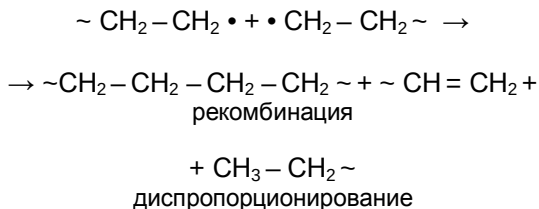
передачу цепи на соседние макромолекулы:



разрыв макромолекулы:



Обрыв цепи происходит при взаимодействии двух радикалов:

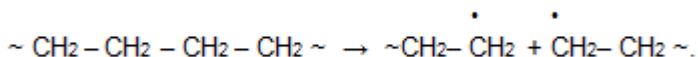


В зависимости от соотношения скоростей отдельных стадий при термической деструкции образуется различное количество мономера и продуктов с меньшей молекулярной массой, чем у исходного полимера, а при глубокой деструкции – нередко получается кокс.

Для придания полимерам стабильности к термической деструкции в них вводят добавки противостарителя и стабилизатора. Стабилизаторы не должны изменить физические свойства полимера и вводятся в количестве не более 2 %.

### ***Механическая деструкция***

***Механическая деструкция (механохимическая)*** протекает при действии на твёрдые полимеры постоянных (статических) и переменных механических нагрузок, превышающих пределы прочности этих материалов или при перемешивании расплавов и растворов полимеров. При разрушении полимеров возникают механохимические реакции. Первая стадия этой деструкции – разрыв полимерной цепи под действием напряжений:



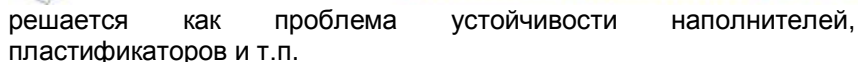
Далее в полимере могут протекать те же процессы, что и при термической деструкции.

### ***Биологическая деструкция***

На целый ряд изделий из полимеров воздействуют микроорганизмы, насекомые, грызуны и разрушают их. Деструкция вызывается ферментами, выделяемыми этими организмами.

Чаще всего причиной биологической деструкции полимеров являются микроорганизмы, главный из которых плесень. Микроорганизмы ухудшают гигиенические свойства изделий, их внешний вид. Пигменты, образуемые микроорганизмами, окрашивают полимеры, даже после удаления культуры на материале остаются следы в виде пятен серого, зеленого, черного цвета. Плесень способствует конденсации водяных паров, ухудшает механические и другие свойства материалов. Метаболиты, в том числе энзимы, могут вызвать деструкцию самого полимера, что проявляется в потере блеска или в травлении поверхности. Некоторые виды плесени и бактерий обладают способностью использовать для питания составные части полимеров (пластификаторы, наполнители и другие), ускоряя разрушение изделий. Например, повинилхлоридные плёнки, пластифицированные дибутилсебацатом, после воздействия плесеней становятся хрупкими быстрее, чем плёнки, не подвергавшиеся поражению плесенью.

Большинство природных высокомолекулярных соединений или их производных является источником питания для микроорганизмов. Напротив, большинство подлинно синтетических полимеров не является источником питания микроорганизмов, и рост последних невозможен. Сами эти материалы не обладают фунгистатическими (способными задерживать размножение микроорганизмов) и фунгицидными (способными убивать микроорганизмы) свойствами, добавки к ним веществ, "съедобных" для микроорганизмов, могут способствовать их разрушению. Такими добавками могут быть наполнители, пластификаторы. Поэтому проблема устойчивости этих полимерных материалов

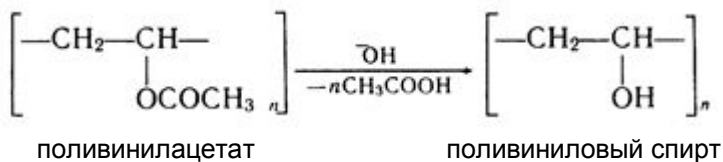


Химическая стойкость полимеров определяется разными способами, но чаще всего по изменению массы при выдержке образца в соответствующей среде или реагенте. Этот критерий, однако, не является универсальным и не отражает природу химических изменений (деструкции). Даже в стандартах (ГОСТ 12020—66) предусмотрены лишь качественные ее оценки по балльной системе. Так, полимеры, изменяющие за 42 суток массу на 3 - 5%, считаются устойчивыми, на 5 - 8%— относительно устойчивыми, более 8 - 10%—нестойкими. Конечно, эти пределы зависят от вида изделия и его назначения.

Для полимеров характерна высокая стойкость по отношению к неорганическим реактивам и меньшая — к органическим.

#### 4.2. Полимераналогичные реакции

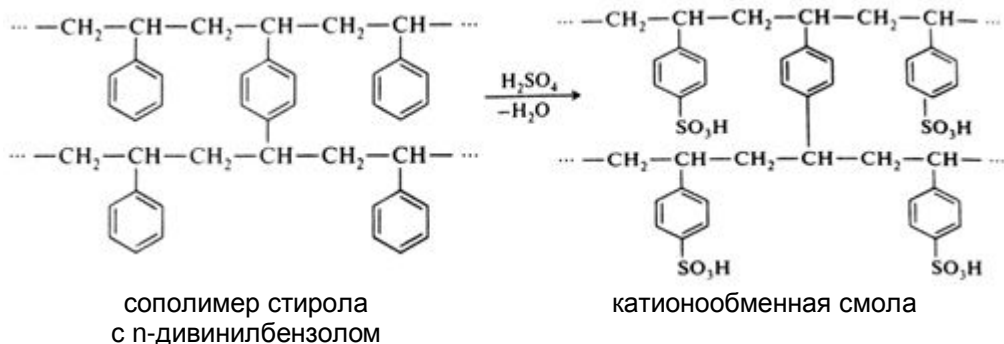
Реакции с участием звеньев полимерной цепи без изменения основной цепи и степени полимеризации относят к полимераналогичным реакциям. При таких реакциях изменяется структура мономерного звена. В данном случае реакционная способность обусловлена наличием и характером имеющихся в полимерной цепи функциональных групп. Полимераналогичные реакции позволяют создавать новые высокомолекулярные соединения на базе модификации исходных полимеров. Например, поливиниловый спирт нельзя получить непосредственно полимеризацией винилового спирта вследствие его неустойчивости и изомеризации. Однако этот полимер можно получить из другого полимера — поливинилацетата, посредством гидролиза или переэтерификации сложноэфирных групп макромолекул:



Если в составе полимера имеются ароматические кольца, то возможно проведение реакций модификации полимера с участием этих колец. Например, сульфированием сополимера стирола с *n*-

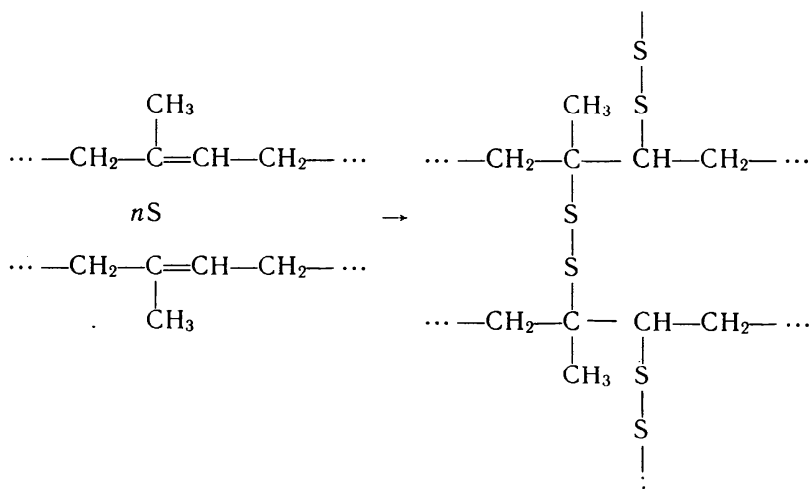


дивинилбензолом можно получить катионообменную смолу:



### 4.3. Реакции усложнения полимеров

К данному типу относятся реакции, в результате которых происходит удлинение цепи макромолекул или сшивка полимерных цепей. Для удлинения цепи используют реакции образования блоков посредством блоксополимеризации. Реакции сшивания используются для образования мостиковых связей между линейными полимерными цепями, что приводит к созданию трехмерных сетчатых структур полимеров. Одним из примеров сшивания является процесс вулканизации каучуков, при котором для сшивки цепей полиизопрена в сырой каучук включается сера (3 - 8 %). В процессе вулканизации образуются связи углерод—сера, причем сера может реагировать с двойными связями и реакционноспособными аллильными фрагментами полимерных цепей:



Структурирование полимеров – "сшивание" молекул, т.е. образование поперечных химических связей между макромолекулами.

Образование поперечных связей между полимерными звеньями и уменьшение числа двойных связей ведет к улучшению свойств полимера. Липкий сырой каучук после вулканизации превращается в более прочный нелипкий эластичный продукт, называемый резиной. При большом относительном содержании серы (высоковулканизированный каучук) образуется твердый, прочный, химически устойчивый материал, называемый эбонитом.

## 5. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Принадлежность полимеров к термопластичному или термореактивному видам во многом определяет и способы их переработки в изделия. Соотношение их выпуска примерно 3:1 в пользу термопластичных материалов, но следует учитывать, что термореактивные полимеры, как правило, используются в смеси с наполнителями, доля которых может достигать 80 %. Поэтому в готовых изделиях соотношение оказывается обратным: большее их количество — реактопласты. Это объясняется высокой технологичностью фенолформальдегидных, полиэфирных, но



особенно эпоксидных смол. В производстве последних получение полимера удается приостановить на начальной стадии, когда молекулярная масса составляет всего 500 - 1000. Такие вещества, по длине цепи средние между мономерами и полимерами, обладающие низкой вязкостью, называются *олигомерами*. Достоинство олигомеров — низкая вязкость — дает возможность формования изделий при минимальном усилии прессования или вообще без него, под действием собственного веса. Более того, даже в смеси с наполнителями олигомеры сохраняют текучесть, что позволяет набрасывать материал на поверхность макета, не применяя давления, получать детали крупных размеров сложной формы. Низкая вязкость олигомеров позволяет также пропитывать листы ткани, а их склеивание под прессом и отверждение лежит в основе производства слоистых пластиков — оснований печатных плат. Олигомеры, как ни один полимер подходят для пропитки и наклейки компонентов, особенно когда применение давления недопустимо. Для снижения вязкости в олигомер можно вводить добавки, которые способствуют повышению пластичности, негорючести, биологической стойкости и т.д.

Широкое распространение получили компаунды—смеси олигомеров с отвердителями и другими добавками, полностью готовые к употреблению и обладающие при обычной температуре достаточной жизнестойкостью. Компаунды — жидкие или твердые легкоплавкие материалы — формируются в изделие, после чего при повышенной температуре проводится отверждение и образование пространственной структуры.

Композиции — прессовочный материал (пресс-порошок), содержащий кроме смолы какой-либо порошкообразный наполнитель и другие добавки, готовят заранее в виде гранул или порошка. *Префиксы* и *препреги* отличаются от пресс-порошков меньшей степенью полимеризации, меньшей вязкостью и лучше заполняют прессовочные формы.

Технологические свойства как термореактивных, так и термопластичных полимеров характеризуются текучестью (способностью к вязкому течению), усадкой (уменьшением линейных размеров изделий по отношению к размерам формирующего инструмента), таблетированностью (пресс-порошков).

Олигомеры, расплавы и растворы термопластичных полимеров являются вязкотекучими, так называемыми неньютоновскими жидкостями. Их вязкость зависит не только от природы вещества и температуры, как в ньютоновских жидкостях,



но и от других факторов, например, толщины слоя. Это — проявление эффекта вязкопластичности, который приводит, например, к тому, что краска, нанесенная на поверхность, стекает не в тонком слое, а в более толстом. Другое проявление необычных свойств, так называемых псевдопластичных жидкостей — уменьшение вязкости с увеличением скорости сдвига. Этот эффект характерен для растворов и расплавов большинства полимеров и объясняется тем, что с увеличением скорости течения асимметричные частицы постепенно ориентируются, в результате вязкость убывает до тех пор, пока сохраняется возможность все более полной ориентации. Кривые, характеризующие зависимость вязкости от скорости, называются *реологическими* (реология — наука о течении в жидкостях под действием внешних сил).

Необычные свойства смесей жидких смол с мелкодисперсными наполнителями, частицы которых имеют асимметричную форму (тальк, слюдяная мука), проявляются в том, что в спокойном состоянии они обладают высокой вязкостью, свойственной гелям, а при механическом воздействии (перемешивании или встряхивании) переходят в жидкое состояние. Смеси, обладающие этим свойством, называются *тиксотропными*. Тиксотропные компаунды нашли широкое применение для защиты радиодеталей наиболее простым методом — окунания. Вязкость компаунда снижают с помощью вибрации (нагрев не требуется). При извлечении детали из жидкой смеси с одновременным встряхиванием избыток ее стекает, а оставшаяся часть ее после извлечения вновь гелирует, образуя равномерное по толщине покрытие, не содержащее пузырей и вздутий, так как изделие и компаунд не нагреваются. Тиксотропные свойства некоторых полимерных композиций используют также при изготовлении специальных красок и клеев.

### 5.1. Теплофизические свойства

Коэффициент теплопроводности полимеров значительно ниже, чем других твердых тел, — около 0,2 - 0,3 В/(м·К), поэтому они являются теплоизоляторами. Вследствие относительной подвижности связей и смены конформаций полимеры имеют высокий ТКЛР ( $10^{-4}$  -  $10^{-5}$  К<sup>-1</sup>). Можно было бы поэтому полагать, что они плохо совместимы с материалами, имеющими меньший ТКЛР, — металлами и полупроводниками. Однако высокая



эластичность полимеров и сравнительно небольшой интервал рабочих температур позволяет широко применять их в виде пленок, нанесенных на поверхность любых материалов.

Диапазон температур, при которых можно эксплуатировать полимеры без ухудшения их механических свойств, ограничен. Нагревостойкость большинства полимеров, к сожалению, очень низка — лишь 320 - 400 К и ограничивается началом размягчения (деформационная стойкость). Помимо потери прочности повышение температуры может вызвать и химические изменения в составе полимера, которые проявляются как потеря массы. Способность полимеров сохранять свой состав при нагревании количественно характеризуется относительной убылью массы при нагреве до рабочей температуры. Допустимым значением убыли массы считается 0,1 – 1,0 %. Полимеры, стойкие при 500 К, считаются нагревостойкими, а при 600 - 700 К — высоконагревостойкими.

## 5.2. Электрические свойства

Как правило, полимеры являются диэлектриками, по многим параметрам лучшими в современной технике. Величина удельного объемного сопротивления  $\rho_v$  зависит не только от строения, но и от содержания ионизированных примесей — анионов  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{I}^-$ , катионов  $\text{H}^+$ ,  $\text{Na}^+$  и других, которые чаще всего вводятся в смолу вместе с отвердителями, модификаторами и т.д. Их концентрация может быть высокой, если реакции отверждения не были доведены до конца. Подвижность этих ионов резко увеличивается с повышением температуры, что приводит к падению удельного сопротивления. Наличие даже весьма малых количеств влаги также способно значительно уменьшить удельное объемное сопротивление полимеров. Это происходит потому, что растворенные в воде примеси диссоциируют на ионы, кроме того, присутствие воды способствует диссоциации молекул самого полимера или примесей, имеющихся в нем. При повышенной влажности значительно уменьшается удельное поверхностное сопротивление некоторых полимеров, что обусловлено адсорбцией влаги.

Диапазон значений  $\rho_v$  для большинства полимерных диэлектриков (в условиях нормальной температуры и влажности) составляет  $10^{12}$  -  $10^{15}$  Ом·см. Температурная зависимость удельного сопротивления в большой степени определяется





физическим состоянием полимерного диэлектрика. Строение макромолекул, характер их теплового движения, наличие примесей или специальных добавок влияют на вид, концентрацию и подвижность носителей. Так, удельное сопротивление полиэтилена повышается в 10 - 1000 раз после очистки от низкомолекулярных примесей. Сорбция 0,01 - 0,10 % воды полистиролом приводит к снижению удельного сопротивления в 100 - 1000 раз.

В неполярных полимерных диэлектриках имеет место преимущественно электронная поляризация, в полярных, кроме электронной, могут быть дипольная, миграционная. Под действием электрического поля может происходить смещение участков цепи молекулы — сегментов; это так называемая дипольно-сегментальная поляризация. Смещение полярных групп атомов, находящихся в основной цепи или боковых цепях макромолекулы, проявляется как дипольно-групповая поляризация. В целях получения материала с заданными механическими, электрическими и теплофизическими свойствами широко применяются композиции, состоящие из полимерного связующего, наполнителей и других добавок. В таких полимерах наблюдается и миграционная поляризация.

Диэлектрическая проницаемость зависит от двух основных внешних факторов: температуры и частоты приложенного напряжения. В неполярных полимерах она лишь слабо уменьшается с ростом температуры вследствие теплового расширения и уменьшения числа частиц в единице объема. В полярных полимерах диэлектрическая проницаемость сначала растет, а затем падает, причем максимум обычно приходится на температуру, при которой материал размягчается, т. е. лежит вне пределов рабочих режимов.

Дипольно-сегментальная и дипольная поляризация, обусловленная тепловым движением боковых групп или отдельных групп атомов основной цепи, сопровождаются потерями, причем наиболее заметны они на частотах  $10^5$  -  $10^9$  Гц.

Диэлектрические потери вызываются не только полярными группами макромолекулы основного вещества, но и полярными молекулами примесей, например, остатками растворителя, абсорбированной водой и т. д. Небольшие дипольные потери наблюдаются и в неполярных полимерах, так как даже при тщательной очистке мономеров и полимеров от полярных примесей в макро-



молекулах имеются карбонильные группы, гидроксильные группы или двойные связи, способные ориентироваться по полю.

Для полимеров, как ни для одних других диэлектриков, характерны процессы накопления поверхностных зарядов — *электризация*. Эти заряды возникают в результате трения, контакта с другим телом, электролитических процессов на поверхности. Механизмы электризации до конца неясны. Одним из них является возникновение при контакте двух тел так называемого двойного слоя, который состоит из слоев положительных и отрицательных зарядов, расположенных друг против друга. Возможно также образование на поверхности контактирующих материалов тонкой пленки воды, в которой имеются условия для диссоциации молекул примесей. При соприкосновении или трении разрушается пленка воды с двойным слоем и часть зарядов остается на разнородных поверхностях. Электролитический механизм накопления зарядов при контактировании имеет место в полимерных материалах, на поверхности которых могут быть низкомолекулярные ионогенные вещества — остатки катализаторов, пыль, влага.

## 6. КОНФОРМАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ ПОЛИМЕРОВ

Конформационный анализ — раздел стереохимии, изучающий конформации молекул, их взаимопревращения и зависимость физических и химических свойств от конформационных характеристик. Каждой определенной конформации соответствует определенная энергия. В обычных условиях молекула стремится перейти из энергетически наименее выгодного положения в наиболее выгодное. Энергия, необходимая для перехода молекулы из положения с минимальным значением потенциальной энергии в положение, соответствующее ее максимальному значению, называется *потенциальным барьером вращения*. Если уровень этой энергии высок, то вполне реально выделить молекулы с определённой пространственной структурой. Множество конформаций, находящихся в окрестности энергетического минимума с энергией ниже соответствующего потенциального барьера, представляет собой конформер. Изменение конформации макромолекулы происходит из-за ограничения вращения звеньев вокруг связей, в результате чего она обычно принимает наиболее вероятную форму статистического клубка. Различные внутри- и межмолекулярные



взаимодействия могут приводить к упорядоченным конформациям, а также к предельно - свернутой глобулярной конформации.

Известны следующие конформации:

- конформация макромолекулярного клубка, т.е. более или менее свёрнутая конформация, которую клубок может принимать под влиянием теплового движения;

- конформация вытянутой жёсткой палочки (или стержня);

- конформация спирали, характерная для белков и нуклеиновых кислот, возникает и у виниловых полимеров и полиолефинов, однако они не стабилизированы водородными связями и, поэтому, менее устойчивы. Спираль может быть как левосторонней, так и правосторонней, т.к. на прочность это не влияет;

- конформация глобулы, т.е. очень компактной сферической частицы;

- складчатая конформация, характерная для многих кристаллических полимеров;

- конформация “коленчатого вала” или “кривошипа”

Каждая конформация макромолекулы имеет определённые размеры. Теоретический расчёт размеров макромолекул был впервые сделан для свободно сочленённой цепи, которая под влиянием теплового движения может свёртываться в клубок. Расстояние между концами такого макромолекулярного клубка обозначается  $h$  или  $r$ . Очевидно, что оно может изменяться от 0 до  $L$  (длины полностью развёрнутой цепи).

Исключительное значение играет конформационный анализ в биохимии. Химические и биологические свойства биополимеров в большой степени зависят от их конформационных свойств. Конформационные изменения являются обязательной составной частью практически всех биохимических процессов.

## 7. ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИМЕРОВ

К образованию ВМС приводят три процесса:

Реакция **полимеризации** – процесс, в результате которого молекулы низкомолекулярного соединения (мономеры) соединяются друг с другом при помощи ковалентных связей, образуя полимер. Эта реакция характерна для соединений с кратными связями.

Реакция **поликонденсации** – процесс образования полимера из низкомолекулярных соединений, содержащих две или



несколько функциональных групп, сопровождающийся выделением за счет этих групп таких веществ, как вода, аммиак, галогеноводород и т.п. (капрон, нейлон, фенолформальдегидные смолы).

Реакция **сополимеризации** – процесс образования полимеров из двух или нескольких разных мономеров (получение бутадиенстирольного каучука).

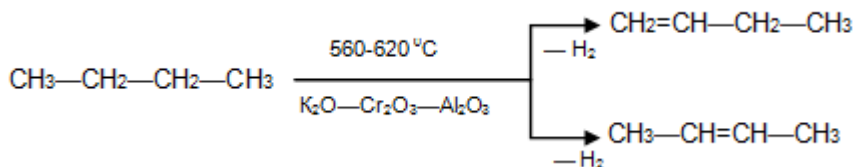
## 7.1. Мономеры

### 7.1.1. Источники мономеров

Мономеры (от греч. *monos* — единичный) служат структурными единицами, "кирпичиками", из которых построены высокомолекулярные соединения. Основным источником мономеров является нефтехимический синтез.

Для получения низших мономеров могут использоваться процессы пиролиза газообразных углеводородов с  $C_2—C_4$  (компоненты природных и попутных газов) и нефтяных фракций — от бензиновых ( $C_5—C_{12}$ ) до газойлевых ( $C_{15}—C_{20}$ ). Основным продуктом пиролиза является этилен, который производится в огромных количествах.

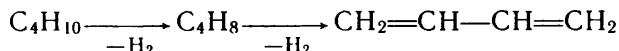
Из газов, образующихся при термической или термокаталитической переработке нефтепродуктов, извлекают бутилены и амилены. Их можно также получать каталитическим дегидрированием бутанов и пентанов:



Из диеновых углеводородов наибольшее значение имеют бутадиен и изопрен. Первый промышленный способ получения бутадиена — каталитическое превращение этилового спирта — был разработан С.В. Лебедевым.

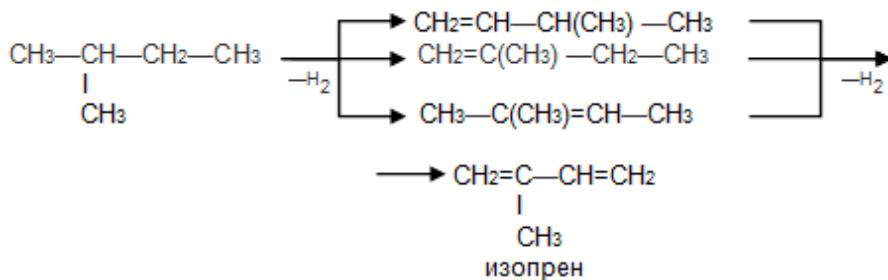


Сейчас бутадиен получают каталитическим дегидрированием *n*-бутана и *n*-бутилена, которые содержатся в природных газах и газах нефтеперерабатывающих заводов:



Бутадиен образуется также в качестве побочного продукта (в небольшом количестве) при пиролизе тяжелых бензиновых, керосиновых, газойлевых фракций. Высокотемпературный пиролиз пентано-амиленовой фракции нефтепереработки может дать изопрен.

Содержание значительных количеств пентанов в попутных газах нефтедобычи и низкая их стоимость делают этот метод экономически выгодным:



В качестве мономера широко используют ацетилен, получающийся из карбида кальция, а также электрокрекинг, термоокислительным крекинг и высокотемпературным пиролизом метана и других алканов.

Для синтеза многих мономеров ароматического ряда служит бензол, который образуется при ароматизации циклоалканов или выделяется из каменноугольной смолы.

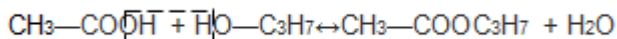
За последние годы наряду с нефтью, газами и углем для синтеза мономеров все шире используется растительное сырье. Речь идет, прежде всего, о пентозансодержащем сырье и



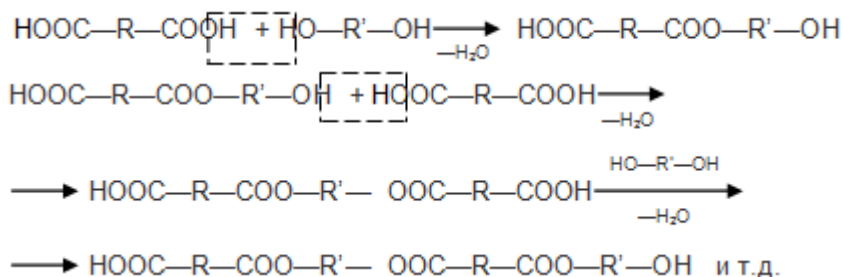
различных отходах сельского хозяйства, которые могут являться источниками ценных химических продуктов, например фурфурола.

### 7.1.2. Структура мономеров и их способность к образованию полимеров

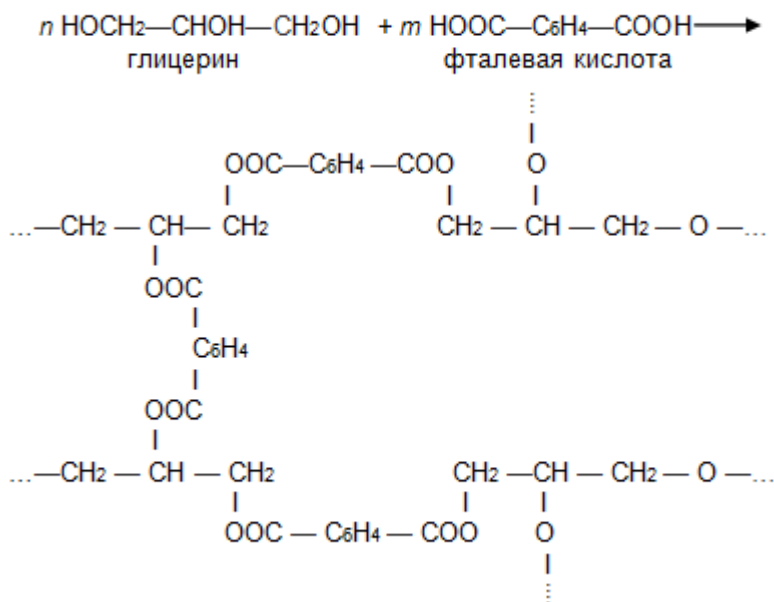
Мономеры должны отвечать нескольким требованиям. Главное из них — содержать кратные связи или не менее двух функциональных групп, способных взаимодействовать, по крайней мере, с двумя другими мономерами. В качестве таких групп могут выступать —ОН, —СООН, —СНО, —NH<sub>2</sub> и др. Число этих групп определяет *функциональность* мономера. Так, уксусная кислота CH<sub>3</sub>COOH и пропиловый спирт C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OH — монофункциональные соединения. При их взаимодействии образуется, как известно, сложный эфир — соединение низкомолекулярное, не имеющее реакционноспособных групп, следовательно, не способное к дальнейшей конденсации:



При реакции дикарбоновых кислот с двухатомными спиртами (гликолями) — соединениями бифункциональными, образуются эфиры, содержащие в молекуле по-прежнему две функциональные группы, которые могут снова вступить в реакцию конденсации с мономерами:

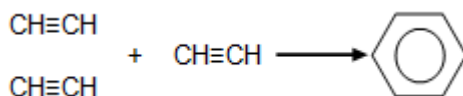


Макромолекулы, полученные из бифункциональных мономеров, имеют линейное строение. Если же функциональность исходных мономеров больше двух, то образуются разветвленные или пространственные полимеры:



Таким образом, геометрическая форма макромолекул полимера зависит от функциональности исходных мономеров.

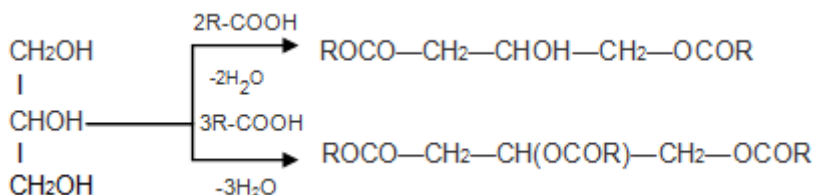
Двойная или тройная связь, содержащаяся в молекуле мономера, также может определять его функциональность. Молекула этилена, присоединяя по двойной связи два атома водорода или галогена, бифункциональна. Ацетилен присоединяет четыре таких атома, поэтому он тетрафункционален. Однако функциональность для многих мономеров — величина непостоянная. Например, тот же ацетилен при образовании бензола имеет функциональность, равную не четырем, как в случае реакции присоединения, а двум:



Переменной функциональностью обладает также и глицерин. В зависимости от условий реакции и количества



кислоты, реагирующей с ним, глицерин может быть би- и трифункциональным соединением:

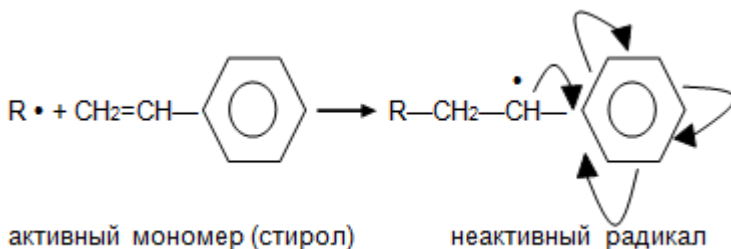


Иногда для синтеза высокомолекулярных соединений используют и олигомеры. На их основе можно получать блок-сополимеры, сочетающие в себе свойства многих полимеров.

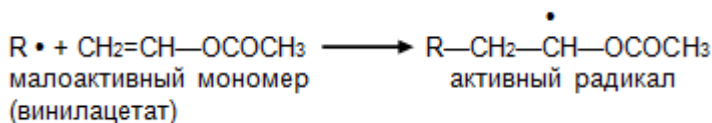
Необходимым условием является также отсутствие объемных заместителей рядом с кратной связью. Объемные заместители при полимеризации вызывают пространственные (стерические) затруднения, препятствующие образованию полимера. На реакционную способность мономера оказывают влияние индуктивный эффект и эффект сопряжения, которые вызываются действием заместителей.

Способность непредельных мономеров к полимеризации зависит от природы заместителей, их числа, расположения в молекуле двойных связей. Введение в молекулу этилена различных по своей электронной природе замещающих групп вызывает поляризацию двойной связи, что ведет к увеличению реакционной способности мономера. Процесс полимеризации часто связан с возникновением свободных радикалов или ионов, которые реагируют с мономерами (радикальная или ионная полимеризация). При этом со свободным радикалом, обладающим электрофильными свойствами, или ионом, легче будет реагировать именно поляризованная, а значит, реакционноспособная молекула мономера. Присоединение, например, радикала происходит в первую очередь по месту повышенной электронной плотности. Скорость реакции полимеризации зависит от активности самого радикала. Однако свободные радикалы, образовавшиеся из активных мономеров, всегда малоактивны. Это связано с тем, что эффект сопряжения позволяет неспаренному электрону распределиться по всей молекуле радикала:





Мономеры, не активированные сопряжением, образуют наиболее активные свободные радикалы:



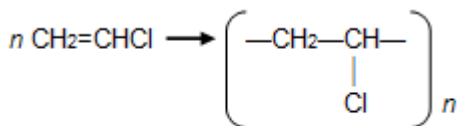
Таким образом, чем меньше эффект сопряжения в мономере, т.е. чем меньше его молекула поляризована, тем больше активность образующегося из него радикала. Поскольку эффект сопряжения больше сказывается на активности радикала, чем на реакционной способности мономера, скорость радикальной полимеризации зависит главным образом от активности радикала.

Существуют два основных способа получения высокомолекулярных соединений: полимеризация и поликонденсация.

## 7.2. Полимеризация

Полимеризация — реакция соединения молекул мономера, протекающая за счет разрыва кратных связей и не сопровождающаяся выделением побочных низкомолекулярных продуктов, т.е. не приводящая к изменению элементного состава мономера.

В реакцию полимеризации вступают в основном ненасыщенные мономеры, у которых двойная связь находится между углеродными атомами:

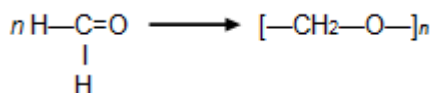


винилхлорид

поливинилхлорид

При этом образуются карбоцепные полимеры.

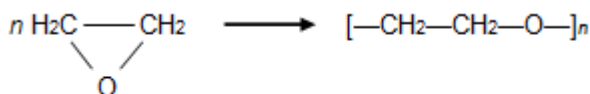
Если двойная связь находится между углеродом и любым другим атомом, то образуются — гетероцепные полимеры:



формальдегид

полиметиленоксид

Возможна полимеризация и предельных соединений циклического строения с гетероатомом в цикле. Их полимеризация происходит с размыканием цикла:



оксид этилена

полиэтиленоксид

Как и любая химическая реакция, полимеризация начинается с разрыва одних химических связей и возникновения других. Такой разрыв, как известно, может происходить по гетеролитическому, или по гомолитическому механизму. В первом случае образуются ионы, а во втором — свободные радикалы. Полимеризация, протекающая с образованием ионов, называется *ионной полимеризацией*, а идущая с участием свободных радикалов — *радикальной*. Таким образом, радикальная и ионная полимеризация различаются природой активного центра (частицы), начинающего и ведущего макромолекулярную цепь.

Радикальная и ионная полимеризация протекают по цепному механизму.

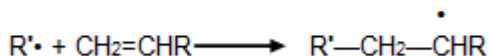


### 7.2.1. Радикальная полимеризация

**Радикальная полимеризация** — один из распространенных способов синтеза полимеров. Активным центром такой полимеризации является свободный радикал.

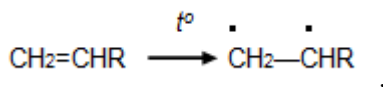
Реакция радикальной полимеризации, как цепной процесс, включает стадии инициирования, роста цепи, обрыва цепи.

**1. Инициирование** - это превращение небольшой доли молекул мономера в активные центры, способные присоединять к себе новые молекулы мономера. При инициировании происходит образование свободного радикала ( $R^\bullet$ ), который легко взаимодействует с различными непредельными соединениями (мономерами):



В зависимости от способа образования свободных радикалов, начинающих реакцию, различают несколько видов полимеризации: термическую, фотохимическую, радиационную и иницированную.

При термической полимеризации свободные радикалы образуются из мономеров под действием высоких температур ( $700-1000^\circ\text{C}$ ). Происходящий при этом разрыв двойной связи в молекуле приводит к появлению бирадикала:



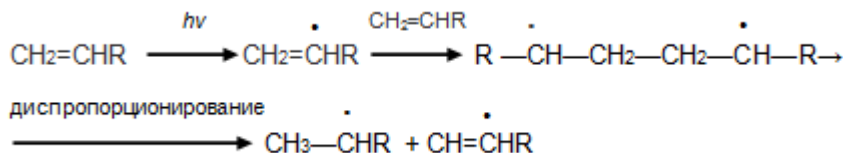
который, взаимодействуя с молекулой мономера, образует более сложный бирадикал.



Он в свою очередь превращается в мономакрорадикал. Следует, однако, отметить, что скорость термической полимеризации незначительна.

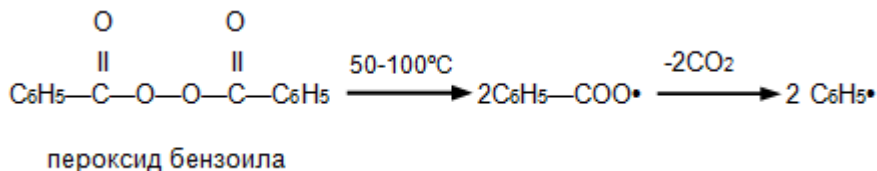


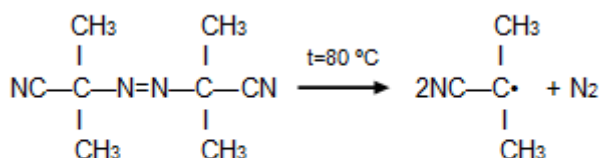
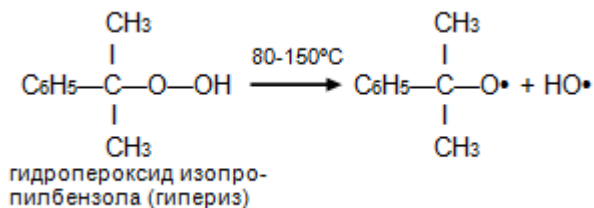
Фотохимическая полимеризация инициируется при возбуждении молекулы мономера излучением света ( $h\nu$ ). Возбужденная таким образом молекула взаимодействует со второй молекулой мономера с образованием бирадикала, который затем диспропорционируется в два монарадикала:



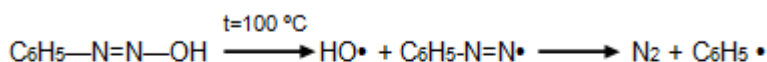
Радиационная полимеризация протекает при действии на мономеры  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ - и R-излучения. Образующиеся свободные радикалы инициируют затем реакцию полимеризации.

Наиболее распространенным и часто применяемым на практике методом полимеризации является инициированная полимеризация. Она активируется соединениями, которые легко распадаются на свободные радикалы в условиях полимеризации. Такие соединения называют *инициаторами* полимеризации. Они содержат в своих молекулах неустойчивые химические связи (O—O, N—N, S—S, O—N и др.), которые разрываются при гораздо меньшей энергии, чем это требуется для образования свободного радикала из молекулы мономера (при ее активации). Наиболее часто в качестве инициаторов используют пероксиды (бензоила, ацетила, ди-трет-бутила), азо- и диазосоединения, дисульфиды. Если процесс полимеризации проводят в водных эмульсиях, то применяют водорастворимые неорганические пероксиды, например, надсерную кислоту.





2,2-азо-бис-изобутиронитрил



дiazогидрат

Скорость распада инициатора на свободные радикалы можно увеличить не только повышением температуры, но и добавкой в реакционную среду специальных восстановителей — промоторов и активаторов. Промоторы возбуждают химическую реакцию, действуя только в начале процесса, а активаторы поддерживают активность катализатора (инициатора) в течение всего процесса. Эти вещества способствуют образованию свободных радикалов из инициаторов при более низких температурах (окислительно-восстановительное иницирование). Роль таких добавок могут выполнять соли  $\text{Fe}^{2+}$  и других металлов, а также пирогаллол, третичные амины, аскорбиновая кислота и др.:





Количество вводимого инициатора колеблется в пределах 0,1 — 1,0 %. Общая скорость радикальной полимеризации возрастает пропорционально корню квадратному из концентрации инициатора:

$$V = k \cdot \sqrt{[i]},$$

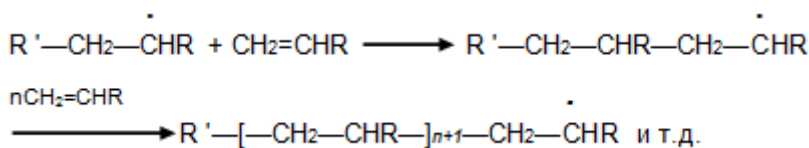
где  $[i]$  — концентрация инициатора.

В то же время средняя степень полимеризации  $P$  обратно пропорциональна корню квадратному из этой величины:

$$P = k' \cdot \frac{1}{\sqrt{[i]}}$$

Таким образом, при увеличении концентрации инициатора ускоряется процесс радикальной (инициированной) полимеризации с одновременным снижением средней степени полимеризации.

**2. Рост цепи.** Реакция роста цепи заключается в многократном присоединении молекул мономера к усложняющемуся каждый раз радикалу с сохранением свободного электрона в концевом звене растущей макромолекулы. Другими словами, растущая макромолекулярная цепь должна оставаться в период ее роста свободным макрорадикалом:

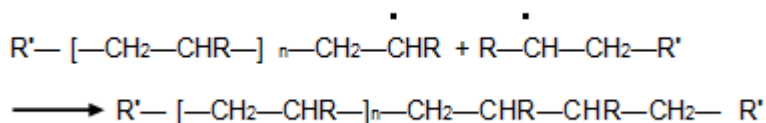


В результате таких последовательных реакций присоединения двойная связь мономера превращается в простую, что сопровождается выделением энергии за счет разности энергий  $\sigma$ - и  $\pi$ -связей.

**3. Обрыв цепи** приводит к ограничению кинетических и материальных цепей. Конец роста цепи связан с исчезновением

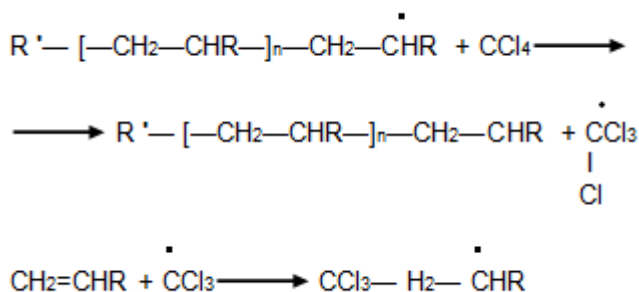


свободного электрона у последнего звена макромолекулы. Это происходит вследствие рекомбинации или диспропорционирования радикалов. При рекомбинации два макрорадикала соединяются, образуя связь углерод—углерод.



При диспропорционировании растущая цепь превращается в смесь алкена и алкана посредством переноса атома водорода от одного радикала к другому.

Однако свободные радикалы (макрорадикалы), являясь исключительно реакционноспособными частицами, взаимодействуют не только с мономерами, но и с растворителем, различными примесями и с образовавшимися макромолекулами. При этом неподеленный электрон (активный центр) может перейти на любую другую молекулу, например, молекулу растворителя, которая, превращаясь в радикал, дает начало новой макромолекуле:



Такие реакции называют *реакциями передачи цепи*. В данном случае передача цепи происходит через растворитель — тетрахлорид углерода. Вероятность такой передачи увеличивается с повышением температуры полимеризации. При этом скорость реакции полимеризации не уменьшается, но, поскольку



реакционная цепь распадается на несколько молекулярных цепей, степень полимеризации образующегося полимера заметно понижается. Изменяя таким образом соотношение количества мономера и растворителя, можно получать полимеры с различной молекулярной массой. Вещества, через которые осуществляется передача цепи и регулируется средняя молекулярная масса полимера, называют *регуляторами*. В качестве регуляторов применяют тетрахлорид углерода, тиолы, тиогликолевую кислоту и др.

Реакции обрыва и передачи цепи часто используют в практических целях для стабилизации мономеров при их хранении. Это необходимо для предотвращения преждевременной полимеризации мономеров и для управления процессом полимеризации в целом. Для этого часто используют *ингибиторы* (стабилизаторы), которые при взаимодействии со свободными радикалами образуют малоактивные частицы, не способные в дальнейшем инициировать процесс полимеризации.

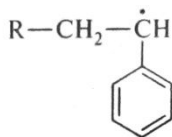
Если требуется уменьшить скорость полимеризации, а не остановить процесс окончательно, применяют специальные вещества — *замедлители*. Характер действия ингибиторов и замедлителей практически одинаков, а различие между ними скорее количественное, чем качественное.

Методом радикальной полимеризации получают такие известные полимеры, как поливинилхлорид, полистирол, бутadiенстирольные каучуки, полиметилметакрилат и др. По активности при радикальной полимеризации мономеры можно расположить в такой ряд:

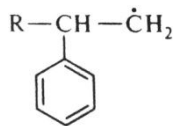
бутадиен > стирол > метилметакрилат > акрилонитрил > винилхлорид.

Наиболее легко радикальная полимеризация осуществляется для тех винильных соединений, у которых образующиеся свободные радикалы растущей цепи стабилизированы за счет электронного влияния заместителей при двойной связи. В целом направление присоединения несимметричных молекул мономера идет с образованием наиболее стабильных радикалов растущей цепи:





радикал бензильного типа  
(продолжается рост цепи)



первичный алкильный радикал  
(не образуется)

### 7.2.2. Ионная полимеризация

Полимеризация, при которой ее активный центр — заряд иона — передается последовательно по макромолекулярной цепи при ее росте; называется *ионной полимеризацией*.

Ионная полимеризация, как и радикальная, — цепной процесс. Однако растущая макромолекула при ионной полимеризации в отличие от радикальной представляет собой (в процессе роста) не свободный радикал, а ион — катион или анион. В зависимости от этого различают *катионную* (карбониевую) и *анионную* (карбанионную) полимеризации.

Ионная полимеризация протекает в присутствии катализаторов, способствующих образованию ионов. Но в противоположность инициаторам они не входят в состав полимера, т.е. не расходуются в процессе полимеризации. Ионная полимеризация называется также *каталитической* полимеризацией.

Особенность ионной полимеризации — ее очень высокая скорость при низких температурах (от  $-50$  до  $-70^\circ\text{C}$ ). Эта скорость зависит от полярности среды, в которой протекает полимеризация.

Ионная полимеризация, как и радикальная, протекает через три основные стадии.

#### ***Катионная (карбониевая) полимеризация***

Этот тип полимеризации связан с образованием катионов. В этом случае используют катализаторы, обладающие электроноакцепторными свойствами. Присоединяя молекулу мономера, они образуют катион — ион карбония. В качестве веществ, катализирующих катионную полимеризацию, могут выступать протонные кислоты или кислоты Льюиса ( $\text{BF}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{FeCl}_3$ ) в присутствии воды. Реакция осуществляется как электрофильное

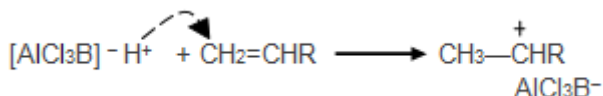


присоединение по двойной связи. Катионная полимеризация характерна для винильных соединений с электронодонорными заместителями при кратной связи — изобутилена, бутилвинилового эфира,  $\alpha$ -метилстирола. Во-первых, такие ненасыщенные соединения обладают сравнительно высокой основностью, во-вторых, на стадии роста цепи они образуют термодинамически более стабильные карбокатионы. Катионную полимеризацию можно ускорить с помощью добавок — *сокатализаторов* (вода, кислоты и другие вещества, являющиеся донорами протонов), которые способны взаимодействовать с катализаторами. Сокатализаторы существенно влияют на активность катализатора. Катионную полимеризацию можно представить в виде следующих элементарных реакций (стадий):

**1. Иницирование.** На этой стадии происходит взаимодействие катализатора ( $\text{AlCl}_3$ ) и сокатализатора ( $\text{HB}$ ) с образованием комплексного соединения, которое проявляет свойства сильной кислоты:

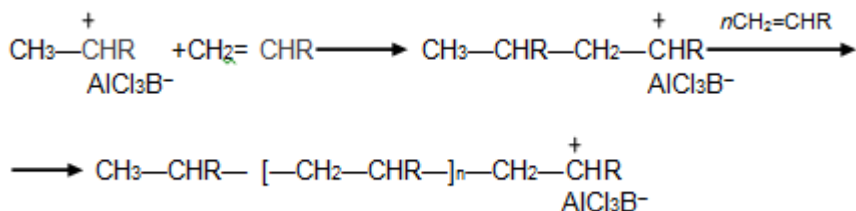


Эта кислота, отдавая протон молекуле мономера, превращает его в карбониевый ион, уравновешенный комплексным противоионом (ионная пара):

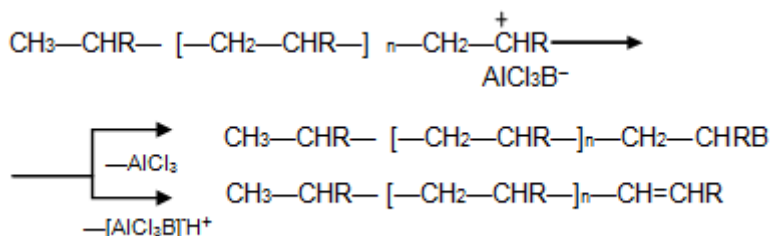


Большое значение имеет характер заместителя в мономере. Электронодонорные заместители R создают избыток электронной плотности на противоположном конце молекулы мономера и этим способствуют присоединению протона (или положительно заряженного иона).

**2. Рост цепи.** В процессе роста цепи поляризованные молекулы мономера присоединяются к растущему иону, "внедряясь" между макрокарбокатионом (со стороны его заряженной части) и противоионом ( $\text{AlCl}_3\text{B}^-$ ):



**3. Обрыв цепи.** Рост цепи прекращается в результате отщепления (регенерации) от растущего иона комплексной кислоты или катализатора:



В результате обрыва цепи катализатор снова выделяется в свободном виде.

Суммарная скорость катионной полимеризации прямо пропорциональна концентрации катализатора, а средняя степень полимеризации от концентрации катализатора не зависит, но прямо пропорциональна концентрации мономера:

$$V = k [K];$$

$$P = k [M],$$

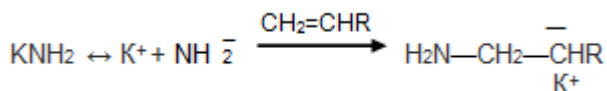
где  $[K]$  — концентрация катализатора;  
 $[M]$  — концентрация мономера.

### ***Анионная (карбанионная) полимеризация***



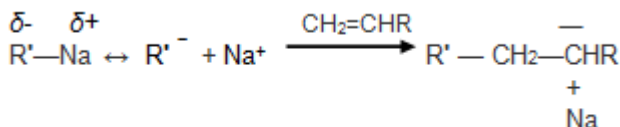
Эта полимеризация протекает через стадию образования карбаниона. Инициаторами анионной полимеризации служат нуклеофилы (электронодонорные вещества) — алкоксид-ион, основания, щелочные металлы, металлорганические соединения (бутиллитий, бутилатрий, трифенилметилнатрий,  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  и его комплексы и др.), гидриды металлов ( $\text{LiH}$ ,  $\text{NaH}$ ), амид калия  $\text{KNH}_2$ . В данном типе реакции происходит нуклеофильное присоединение реагента по двойной связи алкена с передачей отрицательного заряда по растущей цепи. В такие реакции вступают ненасыщенные соединения с электроноакцепторными заместителями (циано-, алкоксикарбонильная и другие группы) при двойной связи.

### 1. Иницирование:

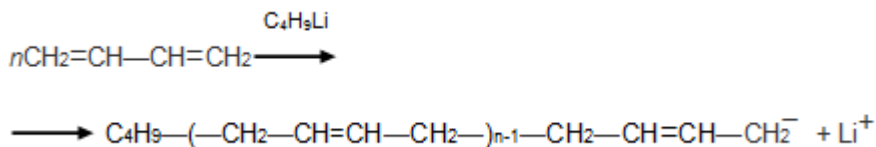


Нуклеофильный реагент — амид-ион — присоединяется к электрофильному атому углерода двойной связи.

В присутствии *металлорганических соединений* ( $\text{R}'-\text{Na}$ ) образование активного центра происходит путем внедрения мономера по поляризованной связи металл-углерод:



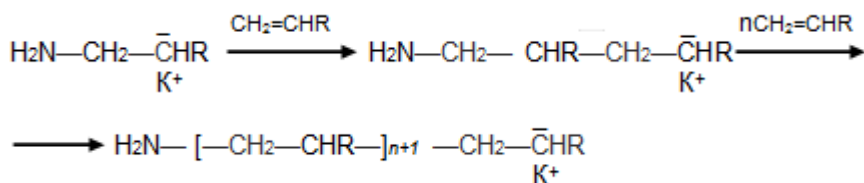
Например, анионная полимеризация бутадиена-1,3 в присутствии катализатора  $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$  начинается с нуклеофильной атаки диена алкиланионом  $\text{C}_4\text{H}_9^-$ :





Электроноакцепторные заместители  $(R)^{n-1}$  в молекуле мономера способствуют присоединению аниона. Оттягивая электронную плотность, они создают дефицит электронов на конце молекулы, к которому присоединяется отрицательно заряженная группа ( $NH_2$  или  $R''$ )

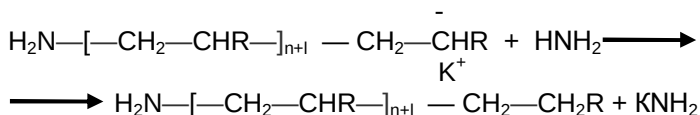
## 2. Рост цепи:



В процессе этой реакции, как и при каталитической полимеризации, мономер занимает место между макрокарбанионом и противоионом.

## 3. Обрыв цепи:

Реакция передачи цепи на растворитель или на мономер может вызвать прекращение роста макромолекулярной цепи:



Установлено, что скорость анионной полимеризации пропорциональна квадрату концентрации мономера и корню квадратному из концентрации катализатора:

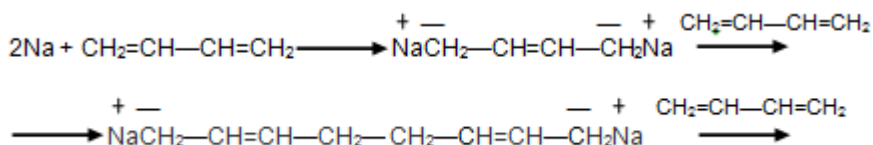
$$V = k[M^2]\sqrt{[K]},$$

где  $[M]$  — концентрация мономера;  
 $[K]$  — концентрация катализатора.



Активность карбаниона значительно снижается с увеличением стерического влияния (например, напряжения) в отдельных участках макромолекулы.

В качестве катализатора анионной полимеризации часто выступают щелочные металлы. Они способствуют окислительно-восстановительным реакциям, протекающим между этими металлами и мономерами. Образующиеся металлорганические соединения катализируют дальнейший рост макромолекулярной цепи:



Полимеризация в этом случае протекает на поверхности щелочного металла (натрия). Мономер (бутадиен), адсорбируясь на металле, поляризуется и реагирует с карбанионом. Однако образующийся натрийбутадиеновый (и натрийизопреновый) каучук нестереорегулярен.

Мономеры, вступающие в анионную полимеризацию, по реакционной активности можно расположить в ряд:

акрилонитрил > метакрилонитрил > метилметакрилат > стирол >  
> бутадиен

### 7.2.3. Анионно-координационная полимеризация и стереорегулярные полимеры

В 1953 г. К. Циглером и Дж. Натта были открыты новые катализаторы анионной полимеризации (Нобелевская премия, 1963 г.). Они представляют собой комплексы металлорганических соединений с солями переходных металлов. Такие катализаторы, известные как катализаторы Циглера-Натта, обладают чрезвычайно высокой полимеризационной активностью. Полимеризация, протекающая с такими катализаторами, называется *анионно-координационной полимеризацией*. Наиболее известные катализаторы этого класса — комплексы триэтилалюминия с солями титана:  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 + \text{TiCl}_4$  (или  $\text{TiCl}_3$ ). Эти



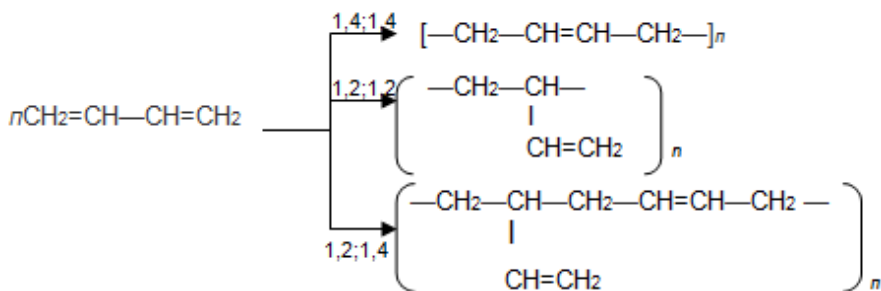
катализаторы позволили упростить и облегчить технологию получения многих полимеров. Например, для синтеза полиэтилена без таких катализаторов требуются жесткие условия (давление 150—250 МПа, температура около 300 °С). Применяя катализаторы Циглера-Натта, полиэтилен получают при давлении, не превышающем 1 МПа, и температуре не выше 60 °С. Использование катализаторов Циглера-Натта дает возможность синтезировать полиэтилен строго линейного строения (практически без боковых ответвлений), который имеет большую плотность, кристалличность и более высокую температуру плавления.

Полиэтилен, синтезированный без катализаторов Циглера-Натта, называют *полиэтиленом высокого давления* в противоположность *полиэтилену низкого давления* (с катализатором).

Свойства полиэтилена, полученного при низком давлении, отличаются от свойств полиэтилена, полученного при высоком давлении. Полиэтилен высокого давления — более эластичный и гибкий, при растяжении он образует прозрачную пленку. Полиэтилен низкого давления прочнее и жестче, его плотность выше, чем у полиэтилена высокого давления.

Катализаторы Циглера-Натта позволяют получать стереорегулярные полимеры, поэтому их называют *стереоспецифическими катализаторами*.

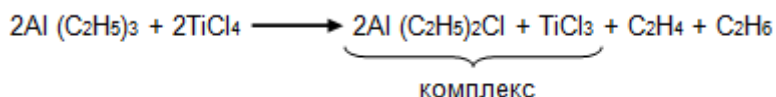
При обычной полимеризации бутадиена присоединение его молекул друг к другу может происходить в 1,2- или 1,4-положение. В то же время, возможно одновременное присоединение одной молекулы в 1,2-положение, а другой — в 1,4-положение:





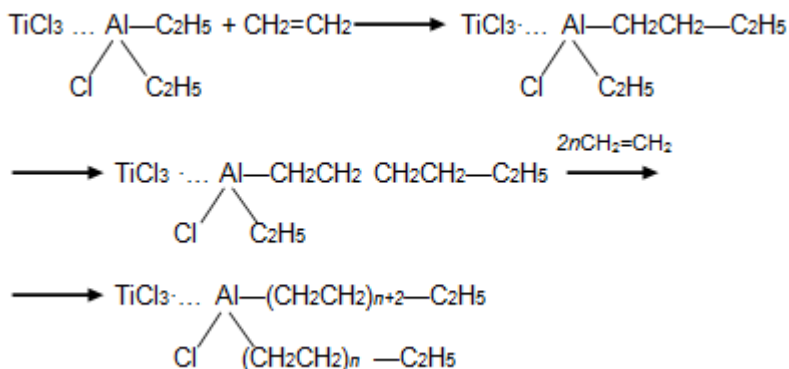
Применение катализаторов Циглера-Натта позволяет синтезировать практически 100 %-ный стереорегулярный (пространственно упорядоченный) полибутадиен с полимеризацией мономеров только в 1,4-положение и созданием *цис*-конфигурации в каждом элементарном звене (1,4-*цис*-полибутадиен). По некоторым показателям этот полимер мало отличается от натурального каучука, а по стойкости к старению даже превосходит его. Этим же методом можно получать изотактический полипропилен, а также полиизопрен (1,4-*цис*-полиизопрен), который служит синтетическим заменителем натурального каучука.

Катализаторы Циглера-Натта — гетерогенные катализаторы, поверхность которых влияет на ориентацию молекул мономера при полимеризации. Механизм анионно-координационной полимеризации в присутствии катализатора Циглера-Натта можно представить следующим образом. При взаимодействии  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  и  $\text{TiCl}_4$  образуется *активный комплекс*:

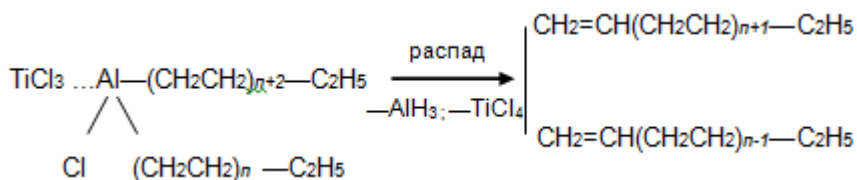


$\text{TiCl}_3$  адсорбируется поверхностью хлордиэтилалюминия, создавая центры активации, к которым присоединяются молекулы мономера, внедряясь между атомом алюминия и этильной группой. Все последующие акты присоединения мономеров протекают с удлинением углеводородной цепи комплекса:

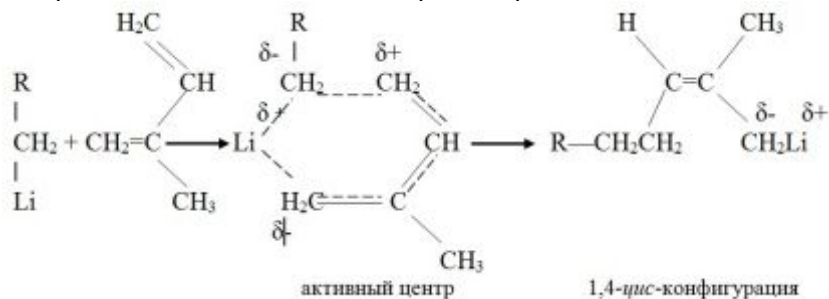




При распаде комплекса образуется смесь высокомолекулярных продуктов стереорегулярного строения:



Стереорегулярные полимеры (например, 1,4-*цис*-полиизопрен) могут образовываться и при использовании в качестве катализаторов металлорганических соединений щелочных металлов (бутиллития, бутилнатрия и др.). При этом создание активного центра можно представить в виде комплекса, в котором металл связан с мономером координационной связью:





Поэтому полимеризация, протекающая с образованием подобных комплексов, называется *анионно-координационной полимеризацией*.

#### 7.2.4. Ступенчатая полимеризация

Этот вид полимеризации отличается от цепной полимеризации тем, что происходит постепенное (ступенчатое) присоединение молекул мономера друг к другу за счет перехода подвижного атома водорода (или группы атомов) от мономера к растущей макроцепи. Поэтому в реакцию ступенчатой полимеризации вступают такие полифункциональные мономеры, которые содержат или подвижный атом водорода, или группу, способную его присоединить. Рассмотрим, например, образование полиуретана:



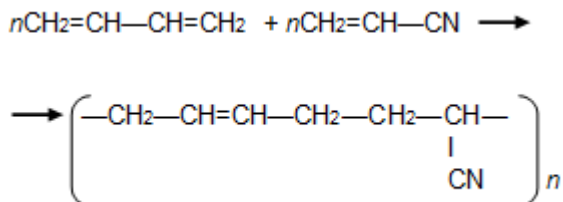
Промежуточные соединения, которые образованы постепенным присоединением молекул мономера друг к другу, вполне устойчивы. Ступенчатая полимеризация катализируется водой, кислотами, щелочами и солями.

Ступенчатая полимеризация относится к реакции, являющейся промежуточной между цепной полимеризацией и поликонденсацией. Она не сопровождается отщеплением низкомолекулярных веществ, но, в то же время, порядок чередования атомов в элементарном звене образующегося полимера отличается от порядка чередования их в исходных мономерах.

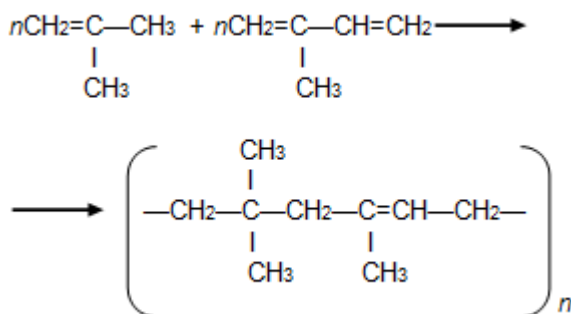


### 7.2.5. Сополимеризация

Сополимеризация — процесс образования сополимеров совместной полимеризацией двух или нескольких различных по природе мономеров. Этим методом получают высокомолекулярные соединения с широким диапазоном физических и химических свойств. Например, в результате сополимеризации бутадиена с акрилонитрилом образуется бутадиеннитрильный каучук (СН), обладающий высокой стойкостью к маслам и бензинам. Из него изготавливают уплотнительные прокладки для деталей, соприкасающихся с маслами и растворителями:



Сополимеризацией изобутилена с изопреном получают бутилкаучук с высокой газонепроницаемостью:



При сополимеризации мономеры могут вести себя несколько иначе, чем при их отдельной полимеризации. В этом случае проявляется взаимное влияние различных мономеров, в результате чего реакционная способность одного из них сильно



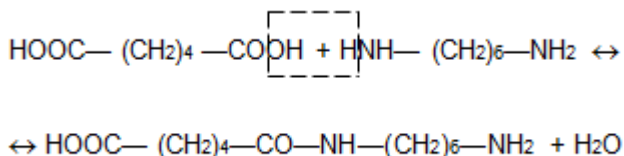
зависит от природы второго. Процесс сополимеризации еще более усложняется, если в реакции принимают участие несколько мономеров.

### 7.3. Поликонденсация

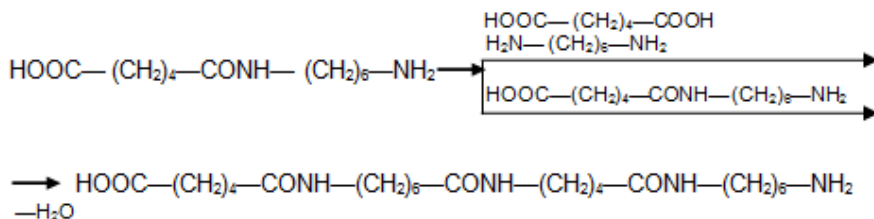
Поликонденсация — процесс образования полимеров химическим взаимодействием молекул мономеров, сопровождающийся выделением низкомолекулярных веществ (воды, хлороводорода, аммиака, спирта и др.)

При поликонденсации происходит взаимодействие между функциональными группами, входящими в состав мономеров (—ОН, —СООН, —NH<sub>2</sub>, галогены и др.). Мономеры, вступающие в реакцию поликонденсации, должны быть не менее бифункциональными.

При реакции адипиновой кислоты с гексаметилендиамином на первой стадии образуется устойчивое соединение с той же функциональностью:

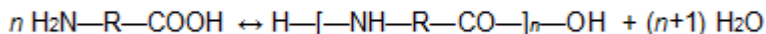


При дальнейшей поликонденсации процесс наращивания полимерной цепи может идти различными путями: или взаимодействием образовавшегося димера с одним или двумя различными мономерами, или реакцией между отдельными фрагментами будущего полимера:

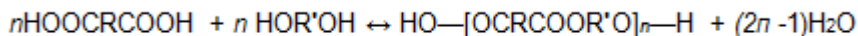




В результате реакции образуется полиамид (полиамид-6,6).  
Аминокислоты, реагируя друг с другом, также образуют полиамиды:



Реакция между двухосновными кислотами и двухатомными спиртами приводит к получению полиэфиров, из которых наибольшее значение имеют полиэфиры на основе ароматических и непредельных двухосновных кислот:

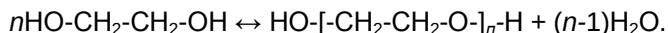


Для ускорения реакции поликонденсации применяют катализаторы — органические и минеральные кислоты (уксусная, молочная, бензойная, соляная и серная).

### **Основные закономерности и отличительные особенности реакции поликонденсации**

По характеру функциональных групп, взаимодействующих между собой при поликонденсации, различают:

1. Мономеры с взаимодействующими однородными функциональными группами. Реакция поликонденсации может осуществляться между молекулами одного и того же мономера:



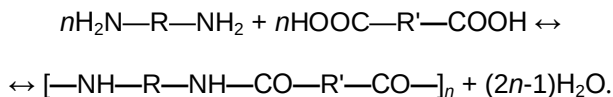
2. Мономеры, содержащие в молекуле взаимодействующие разнородные функциональные группы:



3. Мономеры с невзаимодействующими однородными функциональными группами. Реакция поликонденсации протекает

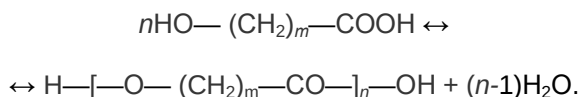


лишь при взаимодействии между собой мономеров, имеющих функциональные группы одного типа:

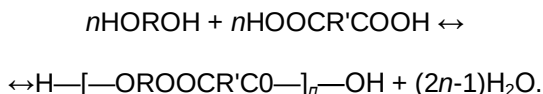


4. Мономеры с *невзаимодействующими разнородными* функциональными группами, например  $\text{H}_2\text{N}-\text{R}-\text{OH}$  (аминоспирт). Такие мономеры для синтеза полимеров применяют редко.

Если в поликонденсации участвуют однотипные мономеры, то такой процесс называют *гомополиконденсацией*:



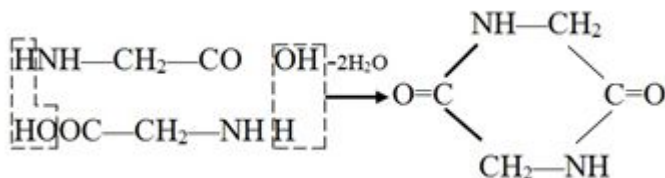
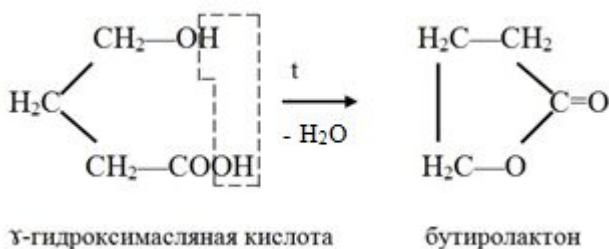
В случае разнотипных мономеров имеет место *гетерополиконденсация*:



Известно, что структура макромолекулярной цепи полимеров определяется функциональностью мономеров. В случае бифункциональных мономеров при поликонденсации образуются линейные полимеры (линейная поликонденсация). Если в поликонденсацию вступают мономеры с функциональностью, равной трем и более, то образуются разветвленные или пространственные полимеры. Такая поликонденсация называется пространственной. Чем больше функциональных групп содержит мономер, тем больше образующийся полимер похож на жесткую пространственную сетку с высокой степенью поперечного сшивания. Примером такой структуры может служить полимер, полученный из глицерина и фталевой кислоты.



При взаимодействии функциональных групп, отделенных друг от друга тремя или четырьмя атомами углерода, может образоваться (на первой стадии) вместо линейной молекулы циклическое соединение (пяти- или шестичленный цикл), устойчивое, согласно теории напряжения Байера. Например, из  $\gamma$ -гидроксимасляной кислоты в результате внутримолекулярной конденсации образуется вместо полимера циклический бутиролактон:



Циклизация затрудняется с увеличением расстояния между функциональными группами, в результате чего образуются малоустойчивые циклы. Таким образом, способность бифункциональных мономеров к циклизации зависит от напряженности образующего цикла, что, в свою очередь, определяется расстоянием между функциональными группами.

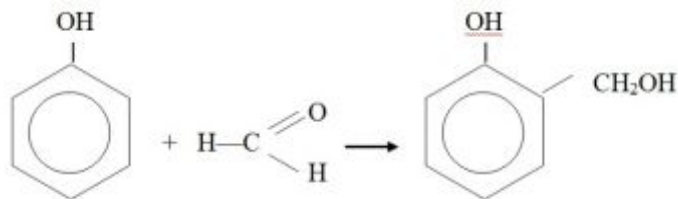
На процесс поликонденсации и на реакционную способность мономеров влияет также и расположение функциональных групп. Например, внутримолекулярная циклизация становится невозможной, если две функциональные группы находятся в *п*-положении бензольного кольца. В то же время циклизация происходит, если эти группы находятся в *о*-положении. Оказывают влияние и стерические факторы. Так, если в *о*-положении



присутствуют нереакционноспособный заместитель или мешающие друг другу в пространстве функциональные группы, то это сказывается и на процессе поликонденсации. Например, близость аминогрупп в *o*-фенилендиамине способствует образованию циклических продуктов, что приводит иногда к полному прекращению линейной поликонденсации.

Поликонденсация также протекает через три основные стадии.

**1. Образование активных центров (функциональных групп).** При поликонденсации исходные мономеры либо содержат активные функциональные группы, либо они создаются непосредственно в процессе поликонденсации. Например, при синтезе фенолоформальдегидных полимеров активные центры (метилольные группы) образуются при взаимодействии фенола с формальдегидом:



Эти группы затем вступают в реакцию поликонденсации между собой.

**2. Рост цепи.** В процессе роста цепи происходит выделение низкомолекулярных веществ. Это приводит к тому, что состав элементарных звеньев полимера не соответствует составу исходного мономера. В этом заключается одно из основных отличий реакции поликонденсации от реакции полимеризации.

Особенностью стадии роста цепи при поликонденсации является независимость отдельных актов роста друг от друга. Поэтому процесс поликонденсации можно представить как сумму однотипных реакций, происходящих между молекулами мономера, димера, тримера и т.д.





**3. Прекращение роста и обрыв цепи.** Вторая характерная особенность реакции поликонденсации — ее обратимый характер. При достижении состояния равновесия скорость образования полимера на каждой стадии взаимодействия мономеров равна скорости его разрушения (деструкции). Для получения полимеров с большой молекулярной массой необходимо нарушать это равновесие, удаляя выделяющиеся в процессе поликонденсации низкомолекулярные продукты. Для этого или повышают температуру реакционной среды, или процесс ведут при пониженном давлении. Первое условие необходимо для понижения вязкости реакционной среды, которая возрастает по мере течения реакции поликонденсации, а к снижению давления в реакторе прибегают, чтобы высокая температура не разрушала полимер. Таким образом, молекулярная масса полимера и скорость поликонденсации зависят от положения равновесия. Оно, в свою очередь, определяется концентрацией мономера, температурой, катализатором и т.д.

Процесс поликонденсации может прекратиться по многим причинам:

- вследствие установившегося равновесного состояния;
- изменения структуры и нарушения эквивалентности функциональных групп;
- увеличения вязкости реакционной среды и, связанного с этим, уменьшения подвижности макромолекул.

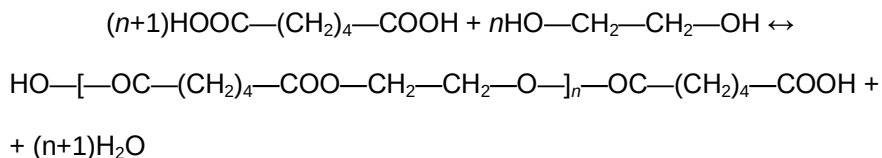
Продукты поликонденсации представляют собой сложную смесь. В ее состав могут входить фракции полимергомологов, низкомолекулярные соединения, некоторое количество не вступивших в поликонденсацию мономеров и даже побочные продукты.

### **7.3.1. Сополиконденсация и блок-сополиконденсация**

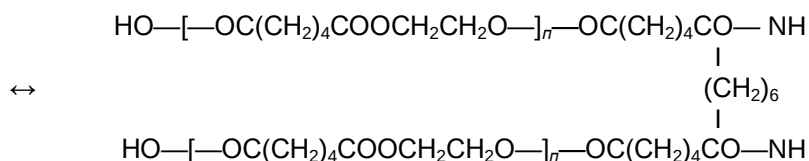
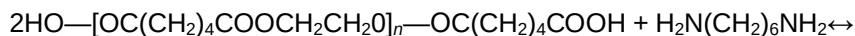
Для получения полимеров с разнообразными и полезными свойствами в реакцию поликонденсации вводят несколько различных по природе мономеров. Такая реакция поликонденсации называется *сополиконденсацией* или *совместной поликонденсацией*. В результате образуются полимеры, макромолекулы которых построены из звеньев, представляющих остатки всех мономеров, взятых для проведения поликонденсации. В состав макромолекул эти остатки входят обычно в случайном сочетании, без определенного порядка. Для



получения полимеров с регулярным расположением таких звеньев поступают следующим образом. Вначале из двух мономеров синтезируют сравнительно низкомолекулярные гомополимеры — *блоки*. Затем их соединяют между собой звеньями третьего мономера. Такой процесс называют *блок-сополиконденсацией*. Например, реакцию совместной поликонденсации диаминов с полиэфирами начинают с предварительной поликонденсации адипиновой кислоты с этиленгликолем. При этом необходим некоторый избыток адипиновой кислоты. В результате образуются сравнительно низкомолекулярные блоки, имеющие на обоих концах макромолекулы карбоксильные группы:



Добавляя затем гексаметилендиамин, "сшивают" эти блоки и получают блок-сополимер — полиэфирамид:



## 8. СТАБИЛИЗАЦИЯ ПОЛИМЕРОВ

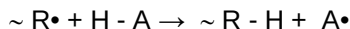
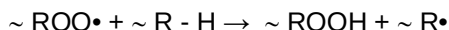
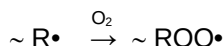
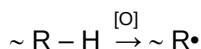
Увеличение срока эксплуатации полимерных материалов в различных областях народного хозяйства, в том числе и строительстве, без существенного изменения их физико-химических свойств - одна из главных задач, стоящих перед



химиками и технологами.

С целью предупреждения или замедления старения полимеров к ним добавляют различные стабилизаторы: антиоксиданты, фотостабилизаторы, антирады, противоутомители, пассиваторы и др.

**Антиоксиданты** (антиокислители) - ингибиторы термоокислительной деструкции полимеров, протекающей по цепному радикальному механизму. Действие антиоксидантов направлено на снижение концентрации пероксидных радикалов, образующихся при окислении. Это можно выразить следующей схемой:

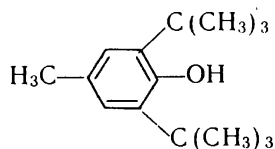


где  $A \cdot$  - малоактивный радикал;

$\sim R$  - полимерная цепь;

$H-A$  - антиоксидант.

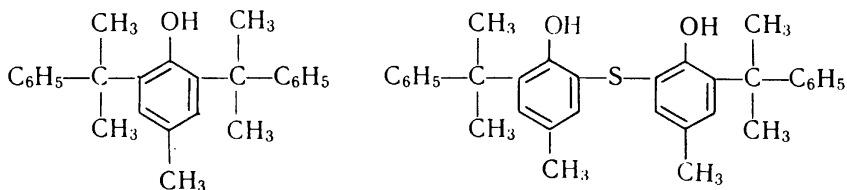
В качестве антиоксидантов применяются ароматические амины (например N-фенил- $\alpha$  (или  $\beta$ ) - нафтиламины - *неозоны* А и D), производные парафенилендиамин и дифениламина, двухатомные фенолы, алкилфенолы, например *ионол*:



Строение этих соединений определяет те функции, которые они выполняют. Например, подвижный водород гидроксильной



группы ионола легко присоединяется к радикалу, образуя малоактивный радикал, который не способен продолжать реакцию цепь. К эффективным стабилизаторам процесса деструкции полимеров относятся следующие производные ионола:



Изделия из полипропилена, стабилизированные этими антиоксидантами, можно эксплуатировать при 120 °С в течение очень длительного времени.

Для повышения устойчивости полимеров к фотохимической деструкции используют такие органические соединения, которые способны преобразовывать (трансформировать) поглощаемую ими световую энергию. При этом излучаемая такими соединениями световая энергия должна быть намного меньше, чем при поглощении, т.е. уже безопасной для полимера. Такими фотостабилизаторами, заранее вводимыми в полимер, могут быть производные оксибензофенона, пиперидина, эфиры салициловой кислоты и др.

Стабилизаторы, которые тормозят старение полимеров под влиянием радиоактивных излучений, называются *антирадами*. Это в основном ароматические соединения с конденсированными ядрами.

Стабилизаторы, способные улавливать свободные радикалы, могут применяться также и для борьбы с механической деструкцией изделий, которые подвергаются переменной нагрузке.

Следует также сказать, что многие полимерные материалы, применяемые в строительстве, к сожалению, горючи. Для предотвращения горючести или ее уменьшения к полимерам добавляют *антипирены*, из которых наибольшее распространение имеют галогенсодержащие органические соединения: гексабромбензол, октабромдифенил и др.



## 9. МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПОЛИМЕРОВ

Модифицирование полимеров – это направленное изменение физико-химических, механических или химических свойств полимеров. Условно можно выделить:

- структурное – модифицирование физико-механических свойств без изменения химического состава полимера и его молекулярной массы. В основе этого метода лежит многообразие сосуществующих в полимере структурных (надмолекулярных) форм и взаимосвязь их морфологии с условиями формирования полимерной матрицы (тела), например, изменением надмолекулярной структуры полимера путем ориентации, при которой возникает структурная анизотропия. Другой пример - вспенивание полимеров с образованием пенопластов;

- композиционное - осуществляемое введением в полимер способных взаимодействовать с ним веществ, в том числе и высокомолекулярных (пластификация, стабилизация, наполнение);

- химическое - воздействие на полимер химических или физических агентов (излучения высоких энергий), сопровождающееся изменением химического состава полимера и его молекулярной массы, а также введение на стадии синтеза небольшого количества вещества, вступающего с основным мономером в сополимеризацию или сополиконденсацию.

## 10. СИСТЕМА МАРКИРОВКИ ПЛАСТИКА

Для оказания помощи утилизации одноразовых предметов, в 1988 году Обществом Пластмассовой промышленности была разработана система маркировки для всех видов пластика и идентификационные коды. Маркировка пластика состоит из 3-х стрелок в форме треугольника, внутри которых находится цифра, обозначающая тип пластика:

РЕТ или РЕТЕ — Полиэтилентерефталат. Обычно используется для бутылок минеральной воды, безалкогольных напитков и фруктовых соков, упаковка, блистеры, обивка. Такие пластики являются потенциально опасными для пищевого использования.

РЕНД или HDPE — Полиэтилен высокой плотности. Некоторые бутылки, фляги, а также в более общем плане полужесткая упаковка. Считаются безопасными для пищевого использования.



ПВХ или PVC — Поливинилхлорид. Используется для труб, трубок, садовой мебели, в напольных покрытиях, для оконных профилей, жалюзи, бутылок моющих средств и клеенки. Материал является потенциально опасными для пищевого использования, поскольку может содержать диоксины, бисфенол А, ртуть, кадмий.

LDPE и PEBD — полиэтилен низкой плотности. Брезенты, мусорные мешки, пакеты, пленки и гибкие ёмкости. Считается безопасным для пищевого использования.

PP — Полипропилен. Используется в автопроме (оборудование, бамперы), при изготовлении игрушек, а также в пищевой промышленности, в основном при изготовлении упаковок. Считается безопасным для пищевого использования.

PS — Полистирол. Используется при изготовлении плит теплоизоляции зданий, пищевых упаковок, столовых приборов и чашек, коробок CD и прочих упаковок (пищевой плёнки и пеноматериалов), игрушек, посуды, ручек и так далее. Материал является потенциально опасным, особенно в случае горения, поскольку содержит стирол.

OTHER или O — Прочие. К этой группе относится любой другой пластик, который не может быть включен в предыдущие группы. Например, сюда относится пластмасса, основанная на поликарбонате. Такие пластмассы являются потенциально токсичными, особенно те, в которых используется поликарбонат, и, основанные на бисфеноле А.

## **11. ПОЛИМЕРЫ**

### **11.1. Природные полимеры**

Природные полимеры — это ВМС растительного или животного происхождения. Сюда относят:

1. Белки.
2. Полисахариды.
3. Эластомеры (натуральный каучук).
4. Нуклеиновые кислоты.
5. Волокна.

#### **11.1.1. Белки**

Белки (протеины, полипептиды) — высокомолекулярные органические вещества, состоящие из соединённых в цепочку



пептидной связью аминокислот. В живых организмах аминокислотный состав белков определяется генетическим кодом, при синтезе в большинстве случаев используется 20 стандартных аминокислот. Множество их комбинаций дают большое разнообразие свойств молекул белков. Кроме того, аминокислоты в составе белка часто подвергаются посттрансляционным модификациям, которые могут возникать и до того, как белок начинает выполнять свою функцию, и во время его «работы» в клетке. Часто в живых организмах несколько молекул белков образуют сложные комплексы, например, фотосинтетический комплекс.

### *Строение белковых структур*

Различают 4 уровня структурной организации белковых молекул.

1. *Первичная структура белка* – это число и последовательность аминокислотных остатков в полипептидной цепи. 2. *Вторичная структура белка* – это  $\alpha$ -спираль, которая образуется в результате скручивания полипептидной цепи за счет водородных связей между группами

3. *Третичная структура белка* – пространственная конфигурация спирали. У большинства белков полипептидные цепи свернуты особым образом в «клубок» - компактную «глобулу»

4. *Четвертичная структура белка (ассоциата)* – способ совместной укладки нескольких полипептидных цепей:

### *Свойства белков*

Свойства белков разнообразны. Одни растворяются в воде, образуя коллоидные растворы, другие в растворах солей, третьи нерастворимы. Белки вступают в реакции окисления-восстановления, этерификации, алкилирования, нитрирования; они амфотерны. Белки также способны к обратимому изменению своей структуры.

## **11.1.2. Полисахариды**

Полисахариды состоят из остатков моносахаридов, связанных гликозидными связями. Крахмал и целлюлоза – важнейшие природные представители. Общая эмпирическая формула  $(\text{CH}_2\text{O})_n$ . Мономер – глюкоза.

*Крахмал, его свойства, применение и получение.*

Аморфный порошок белого цвета, без вкуса и запаха, плохо



растворяется в воде, в горячей воде набухает, образуя коллоидный раствор. Крахмал состоит из 2 фракций: амилозы (20-30%) и амилопектина (70-80%). Крахмал образуется в результате фотосинтеза и откладывается «про запас» в клубнях, корневищах, зернах. Его получают путем их переработки. Крахмал подвергается гидролизу, в результате которого выделяется глюкоза. В технике его кипятят несколько часов с разбавленной серной кислотой, затем к нему прибавляют мел, отфильтровывают и упаривают. Получается густая сладкая масса – крахмальная патока, которую используют для кондитерских и технических целей. Для получения чистой глюкозы раствор кипятят дольше, сгущают и кристаллизуют глюкозу. При нагревании сухого крахмала получается смесь, называемая декстрином, которая применяется в легкой промышленности и для приготовления клея. Также крахмал – сырье для производства этилового, н-бутилового спиртов, ацетона, лимонной кислоты, глицерина. Он используется и в медицине.

*Целлюлоза, или клетчатка, ее свойства, применение, получение.*

Целлюлоза, или клетчатка – волокнистое вещество, главная составная часть растительной клетки, синтезируется в растениях. Чистая целлюлоза – белое волокнистое вещество без вкуса и запаха, нерастворимое в воде, диэтиловом эфире и этиловом спирте. Не расщепляется под действием разбавленных кислот, устойчив к действию щелочей и слабых окислителей. При обработке на холоду концентрированной серной кислотой растворяется, образуя вязкий раствор. Подвергается гидролизу под действием ферментов, конечным продуктом которого является глюкоза. Образует сложные эфиры, горит.

Получение: Наиболее распространенный промышленный способ выделения целлюлозы из древесины заключается в обработке измельченной древесины при повышенной температуре и давлении раствором гидросульфата кальция. Древесина разрушается, лигнин переходит в раствор, а целлюлоза остается неизменной. Ее отделяют от раствора, промывают, сушат и отправляют на дальнейшую переработку.

Применение: Являясь составной частью древесины, целлюлоза используется в строительном и столярном деле, а также как топливо. Из древесины получают бумагу и картон, этиловый спирт. В виде волокнистых материалов (хлопка, льна, джута) целлюлоза используется для приготовления тканей, нитей.



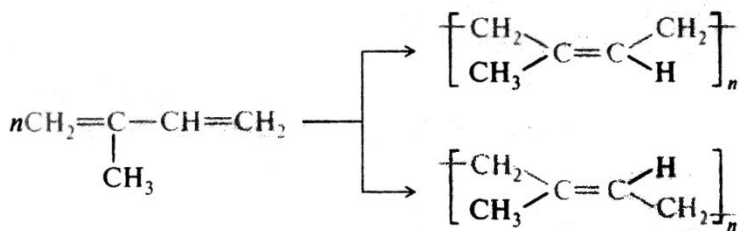


Эфиры целлюлозы идут на изготовление нитролаков, кинопленок, бездымного пороха, пластмасс, искусственных волокон, медицинских коллоидов.

Эластомеры. Эластомеры – природные или синтетические ВМС с высокоэластичными свойствами. Важнейшими представителями природных эластомеров являются каучук и гуттаперча. Макромолекулы эластомеров – скрученные в клубки цепи, которые могут вытягиваться под действием внешней силы, а после ее снятия снова скручиваются.

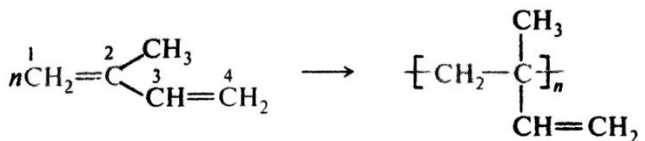
### 11.1.3. *Натуральный каучук и гуттаперча*

Натуральный каучук представляет собой высокомолекулярный непредельный углеводород, молекулы которого содержат большое количество двойных связей; состав его может быть выражен формулой  $(C_5H_8)_n$  – где  $n$  от 1000 до 3000). Он является полимером изопрена.



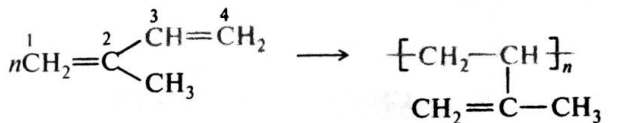
Натуральный каучук в промышленном масштабе получают из млечного сока каучуконосных растений. Так, содержание каучука в млечном соке гевеи бразильской (*Hevea brasiliensis*) достигает 40—50%. Натуральный каучук имеет стереорегулярное строение и представляет собой *цис*-1,4-полиизопрен.

При обработке изопрена обычными радикальными инициаторами легко получается полиизопрен. Этот синтетический каучук является в основном *транс*-1,4-полиизопреном. Полимеризация изопрена под действием таких инициаторов, как натрий или калий в малополярных растворителях, приводит к образованию 1,2-, 3,4- и *транс*-1,4-полиизопрена.



Изопрен

1,2-полиизопрен



Изопрен

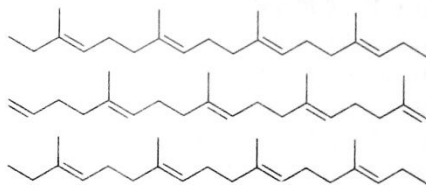
3,4-полиизопрен

Инициирование полимеризации литием в неполярном растворителе ведет к получению каучука, содержащего 94% цис-звеньев. Использование катализаторов Циглера—Натта позволяет получить каучук, практически идентичный натуральному.

Сырой каучук липок, непрочен, при небольшом понижении температуры становится хрупким.

Чтобы придать изготовленным из каучука изделиям необходимую прочность и эластичность, каучук подвергают вулканизации – вводят серу и нагревают. Вулканизированный каучук – это резина.

Гуттаперча, получаемая из сока деревьев семейства сапотовых (Sapotaceae), является другой разновидностью полиизопрена. Она представляет собой сложную смесь, основным компонентом которой является транс-полиизопрен (50—90%):



Схематическое изображение конфигурации цепей в гуттаперче

Гуттаперча обладает стержнеобразной структурой цепи из-за выпрямленности изопреновых звеньев. Цепи с *транс*-конфигурацией двойных связей могут располагаться одна вдоль другой. Стержнеобразная структура способствует более плотной



упаковке молекул гуттаперчи. В отличие от липкого резиноподобного эластичного каучука, гуттаперча при комнатной температуре имеет твердую и хрупкую консистенцию с большей влагостойчивостью.

Важнейшими физическими свойствами каучуков являются:

Эластичность – способность восстанавливать форму.

Непроницаемость для воды и газов.

#### **11.1.4. Нуклеиновые кислоты**

Нуклеиновые кислоты – природные ВМС (биополимеры), макромолекулы которых состоят из моонуклеотидов. Главным образом нуклеиновые кислоты – полинуклеотиды. Нуклеиновые кислоты бывают 2 типов:

1. Дезоксирибонуклеиновые кислоты – хранят и передают генетическую информацию.

2. Рибонуклеиновые кислоты – копируют генетическую информацию, переносят ее к месту синтеза белка, участвуют в самом синтезе белка.

Волокна.

Волокна – ВМС природного синтетического происхождения, перерабатываемые в нити. Характеризуются высокой упорядоченностью молекул (линейные полимеры). Природные волокна бывают 2 типов:

1. животного происхождения – белковые. Их получают из животных (шерсть, шелк).

2. растительного происхождения – целлюлозные. Их вырабатывают из растительности (хлопок, лен, джут). Применяют в легкой промышленности для одежды и других принадлежностей. Также для изготовления веревок, канатов и др.

#### **11.2. Синтетические полимеры**

Химические полимеры – это ВМС, которые получают или путем переработки природных ВМС (искусственные), или путем синтеза из низкомолекулярных веществ (синтетические). Химические ВМС делят на:

1) пластмассы;

2) эластомеры;

3) волокна.



Полимеры, получаемые реакцией полимеризации, приведены в таблице 1.

Таблица 1

Полимеры, получаемые реакцией полимеризации

| П О Л И М Е Р                    |                                                            |                                                   | П О Л И М Е Р                    |                                                                                                                      |                                                           |
|----------------------------------|------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------|----------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|
| Название                         | Формула                                                    | Формула мономера                                  | Название                         | Формула                                                                                                              | Формула мономера                                          |
| Полиэтилен                       | $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n$                            | $\text{CH}_2=\text{CH}_2$                         | Полибутадиен                     | $(-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-)_n$                                                                  | $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$             |
| Полипропилен                     | $(-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-)_n$<br>$\text{CH}_3$ | $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$               | Полиизопрен                      | $(-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{CH}_2-)_n$                                                      | $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}_2$ |
| Полистирол<br>(поли-винилбензол) | $(-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5-)_n$         | $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$      | Полихлоропрен                    | $(-\text{CH}_2-\text{C}(\text{Cl})=\text{CH}-\text{CH}_2-)_n$                                                        | $\text{CH}_2=\text{C}(\text{Cl})-\text{CH}=\text{CH}_2$   |
| Полivinил-хлорид                 | $(-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{Cl})_n$                     | $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Cl}$                 | Бутадиен-стирольный каучук (СКК) | $(-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-)_n$<br>сополимер бутадиена и стирола |                                                           |
| Тефлон                           | $(-\text{CF}_2-\text{CF}_2-)_n$                            | $\text{CF}_2=\text{CF}_2$                         |                                  |                                                                                                                      |                                                           |
| Полиметил-метакрилат             | $(-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{COOCH}_3)-)_n$  | $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$ |                                  |                                                                                                                      |                                                           |

Полимеризационные смолы – это полимеры, получаемые реакцией полимеризации преимущественно этиленовых углеводов или их производных.

### Представители полимеризационных смол.

1. **Полиэтилен**  $[-\text{CH}_2-\text{CH}_2-]_n$  – полимер, образующийся при полимеризации этилена. В зависимости от способа получения различают полиэтилен высокого, среднего и низкого давления

При сжатии этилена до 150-250 мПа и при температуре 150-250 градусов получается полиэтилен высокого давления. При катализаторах  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}$  и  $\text{TiCl}_4$  (триэтилалюминий и хлорид титана IV) – полиэтилен низкого давления. При 10мПа и оксидах хрома – полиэтилен среднего давления. Полиэтилен – бесцветный, полупрозрачный в тонких и белый в толстых слоях, воскообразный, но твердый материал с температурой плавления 110-125 °С. Обладает высокой химической стойкостью и водонепроницаемостью, малой газопроницаемостью. Свойства полиэтилена зависят от способа получения. Полиэтилен низкого



давления, получаемый методом ионной полимеризации при низком или нормальном давлении в присутствии катализаторов Циглера — Натта, имеет линейную структуру и характеризуется высокой степенью кристалличности, что придает ему большую плотность. Средняя молекулярная масса такого полиэтилена составляет 50—800 тыс. Полиэтилен высокого давления образуется при радикальной полимеризации, имеет меньшую устойчивость к повышению температуры и незначительную твердость.

Для пищевых продуктов используют только полиэтилен высокого давления. Полиэтилен применяют в качестве электроизоляционного материала, изготовления пленок в качестве упаковочного материала, изготовления легкой небьющейся посуды, шлангов и трубопроводов для химической промышленности.

2. *Полипропилен* [  $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$  ]<sub>n</sub> — полимер пропилена. Получают ионной полимеризацией в присутствии катализатора Циглера — Натта. Средняя молекулярная масса полипропилена 300—700 тыс. В зависимости от условий полимеризации полипропилен отличается по своим свойствам. Это каучукоподобная масса, более или менее твердая и упругая, водонепроницаемая. В химическом отношении полипропилен аналогичен полиэтилену, но отличается значительно большей механической прочностью, что позволяет применять его для изготовления водопроводных труб различного диаметра, а также в качестве облицовочного материала с антикоррозионными и декоративными целями. Используют полипропилен для электроизоляции, изготовления защитных пленок, шестерен, деталей приборов, высокопрочного и химически стойкого волокна (канатов, рыболовных сетей). Пищу в упаковке из полипропилена можно стерилизовать и даже варить.

3. *Полистирол* (поливинилбензол) [  $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-$  ]<sub>n</sub> — образуется при радикальной полимеризации стирола с использованием инициаторов (блочным или эмульсионным методом). Блочный полистирол, имеющий среднюю молекулярную массу от 60 до 200 тыс., характеризуется высокой чистотой и пропускает до 90% излучения видимой части спектра. Применяется как органическое стекло, для изготовления промышленных товаров (пуговиц), электроизолирующий материал.



4. *Поливинилхлорид (полихлорвинил) ПВХ*  $[-CH_2-CH(Cl)-]_n$  — получается при радикальной полимеризации винилхлорида. Это эластичная масса, устойчивая к действию кислот, щелочей, воды. Широко используется для футеровки труб и сосудов в химической промышленности, электроизолятор, для изготовления искусственной кожи, линолеума, непромокающих плащей. Его хлорированием получают перхлорвиниловую смолу, из которой получают химически стойкое волокно хлорин. Пластификаторы понижают температуру размягчения, увеличивают морозостойкость и придают мягкость и гибкость материалу из ПВХ. Из такого поливинилхлорида изготавливают пленки и линолеум. Непластифицированный поливинилхлорид (винипласт) обладает высокой механической прочностью, устойчивостью к агрессивным жидкостям и электроизоляционными свойствами.

5. *Политетрафторэтилен (фторопласт-4)  $(-C_2F_4-)_n$*  — полимер тетрафторэтилена (ПТФЭ), пластмасса, обладающая редкими физическими и химическими свойствами и широко применяемая в технике и в быту. Он выпускается в виде пластмассы, называемой тефлоном. Стоек к щелочам и концентрированным кислотам, превосходит в этом золото и платину. Негорюч, обладает высокими диэлектрическими свойствами. Применяется в химическом машиностроении, электротехнике.

6. *Полиакрилаты и полиакрилонитрил.*

Полиметилметакрилат («органическое стекло», или плексиглас)  $[-CH_2-C(CH_3)(COOCH_3)-]_n$  получают радикальной полимеризацией, применяя блочный метод (средняя молекулярная масса достигает нескольких миллионов). В результате образуются прозрачные пластины и блоки, обладающие способностью пропускать 73,5% ультрафиолетового излучения (для сравнения: кварцевое стекло пропускает 100%, зеркальное силикатное — 3%, а обычное силикатное — 0,6%). По сравнению с обычным стеклом полиметилметакрилатное обладает явным преимуществом: оно более устойчиво к механическим нагрузкам, менее хрупко и легко обрабатывается. Однако его поверхностная твердость незначительна. Этот материал можно применять для изготовления потолков со скрытым освещением, для остекления зданий и особенно теплиц. Органические стекла



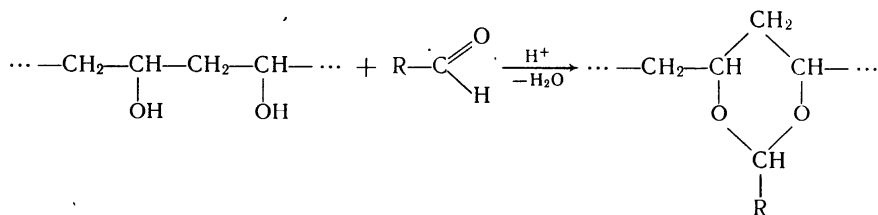
окрашиваются во все цвета и поэтому могут использоваться в виде листов для декоративных ограждений и специальных плиток (долговечных и химически стойких). Полиметилметакрилат применяется в производстве моющихся обоев и в виде дисперсии для красок и грунтовок.

Полимеры акриловой кислоты  $[-CH_2-CH(COOH)-]_n$ , или полиакрилаты, имеют меньшее практическое значение. На основе акриловых полимеров, полученных методом эмульсионной полимеризации, можно изготавливать гидроизоляционные пленки. В результате совместимости этих полимеров с нитро- и ацетилцеллюлозой их вводят в состав целлюлозных лаков для увеличения адгезии, водо- и атмосферостойкости. Из полиакрилонитрила получают нитрон синтетическое волокно, идущее на производство трикотажа и тканей.

**7.Поливиниловый спирт**  $[-CH_2-CH(OH)-]_n$  получается кислотным или щелочным омылением поливинилацетата.

Средняя молекулярная масса полимера 5—1000 тыс.

Поливиниловый спирт образует с водой и щелочами вязкие растворы, из которых формируют волокна и пленки. Чтобы эти изделия не растворялись в воде, поливиниловый спирт подвергают химической обработке альдегидами, в результате чего образуются нерастворимые ацетали:



Поливинилацетали служат для производства высококачественных изоляционных лаков, прочных, прозрачных и гибких пленок для склеивания силикатных стекол (при изготовлении трехслойного бесшкловочного стекла «триплекс»). Для этого используют поливинилбутираль (бутафоль), который отличается очень высокой адгезией к стеклу и металлам, высокой эластичностью, морозо- и светостойкостью, а также прочностью и влагостойкостью.

Поливинилацетали (спиртовые растворы) являются составными частями многих клеев, например БФ-2, БФ-6 и др. В



состав этих клеев входят резольные фенолформальдегидные и меламиноформальдегидные полимеры. Такие клеи, называемые конструкционными, могут прочно соединять металлы, пластмассы, дерево и силикатные материалы.

Полимеры, получаемые реакцией поликонденсации, приведены в таблице 2.

Таблица 2  
Полимеры, получаемые реакцией поликонденсации

| П О Л И М Е Р                            |                                                                                                                                                                                                  | Формулы мономеров                                                                                                                                                                     |
|------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Название                                 | Формула                                                                                                                                                                                          |                                                                                                                                                                                       |
| Лавсан                                   | $[-O-CH_2CH_2-O-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\parallel}}C-\text{C}_6\text{H}_4-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\parallel}}C-]_n$                                                | $HO-CH_2CH_2-OH + HO-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\parallel}}C-\text{C}_6\text{H}_4-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\parallel}}C-OH$                                 |
| Капрон<br>(полиамид-6)                   | $[-NH-(CH_2)_5-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\parallel}}C-]_n$                                                                                                                          | $\begin{matrix} CH_2-CH_2-CH_2-C=O \\   \\ CH_2-CH_2-NH \end{matrix} \quad NH_2-(CH_2)_5-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\parallel}}C-OH$<br>(полимеризация) (поликонденсация) |
| Найлон<br>(полиамид-6,6)                 | $[-NH-(CH_2)_6-NH-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\parallel}}C-(CH_2)_4-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\parallel}}C-]_n$                                                          | $NH_2-(CH_2)_6-NH_2 + HO-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\parallel}}C-(CH_2)_4-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\parallel}}C-OH$                                         |
| Феноло-<br>формаль-<br>дегидные<br>смолы | $\left[ \begin{array}{c} \text{OH} \\   \\ \text{C}_6\text{H}_3 \\   \\ \text{CH}_2 \end{array} \right]_n$<br>нобопак, резол                                                                     |                                                                                                      |
|                                          | $\left[ \begin{array}{c} \text{OH} \quad \text{OH} \\   \quad   \\ \text{C}_6\text{H}_3 \quad \text{C}_6\text{H}_3 \\   \quad   \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \end{array} \right]_n$<br>резит |                                                                                                                                                                                       |

### Конденсационные смолы

Конденсационные смолы – к ним относятся полимеры, получаемые реакций поликонденсации.

#### Представители поликонденсационных смол

1. **Фенолформальдегидные смолы** – ВМС, образующиеся в результате взаимодействия фенола ( $C_6H_5OH$ ) с формальдегидом ( $CH_2O$ ) в присутствии катализаторов. Эти смолы обладают замечательными свойствами: при нагревании они вначале размягчаются, а при дальнейшем нагревании (с катализатором) затвердевают. Из них готовят пластмассы – фенопласты: смолы смешивают с различными наполнителями (древесной мукой, асбестом и др.), красителями, пластификаторами и из полученной





массы изготавливают методом горячего прессования различные изделия. Также их применяют в строительном и литейном делах.

2. *Полиэфирные смолы.* Пример – продукт конденсации двухосновной кислоты с таким же спиртом – полиэтилентерефталат – полимер, в молекулах которого многократно повторяется группировка сложного эфира. Эту смолу выпускают под названием лавсан. Из нее готовят волокно, напоминающее шерсть, но прочнее ее и ткань не мнется. Лавсан обладает высокой термо-, влаго-, и светостойкостью. Устойчив к действию щелочей, кислот и окислителей.

3. *Полиамидные смолы* – синтетические аналоги белков, содержащие амидные связи. Из них получают волокна – капрон, энант, анид. Они по некоторым свойствам превосходят натуральный шелк.

### **Жидкокристаллический полимер**

Жидкокристаллический полимер (LCP) — класс высококристаллических термопластов, содержащий бензольные кольца в полимерных цепях, которые являются стержнеобразными структурами, организованными большими параллельными матрицами.

Отличительные признаки:

Благодаря низкой вязкости расплава LCP пластмасса легко заполняет очень тонкие стенки, что позволяет изготавливать предметы сложных форм методом литья под давлением.

Точность размеров обеспечивается малой (или даже нулевой) усадкой в направлении потока, а также низким коэффициентом теплового расширения.

Относительно высокая температура плавления (около 300°С) позволяет делать термостойкие изделия.

### **Пластмассы**

Пластическим массами называют материалы на основе природных и синтетических ВМС (часто в состав пластмасс входят и другие компоненты), способные под воздействием высокой температуры и давления принимать любую заданную форму и сохранять ее после охлаждения (пластичность). Если полимер



переходит из высокоэластичного состояния в стеклообразное при температуре ниже комнатной, его относят к эластомерам, при более высоких – к пластикам. Пластмассы делятся на два типа: термопластичные и термореактивные.

*Термопластичные* – пластмассы, которые обратимо твердеют и размягчаются.

*Свойства:*

1. Их структура – линейная.
2. У них отсутствуют прочные связи между отдельными цепями.
3. Легко плавятся, используются для переплавки.

*Термореактивные* – пластмассы, которые при нагревании утрачивают способность переходить в вязкотекучее состояние из-за образования сетчатой структуры.

*Свойства:*

1. Сетчатая структура.
2. Существуют прочные связи между отдельными цепями.
3. С трудом плавятся, не подвергаются переплавке.

### **Химические волокна**

Существуют 2 вида химических волокон:

1. искусственные – продукты переработки природных полимеров (вискозное, ацетатное, медноаммиачное).
2. синтетические – полимеры, образуемые из низкомолекулярных веществ (полиэфиры, полиамиды).

*Искусственные волокна.* Производство искусственного волокна из целлюлозы осуществляется 3 способами: вискозным, ацетатным и медноаммиачным.

1. Вискозное. Целлюлозу обрабатывают едким натром, а затем сероуглеродом. Образующуюся оранжевую массу (ксантогенат) растворяют в слабом растворе едкого натра, получая вискозу. Ее продавливают через специальные колпачки – фильеры в осадительную ванну с раствором серной кислоты. Образуются блестящие нити, несколько измененной по составу целлюлозы – *вискозное волокно*.

2. Ацетатное. Раствор ацетата целлюлозы в ацетоне продавливается через фильеры навстречу тепловому воздуху. Струйки раствора превращаются в тончайшие нити – *ацетатное волокно*.



3. Медноаммиачное. Этот способ менее распространен. Из аммиачного раствора оксида меди, в котором растворена целлюлоза, под действием кислот вновь выделяют целлюлозу. Нити и составляют волокно.

#### *Синтетические волокна.*

Синтетические волокна получают из полиэфирных и полиамидных смол. Полиэфирные смолы мы рассматривали в пластмассах (лавсан). Теперь рассмотрим полиамидные смолы и волокна, которые из них получаются. *Капрон* – поликонденсат аминокaproновой кислоты, содержащий цепь из 6 атомов углерода. *Энант* – поликонденсат аминокетановой кислоты (7 атомов углерода). *Анид (найлон)* – поликонденсат двухосновной адипиновой кислоты и гексаметилдиамина.

### **Битумы**

*Битумами* называют твердые или смолоподобные смеси высокомолекулярных углеводородов и их азотистых, кислородных, сернистых и металлосодержащих производных.

Битумы нерастворимы в воде, полностью или частично растворяются в бензине, бензоле, хлороформе, сероуглероде, ацетоне и других органических растворителях. Плотность битумов – от 0,95 до 1,50 г/см<sup>3</sup>, они используются для изготовления битумных материалов, битумных лаков, обладающих гидрофобностью, водонепроницаемостью, кислотостойкостью, применяются в гидроизолирующих, атмосферостойких изделиях и покрытиях.

По происхождению различают природные битумы и искусственные (технические) нефтебитумы и битумы твердых горючих ископаемых. Химический состав битумов разнообразен. Состав природных битумов зависит от геологических условий их образования, а нефтяные – от состава исходных нефтепродуктов и способов их переработки. Свойства битумов зависят от их химического состава и степени полимеризации, содержащихся в них соединений. Чем больше степень их полимеризации, тем большей плотностью обладает битум, тем выше его температура размягчения, тем с большим трудом растворяется он в летучих растворителях и тем больше его стойкость против действия агрессивным химическим средам.



*Природные битумы* встречаются в виде местных скоплений или пропитывают горные породы (известняки, песчаники, глины). Природные битумы – составная часть горючих ископаемых. К ним относятся естественные производные нефти, образующиеся при нарушении консервации ее залежей в результате химического и биохимического окисления, например, асфальты, мальты, озокериты и другие.

*Нефтебитумы* – искусственные, остаточные продукты переработки нефти. Они имеют твердую или вязкую консистенцию. Состоят из углеводородов и гетероатомных соединений. Нефтяные битумы представляют собой дисперсные системы, в которых дисперсионной средой являются смолы и масла, а дисперсной фазой – асфальтены. В зависимости от степени агрегирования и пептизации нефтяные битумы образуют различные мицеллярные системы: золи, золи – гели и гели.

*Битумы твердых горючих ископаемых* – это смесь органических веществ, содержащихся в торфе, углях и способных растворяться в низкокипящих слабополярных органических растворителях при температуре кипения последних.

*Искусственные битумы*, получаемые при термической переработке нефти, каменного угля и сланцев, обладают примерно теми же свойствами, что и природные битумы.



## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В последние десятилетия высокомолекулярные соединения прочно вошли в нашу жизнь. Полимеры находят широчайшее применение в самых различных сферах жизни и деятельности человечества: в промышленности, в сельском хозяйстве, в науке и технике, в транспорте, в медицине и т.д.

Важнейшими свойствами полимеров, отличающих их от низкомолекулярных соединений, являются:

- Большая длина и гибкость макромолекул придают полимерам свойство высокоэластичности, т.е. способности к большим (порядка нескольких сотен процентов) обратимым деформациям.

- Твёрдые полимерные тела - пластики сочетают высокие модули упругости, сопоставимые по величине с модулями упругости обычных твёрдых тел (неорганическое стекло, металлы, керамика), с высокими разрывными удлинениями (на порядок большими, чем у обычных твёрдых тел). Поэтому полимерные тела менее склонны к хрупкому разрушению.

- Благодаря высокой анизотропии формы макромолекул полимеров они легко ориентируются в механическом поле и образуют волокна с высокой прочностью в направлении ориентации.

- Полимеры при растворении проходят сначала через стадию набухания; вязкость разбавленных (до 1 %) растворов полимеров намного превышает вязкость растворов низкомолекулярных соединений той же концентрации.

- Концентрированные растворы и расплавы полимеров, как и все жидкости, обладают упруго-эластическими свойствами.

- Высокие молекулярные массы полимеров существенно расширяют спектр их времен релаксации по сравнению с низкомолекулярными жидкостями. А сочетание больших молекулярных масс с высокими межмолекулярными взаимодействиями обуславливают ряд аномальных вязкоупругих свойств полимерных жидкостей, не характерных для низкомолекулярных соединений.

Перечисленные отличительные свойства полимеров позволили им войти в число наиболее широко используемых материалов. Среди полимерных материалов, выпускаемых промышленностью, ведущие позиции занимают:



полимеризационные смолы, конденсационные смолы, пластические массы, химические волокна, битумы.

Все перечисленные выше особенности свойств полимеров связаны с их цепным строением. Именно цепное строение молекул полимеров является их важнейшим свойством, что позволяет дать им следующее определение: полимеры представляют собой особый класс химических соединений, специфика свойств которых обусловлена большой длиной, цепным строением и гибкостью составляющих их макромолекул.

В свою очередь под макромолекулой понимают - совокупность атомов или атомных групп, различных или одинаковых по составу и строению, соединённых химическими связями в линейную или разветвлённую структуру, достаточно высокой молекулярной массы.



## КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Полимер.
2. Степень полимеризации, молекулярная масса.
3. Элементарное звено полимера.
4. Пространственное строение элементарных звеньев.
5. Гибкость цепных макромолекул.
6. Классификации полимеров в зависимости от происхождения.
7. Классификации полимеров по химическому составу основной макромолекулярной цепи.
8. Классификации полимеров по химическому составу.
9. Классификации полимеров в зависимости от состава основной цепи.
10. Классификации полимеров по расположению атомов и атомных групп в макромолекуле.
11. Классификации полимеров по пространственному строению.
12. Классификации полимеров по характеру поведения полимерных материалов под воздействием механических нагрузок.
13. Классификации полимеров по отношению к воздействию теплоты.
14. Классификации полимеров по полярности.
15. Классификации полимеров по колебаниям фрагментов.
16. Классификации полимеров по физическим свойствам.
17. Классификации полимеров по способу получения.
18. Классификации полимеров по свойствам и применению.
19. Классификации полимеров по отношению к химически агрессивным средам
20. Общие свойства полимеров.
21. Особые механические свойства полимеров.
22. Растворимость полимеров.
23. Вязкость.
24. Релаксация.
25. Химические свойства полимеров.
26. Деструкция.
27. Полимераналогичные реакции.



28. Реакции усложнения полимеров.
29. Технологические свойства полимеров.
30. Теплофизические свойства полимеров.
31. Конформационный анализ полимеров.
32. Получение полимеров.
33. Источники мономеров.
34. Полимеризация.
35. Радикальная полимеризация.
36. Ионная полимеризация.
37. Ступенчатая полимеризация.
38. Сополимеризация.
39. Поликонденсация.
40. Основные закономерности и отличительные особенности реакции поликонденсации.
41. Сополиконденсация и блок-сополиконденсация.
42. Система маркировки пластика.





## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. **Шабаров Ю. С. Органическая химия** [Электронный ресурс]: учебник. - 5-е изд., стер. / Ю. С. Шабаров - СПб. Лань, 2011. – 848 с. - (Учебники для вузов. Специальная литература). - Систем. требования : Adobe Acrobat Reader. – Режим доступа: <http://e.lanbook.com/> – Заглавие с титул. экрана. - ISBN: 978-5-8114-1069-9.
2. **Реутов О. А. Органическая химия** [Эл. ресурс] : учеб. для вузов. В 4 ч. Ч. 1 / О. А. Реутов, А. Л. Курц, К. П. Бутин ; Моск. гос. ун-т им. М.В. Ломоносова. - 2-е изд. - М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2005 . – 567 с - (Классический университетский учебник). - Систем. требования : Adobe Acrobat Reader. - Режим доступа <http://znanium.com>. - Загл. с титул. экрана.- ISBN 5-94774-110-5
3. **Реутов О. А. Органическая химия** [Эл. ресурс] : учеб. для вузов. В 4 ч. Ч. 2 / О. А. Реутов, А. Л. Курц, К. П. Бутин ; Моск. гос. ун-т им. М.В. Ломоносова. -. - (Классический университетский учебник). - Систем. требования : Adobe Acrobat Reader. - Режим доступа <http://znanium.com>. - Загл. с титул. экрана.- ISBN 5-94774-111-3
4. **Органическая химия** [Эл. ресурс] : учеб. для вузов. В 4 ч. Ч. 3 / О. А. Реутов, А. Л. Курц, К. П. Бутин ; Моск. гос. ун-т им. М.В. Ломоносова. - М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2005. - 544 с - (Классический университетский учебник). - Систем. требования : Adobe Acrobat Reader. - Режим доступа <http://znanium.com>. - Загл. с титул. экрана.- ISBN 5-94774-112-1
5. **Реутов О. А. Органическая химия** [Текст] : учеб. для вузов. В 4 ч. Ч. 4 / О. А. Реутов, А. Л. Курц, К. П. Бутин ; Моск. гос. ун-т им. М.В. Ломоносова. - Москва : Бином, 2004. - 726 с. : рис. - (Классический университетский учебник). - ISBN 5-94774-113-X
6. **Артеменко А. И. Органическая химия** [Текст]: Учебник для строительных специальностей вузов / А. И. Артеменко . – 4-е изд., перераб. и доп. – М. : Высшая школа, 2000 . – 559 с. - ISBN 5-06-003834-3



7. **Березин Б.Д., Березин Д.Б. Курс современной органической химии** [Текст]: Учебн. пособие для вузов./ Б.Д., Березин, Д.Б. Березин– М.: Высш.шк., 2003. – 768 с.; илл. - ISBN: 5-06-003630-8.
8. **Ким А. М. Органическая химия** [Текст]: Учеб. Пособие для вузов . — 3-е изд., испр. и доп. — Новосибирск: Сиб. унив. изд-во, 2002. — 844 с.; илл. - ISBN: 5-94087-156-9.



## СОДЕРЖАНИЕ

|                                                                               |    |
|-------------------------------------------------------------------------------|----|
| ВВЕДЕНИЕ .....                                                                | 3  |
| 1. Основные понятия в химии высокомолекулярных соединений.....                | 4  |
| 2. Классификация полимеров.....                                               | 6  |
| 3. Физико-химические свойства полимеров.....                                  | 21 |
| 3.1. Растворимость.....                                                       | 22 |
| 3.2. Вязкость.....                                                            | 22 |
| 3.3. Релаксация.....                                                          | 23 |
| 4. Химические свойства полимеров.....                                         | 24 |
| 4.1. Деструкция полимеров.....                                                | 24 |
| 4.2. Полимераналогичные реакции.....                                          | 34 |
| 4.3. Реакции усложнения полимеров.....                                        | 35 |
| 5. Технологические свойства.....                                              | 36 |
| 5.1. Теплофизические свойства.....                                            | 38 |
| 5.2. Электрические свойства.....                                              | 39 |
| 6. Конформационный анализ полимеров.....                                      | 41 |
| 7. Получение полимеров.....                                                   | 42 |
| 7.1. Мономеры.....                                                            | 43 |
| 7.1.1. Источники мономеров.....                                               | 43 |
| 7.1.2. Строение мономеров и их способность к образованию полимеров.....       | 45 |
| 7.2. Полимеризация.....                                                       | 48 |
| 7.2.1. Радикальная полимеризация.....                                         | 50 |
| 7.2.2. Ионная полимеризация.....                                              | 56 |
| 7.2.3. Анионно-координационная полимеризация и стереорегулярные полимеры..... | 61 |
| 7.2.4. Ступенчатая полимеризация.....                                         | 65 |
| 7.2.5. Сополимеризация.....                                                   | 66 |
| 7.3. Поликонденсация.....                                                     | 67 |
| 7.3.1. Сополиконденсация и блок-сополиконденсация.....                        | 72 |
| 8. Стабилизация полимеров.....                                                | 73 |
| 9. Модифицирование полимеров.....                                             | 76 |
| 10. Система маркировки пластика.....                                          | 76 |
| 11. Полимеры.....                                                             | 77 |
| 11.1. Природные полимеры.....                                                 | 77 |
| 11.1.1. Белки.....                                                            | 77 |
| 11.1.2. Полисахариды.....                                                     | 78 |
| 11.1.3. Натуральный каучук и гуттаперча.....                                  | 80 |
| 11.1.4. Нуклеиновые кислоты.....                                              | 82 |
| 11.2. Синтетические полимеры.....                                             | 82 |



|                               |    |
|-------------------------------|----|
| Заключение.....               | 92 |
| Контрольные вопросы .....     | 94 |
| Библиографический список..... | 96 |

Учебное электронное издание

**Гиревая Ханифа Яншаевна  
Бодьян Любовь Анатольевна  
Варламова Ирина Александровна  
Калугина Наталья Леонидовна**

**СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ И СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ  
И СОПОЛИМЕРОВ**

Учебное пособие

Издается полностью в авторской редакции  
0,97 Мб  
1 электрон. опт. диск

г. Магнитогорск, 2014 год  
ФГБОУ ВПО «МГТУ»  
Адрес: 455000, Россия, Челябинская область, г. Магнитогорск,  
пр. Ленина, 38  
ФГБОУ ВПО «Магнитогорский государственный  
технический университет им. Г.И. Носова»  
Кафедра химии  
Центр электронных образовательных ресурсов  
и дистанционных образовательных технологий  
e-mail: ceor\_dot@mail.ru



455000, г. Магнитогорск  
пр. Ленина, 38, каб. 422  
Тел.: 8(3519)29-85-22  
Тел.: 8(3519)29-85-33  
E-mail: [chem@magtu.ru](mailto:chem@magtu.ru)  
[www.magtu.ru](http://www.magtu.ru)

