

Министерство образования Республики Беларусь
БЕЛОРУССКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Кафедра «Химия»

Л.М. Слепнёва

ФИЗИКОХИМИЯ ПОЛИМЕРОВ

Пособие

по дисциплине «Физикохимия полимеров»
для студентов направления специальности 1-36 20 02-01
«Упаковочное производство (проектирование и дизайн упаковки)»
заочной формы обучения

Минск
БНТУ
2011

УДК 678.01:544.16 (075.8)

ББК 24.7я7

С 47

Рецензенты:

Е.И. Плюгачёва, И.И. Карпунин

Слепнёва, Л.М.

С 47 Физикохимия полимеров: пособие по дисциплине «Физикохимия полимеров» для студентов направления специальности 1-36 20 02-01 «Упаковочное производство (проектирование и дизайн упаковки)» заочной формы обучения / Л.М. Слепнёва. – Минск: БНТУ, 2011. – 136 с.

ISBN 978-985-525-371-7.

Пособие предназначено для студентов направления специальности 1-36 20 02-01 «Упаковочное производство (проектирование и дизайн упаковки)» заочной формы обучения факультета технологий управления и гуманитаризации БНТУ, обучающихся по программе «Физикохимия полимеров».

Пособие может быть использовано студентами для более глубокого изучения химии полимеров в учебном курсе органической химии, а также всеми, кто интересуется химией и физикой полимеров.

УДК 678.01:544.16 (075.8)

ББК 24.7я7

ISBN 978-985-525-371-7

© Слепнёва Л.М., 2011

© БНТУ, 2011

Содержание

В в е д е н и е	4
Тема 1. Основные понятия и определения.	8
Тема 2. Углеводороды. кислородсодержащие органические соединения: спирты, фенолы, простые эфиры, пероксиды, эпоксисоединения. классификация и номенклатура.	17
Тема 3. Кислородсодержащие органические соединения: альдегиды, кетоны, карбоновые кислоты, сложные эфиры. Азотсодержащие и органические соединения. Углеводы. Классификация и номенклатура.	26
Тема 4. Природные источники углеводов – сырья для производства полимеров.	35
Тема 5. Химическая связь. межмолекулярные взаимодействия.	42
Тема 6. Классификация высокомолекулярных соединений.	51
Тема 7. Молекулярно-массовые характеристики полимеров.	58
Тема 8. Конфигурация и конформация макромолекулы полимера.	67
Тема 9. Надмолекулярная структура и физико-механические свойства полимеров.	78
Тема 10. Методы синтеза полимеров.	89
Тема 11. Полимеры для упаковки.	100
Тема 12. Растворы полимеров.	110
Тема 13. Деструкция полимеров.	117
Тема 14. Полимерные материалы и переработка полимеров.	123
Л и т е р а т у р а	130
ПРИЛОЖЕНИЯ.	131
ПРИЛОЖЕНИЕ 1.	131
ПРИЛОЖЕНИЕ 2. Варианты контрольных заданий.	134

ВВЕДЕНИЕ

Пособие предназначено для студентов заочного отделения факультета технологий управления и гуманитаризации БНТУ, обучающихся по учебному плану, содержащему в учебной программе дисциплину «Физикохимия полимеров». Пособие включает 14 тем в последовательности постепенного усложнения, начиная от основных понятий и определений органической химии и оканчивая применением полимерных материалов в упаковочном производстве. Содержание пособия соответствует типовой учебной программе для высших учебных заведений по направлению специальности «Упаковочное производство (проектирование и дизайн упаковки)».

В процессе подготовки к занятию, зачету или экзамену необходимо внимательно прочитать теоретическую часть темы и выполнить контрольные задания. Студенты заочного отделения выполняют письменную контрольную работу, вариант которой определяется по следующей схеме. Если две последние цифры студенческого билета представляют собой число меньше или равное 30, то это число и будет номером варианта. Если две последние цифры студенческого билета больше тридцати, то, чтобы определить вариант контрольного задания, необходимо от двух последних цифр номера студенческого билета отнять число 30, пока не получится число меньше или равное тридцати. Это и будет вариант контрольного задания. Например: две последние цифры студенческого билета 33. Тогда $33 - 30 = 3$. Номер варианта 3. Далее в приложении 2 находят номера задач, относящиеся к данному варианту. В приложении 2 представлено 30 вариантов контрольных работ.

Контрольные задания выполняются в отдельной тетради. Условие задачи переписывается полностью, решение следует привести сразу после записи условия. В тетради необходимо оставлять поля для поправок и замечаний рецензента. Химические формулы органических соединений необходимо представлять в структурном виде (полная, сокращенная или скелетная формулы), функциональные группы – обязательно с изображением всех связей между атомами.

Следует давать исчерпывающие ответы на тестовые вопросы, т. е. необходимо проанализировать каждый из четырех предложенных вариантов ответов, выбрать правильные варианты, объяснить, почему они правильные, и также по возможности объяснить, почему от-

вергаются другие варианты ответов, как неправильные. В тестовых заданиях может быть от одного до четырех правильных ответов.

На итоговом зачете или экзамене по курсу студент должен показать прочные знания по следующим вопросам:

1. Формулы органических соединений: полные и сокращенные структурные формулы, пространственные формулы, скелетное написание формул, молекулярные формулы.

2. Классификация органических соединений в зависимости от структуры углеродного скелета.

3. Понятие о номенклатуре органических соединений (IUPAC¹, тривиальная, рациональная).

4. Высокмолекулярные органические соединения (ВМС), строение их молекул и формулы. Основные понятия и определения: полимер, мономер, структурное звено, степень полимеризации.

5. Понятие о функциональной группе.

6. Классификация и номенклатура углеводов. Углеродные радикалы.

7. Галогенпроизводные углеводов.

8. Органические соединения с кислородсодержащими функциональными группами: спирты, фенолы, простые эфиры, пероксиды, эпоксисоединения.

9. Органические соединения с кислородсодержащими функциональными группами: альдегиды, кетоны, карбоновые кислоты, сложные эфиры.

10. Органические соединения с азотсодержащими функциональными группами.

11. Углеводы, их классификация. Полисахарид – целлюлоза.

12. Нефть и ее переработка. Пиролиз, крекинг, риформинг. Получение непредельных мономеров путем крекинга. Полимерные материалы, получаемые из продуктов нефтепереработки.

13. Бензин, октановое число бензина.

14. Продукты коксохимического производства. Их применение.

15. Структуры Льюиса. Кислоты и основания Льюиса. Кислоты Льюиса – катализаторы реакций полимеризации.

16. Типы химической связи в органических соединениях: ковалентная и ионная. Донорно-акцепторные связи. Полярность связи. Дипольные моменты молекул. Полярные и неполярные растворители.

¹IUPAC – International Union of Pure and Applied Chemistry.

17. Межмолекулярные взаимодействия: диполь-дипольные, индукционные и дисперсионные. Водородные связи.

18. Классификация высокомолекулярных соединений (по происхождению, форме макромолекул, по отношению к нагреванию, по деформационно-прочностным свойствам и назначению).

19. Сополимеры и гомополимеры.

20. Молекулярно-массовое распределение.

21. Среднечисловая и среднемассовая молекулярная масса полимеров. Степень полидисперсности.

22. Среднечисловая и среднемассовая степень полимеризации.

23. Изомерия. Понятие изомерии применительно к полимерным молекулам.

24. Структурная изомерия высокомолекулярных соединений. Гомополимеры структурно регулярные и нерегулярные.

25. Геометрическая (*цис*-, *транс*-) изомерия. Геометрическая изомерия в каучуках. Каучук натуральный и синтетический. Связь деформационных свойств каучука с *цис*-, *транс*-конфигурацией его двойных связей.

26. Оптическая изомерия. Стереорегулярные (изотактические, синдиотактические) и стереонерегулярные (атактические) полимеры.

27. Конформация макромолекулы. Понятие сегмента полимерной цепи.

28. Агрегатное и фазовое состояние вещества. Физическое состояние полимеров. Аморфное и кристаллическое состояние полимеров.

29. Зависимость физического состояния полимеров от температуры: термомеханическая кривая аморфных полимеров. Температуры стеклования, текучести и плавления. Регулярность макромолекулярной структуры полимеров и их кристаллизация.

30. Факторы, влияющие на температуру стеклования полимеров; температура термической деформации. Пластификаторы.

31. Функциональность мономеров. Связь строения макромолекулы полимера с функциональностью молекулы мономера.

32. Понятие о механизме реакции. Классификация процессов синтеза полимеров.

33. Цепная полимеризация: свободнорадикальная, ионная и координационная. Промежуточные органические частицы реакций полимеризации: органический радикал, органический катион, органи-

ческий анион. Способы и условия образования органических радикалов и ионов, гомолитический и гетеролитический разрыв связи.

34. Ступенчатая полимеризация: поликонденсация и полиприсоединение. Наиболее важные типы реакций поликонденсации.

35. Типы полимерных материалов, применяющиеся в упаковочном производстве: полиэтилен высокой и низкой плотности, полипропилен, поливинилхлорид (ПВХ), полистирол и др.

36. Полиэферы, полиамиды, целлюлоза.

37. Растворение полимеров в сравнении с растворением низкомолекулярных веществ. Набухание полимера.

38. Свободный и связанный растворитель. Связь растворимости полимера с его строением.

39. Классификация деструкции по механизму действия. Физические и химические факторы деструкции полимеров.

40. Термоокислительная деструкция.

41. Стабилизация полимеров. Антиоксиданты. Фотостабилизаторы.

42. Пластики, каучуки и резины, волокна, жидкие смолы.

43. Технологические процессы переработки первичных полимеров: прямое прессование, литье под давлением, экструзия, каландрирование и др.

Т е м а 1

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ

1.1. Формулы органических соединений: полные и сокращенные структурные формулы, пространственные формулы, скелетное написание формул, молекулярные формулы.

1.2. Классификация органических соединений в зависимости от структуры углеродного скелета.

1.3. Понятие о номенклатуре органических соединений (тривиальная, ИУРАС, рациональная).

1.4. Высокмолекулярные органические соединения, строение молекулы и формулы. Основные понятия и определения: полимер, мономер, структурное звено, степень полимеризации.

Органическая химия – это химия соединений углерода, за исключением самых простых молекул (CO , CO_2 , H_2CO_3 , карбонаты), рассмотрением которых занимается неорганическая химия.

Углерод поистине уникален по количеству и разнообразию соединений, которые он образует. В то время как большинство элементов образует порядка десятков соединений, углерод образует миллионы. В состав молекул природных органических соединений кроме углерода входят атомы водорода, кислорода, азота, реже – серы и фосфора.

Электронная формула атома углерода в основном состоянии $1s^2 2s^2 2p^2$. На внешнем уровне находятся четыре электрона, которые определяют четырехвалентность¹ углерода в органических соединениях. Электронный аналог углерода – кремний ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$) – также образует четыре связи, что позволяет использовать его вместо углерода в кремнийорганических полимерах.

Электронная формула атома водорода $1s^1$, водород в органических соединениях одновалентен, т. е. способен соединяться только с одним соседним атомом и только одной связью.

Электронная формула атома кислорода $1s^2 2s^2 2p^4$, кислород проявляет валентность два. Таковую же валентность проявляет электронный аналог кислорода – сера ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$).

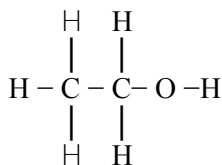
¹ Валентными электронами называются электроны внешнего электронного уровня атома. Валентность определяется как число химических связей, которыми данный атом соединен с другими. Проявляемая атомом в соединении валентность далеко не всегда равна числу валентных электронов, поскольку не все электроны внешнего уровня могут участвовать в образовании связей.

Электронная формула азота $1s^2 2s^2 2p^3$, в органических соединениях азот трехвалентен.

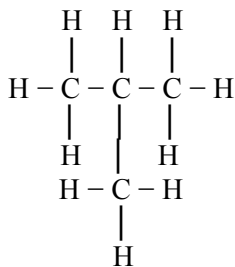
Поскольку в органической молекуле атомы влияют друг на друга через систему электронных связей, свойства соединений зависят от того, как атомы связаны в молекуле.

1.1. Формулы органических соединений. *Структурная формула* показывает, в каком порядке атомы соединены внутри молекулы. Порядок соединения атомов можно представить в виде полной или сокращенной структурной формулы, пространственной (трехмерной) формулы, скелетного изображения и др.

В *полной структурной формуле* все атомы изображаются символами, а связи между ними – с помощью черточек: одинарная связь (–), двойная связь (=) и тройная связь (\equiv)¹. Поскольку каждая связь в полной структурной формуле изображается одной черточкой, то чтобы определить валентность любого атома, нужно просто сосчитать количество черточек, которыми данный атом соединяется с соседними. Например, полные структурные формулы этанола и изобутана приведены на рис. 1.1.



a





б

Рис. 1.1. Полные структурные формулы:
a – этанола; *б* – изобутана

Отличие *сокращенной структурной формулы* от полной заключается в том, что связи между атомами С и Н в ней не изображаются

¹ При расчете валентности атома одна двойная связь (=) считается как две связи, а одна тройная – как три связи.

ся. В сокращенной структурной формуле изображаются все атомы углерода вместе с группами присоединенных к ним атомов водорода. Группы атомов, находящиеся на разветвлении углеродной цепи, берутся в скобки. Сокращенные структурные формулы этанола и изобутана соответственно можно изобразить так: $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{OH}$ и $\text{CH}_3 - \text{CH}(\text{CH}_3) - \text{CH}_3$ или $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ и $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_3$.

Пространственные структурные формулы – способ изображения расположения атомов в пространстве, в котором черные клиновидные связи  утолщением клина указывают направление к наблюдателю того атома, к которому обращено утолщение. Светлые клиновидные или пунктирные связи  означают удаление от наблюдателя. Связи, лежащие в одной плоскости, изображаются прямыми линиями.

Пример изображения пространственной формулы приведен на рис. 1.2.

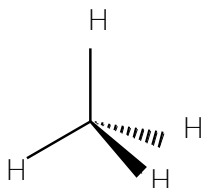
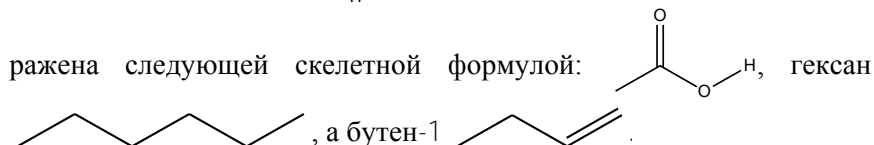
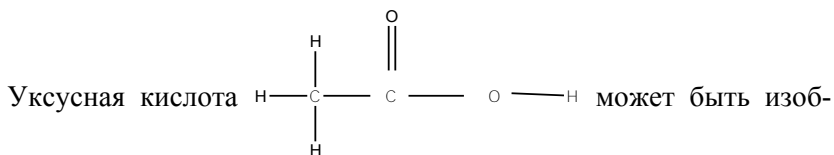


Рис. 1.2. Пространственная формула метана

При изображении формул длинноцепочечных молекул наиболее удобным является *скелетное* изображение соединения, где прямые линии представляют углерод-углеродные связи, а символы атомов углерода и связанного с ним водорода не изображаются совсем, так же как не изображаются связи С–Н. Присутствие атомов углерода предполагается на пересечении прямых линий¹. Предполагается также, что каждый атом углерода связан с таким количеством атомов водорода, которое обеспечивает четырехвалентность углерода.

¹ Пересечение прямых линий под углом отражает изогнутую форму цепочки углеводородных атомов.



Молекулярная формула (брутто-формула) отражает состав соединения. Так, структурная формула этанола $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{OH}$, а его молекулярная формула $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$.

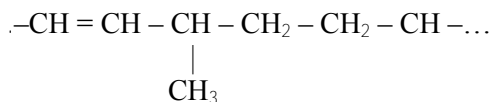
1.2. Классификация органических соединений в зависимости от структуры углеродного скелета. Углеродным скелетом называют последовательность атомов углерода, связанных между собой.

В зависимости от структуры углеродного скелета органические соединения классифицируются следующим образом.


1. *Алифатические (ациклические) соединения* – углеродный скелет составлен из непосредственно связанных атомов углерода в виде неразветвленной (нормальной)




или разветвленной цепи¹



2. *Карбоциклические (алициклические) соединения.* В их молекулах углеродные атомы замкнуты в цикл. Например, к карбоциклическим насыщенным соединениям относится циклогексан, который может

быть представлен в виде следующей скелетной формулы: .

¹ Углеводородные радикалы, образующиеся из ациклических (алифатических) соединений, называются алифатическими радикалами.

Среди карбоциклических соединений выделяют *ароматические соединения*, содержащие в своем составе ароматическое кольцо .

Это соединения ряда бензола и их производные.

3. *Гетероциклические соединения*. В молекулах этих соединений в цикл кроме углерода входят атомы других элементов, чаще всего это атомы азота или кислорода. Ниже представлены скелетные формулы фурана и фурфурола (рис. 1.3). Фуран является предшественником широко применяемого растворителя тетрагидрофурана.



Рис. 1.3. Скелетные формулы:
а – фурана; б – фуран-2-карбоксияльдегида (фурфурола)

1.3. **Понятие о номенклатуре органических соединений.** *Тривиальная номенклатура* – это совокупность исторически сложившихся названий. Например: тривиальное название винилбензола – стирол; гександиовая кислота – это адипиновая кислота; 1,4-бензолдикарбоновая кислота – это терефталевая кислота, используемая для получения синтетического волокна лавсан. Правила IUPAC позволяют использовать тривиальные названия органических соединений.

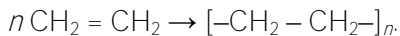
Систематическая (заместительная, международная) номенклатура – это современная номенклатура, разрабатываемая Международным союзом теоретической и прикладной химии (IUPAC). Первый вариант систематической номенклатуры был принят в 1892 г. на Международном химическом конгрессе в Женеве, дальнейшее развитие получил в Льежских правилах (1930 г.).

Более ранняя, *рациональная* номенклатура до сих пор используется для названий не очень сложных органических веществ. Рациональная номенклатура под названием *радикально-функциональной* входит составной частью в современные правила. В основу названия соединения в рациональной номенклатуре положено название простейшего по структуре соединения в данном классе соединений. Наиболее простое соединение выбирается в качестве прототипа.

1.4. **Высокомолекулярные органические соединения. Основные понятия.** *Полимеры* – вещества, молекулы которых состоят из многократно повторяющихся структурных звеньев, образующих длинную цепь. Слово «полимер» дословно означает «много сегментов» (от греческого *polus* – много и *meros* – части, сегменты). Термин *полимер* относится к случаю, когда число входящих в цепь звеньев достаточно велико. Для большинства полимеров реальное число структурных звеньев находится в интервале от 1000 до 100000. Такое количество звеньев соответствует молекулярным массам от 14000 до 500000, поэтому полимеры называют *высокомолекулярными соединениями (ВМС)*¹.

Полимеры образуются из молекул низкомолекулярных веществ (молекулярная масса низкомолекулярных веществ составляет порядка сотен атомных единиц массы), которые называются *мономерами*. *Олигомеры* – соединения, занимающие по размеру молекул область между мономерами и высокомолекулярными соединениями.

В схеме реакции полимеризации формула молекулы мономера пишется слева от стрелки, обозначающей протекание химической реакции. Стоящая перед формулой буква «*n*» обозначает коэффициент, указывающий, сколько молекул мономера вступает в эту реакцию. Справа от стрелки в квадратных скобках пишется формула структурного звена полимера. *Структурное звено (мономерное звено)* – повторяющаяся часть молекулы полимера, составленная из остатков молекул мономера. Количество повторяющихся структурных звеньев, указанное нижним индексом за квадратными скобками в молекуле полимера, называется *степенью полимеризации (n)*. Например, схема реакции образования полиэтилена из мономера этилена может быть изображена следующим образом:



Названия простейших полимеров составляют из названия исходного мономера и приставки «поли». Например, полиэтилен $[-\text{CH}_2-\text{CH}_2-]_n$, полипропилен $[-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-]_n$, политетрафторэтилен $[-\text{CF}_2-\text{CF}_2-]_n$, полиформальдегид $[-\text{CH}_2-\text{O}-]_n$. Полибутадиен (бутадиеновый каучук), полученный из мономера бутадиена-1,3, имеет структурное звено $[-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-]_n$.

¹ Молекулу полимера часто называют *макромолекулой*, подчеркивая ее необычно большую длину.

Наличие большого числа структурных звеньев в длинной цепной молекуле полимера сообщает ему целый комплекс новых физико-механических свойств, таких как упругость, эластичность, гибкость, способность к пленко- и волокнуобразованию.

Вопросы к теме 1 «Основные понятия и определения»

1.1. Какие электроны атома считаются валентными? Напишите электронные формулы и изобразите распределение электронов по орбиталям у атомов хлора и кислорода. Укажите число валентных электронов у этих атомов, а также их обычно проявляемую валентность в органических соединениях.

1.2. Что называется валентностью атома? Напишите сокращенную структурную формулу уксусной кислоты и скелетную формулу этанола. Чему равна валентность углерода в этих соединениях?

1.3. Какие особенности строения органических соединений отражают структурные формулы? Какую дополнительную информацию о структуре органических соединений сообщают пространственные структурные формулы? Напишите полную структурную и пространственную формулу метана, а также полную и сокращенную структурную формулу гексана.

1.4. Бензол относится к соединениям (выберите правильный ответ):

- а) ациклическим;
- б) карбоциклическим насыщенным;
- в) карбоциклическим ароматическим;
- г) гетероциклическим.

Напишите полную структурную формулу бензола.


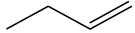
1.5. Сокращенная структурная формула 2-метилбутадиена-1,3 (изопрена), из которого получают изопреновый каучук, записывается следующим образом: $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}_2$. Напишите его скелетную формулу. Какие молекулы называются мономерами?

1.6. Циклогексан относится к соединениям (выберите правильный ответ):

- а) ациклическим;
- б) карбоциклическим насыщенным;
- в) карбоциклическим ароматическим;
- г) гетероциклическим.

Напишите полную структурную формулу циклогексана.

1.7. Какие вещества называются полимерами? Напишите фрагмент полиэтилена, состоящий из трех структурных звеньев, в полном структурном и скелетном изображениях.

1.8. Какие вещества называются мономерами? Пользуясь скелетными формулами пропена (пропилена)  и бутена-1 (бутилена-1) , напишите их полные и сокращенные структурные формулы.

1.9. Приведите определение структурного звена полимера. Напишите формулу структурного звена политетрафторэтилена, а также его фрагмент, состоящий из четырех структурных звеньев.

Сколько атомов углерода находится в цепи написанного вами фрагмента?

1.10. Что называется структурным звеном макромолекулы полимера? Напишите формулу структурного звена полиэтилена, а также его фрагмент, состоящий из четырех структурных звеньев.

1.11. Структурным звеном полиэтилена является группа атомов (выберите правильный ответ):


а) $\text{CH}_2=\text{CH}_2$; б) $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$; в) $-\text{CH}_2-$; г) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$.

Напишите схему реакции получения полиэтилена. В каком числовом интервале находятся значения молекулярных масс полимерных молекул?

1.12. а) Напишите формулу структурного звена полипропилена;

б) напишите фрагмент молекулы полипропилена, состоящий из четырех структурных звеньев.

Сколько атомов углерода находится в цепи и сколько атомов углерода находится в боковых радикалах этого фрагмента?

1.13. На основании скелетного изображения пропилена :

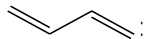
а) напишите его сокращенную структурную формулу;

б) напишите схему реакции полимеризации пропилена;

в) напишите фрагмент молекулы полипропилена, состоящий из трех структурных звеньев.

Сколько атомов углерода находится в цепи и сколько атомов углерода находится в боковых радикалах этого фрагмента?

1.14. На основании скелетного изображения бутадиена-1,3



- а) напишите его полную и сокращенную структурную формулу;
б) напишите схему реакции полимеризации, в которой мономером является бутадиен-1,3, а продуктом – бутадиеновый каучук;
в) напишите фрагмент молекулы полибутадиена, состоящий из трех структурных звеньев.

Сколько атомов углерода и сколько двойных связей находится в цепи этого фрагмента?

1.15. Мономером для получения полиэтилена является (выберите правильный ответ):

- а) $\text{CH}_2=\text{CH}_2$; б) $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$; в) CH_3-CH_3 ; г) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$.

Напишите схему реакции полимеризации этилена. В написанной схеме укажите коэффициент, структурное звено полимера, мономер, степень полимеризации. Что называется мономером, структурным звеном, степенью полимеризации?

1.16. Формула структурного звена поливинилхлорида (ПВХ), из которого производят оконные рамы, имеет вид $[-\text{CHCl}-\text{CH}_2-]$. Напишите фрагмент этого полимера, состоящий из пяти структурных звеньев в полном, сокращенном структурном виде, а также в скелетном изображении. Сколько атомов углерода находится в цепи написанного вами фрагмента?

1.17. Полихлоропреновый каучук имеет следующую формулу структурного звена: $[-\text{CH}_2-\text{C}(\text{Cl})=\text{CH}-\text{CH}_2-]$. Напишите эту формулу в полном структурном виде, т. е. с указанием всех связей, а также фрагмент, состоящий из трех структурных звеньев. Сколько атомов углерода находится в цепи написанного фрагмента?

1.18. Натуральный изопреновый каучук имеет следующую формулу структурного звена: $[-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{CH}_2-]$. Напишите эту формулу в полном структурном виде, т. е. с указанием всех связей, а также фрагмент, состоящий из трех структурных звеньев. Сколько двойных связей присутствует в таком фрагменте? Сколько атомов углерода находится в цепи и сколько атомов углерода находится в боковых радикалах написанного фрагмента? Чем отличается по структуре молекула натурального каучука от молекулы полипропилена?

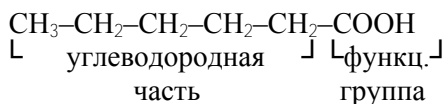
Т е м а 2

УГЛЕВОДОРОДЫ. КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ: СПИРТЫ, ФЕНОЛЫ, ПРОСТЫЕ ЭФИРЫ, ПЕРОКСИДЫ, ЭПОКСИСОЕДИНЕНИЯ. КЛАССИФИКАЦИЯ И НОМЕНКЛАТУРА

- 2.1. Понятие о функциональной группе.
- 2.2. Классификация и номенклатура углеводов. Углеводородные радикалы.
- 2.3. Галогенпроизводные углеводов.
- 2.4. Органические соединения с кислородсодержащими функциональными группами: спирты, фенолы, простые эфиры, пероксиды, эпоксисоединения.

2.1. **Понятие о функциональной группе.** Громадное количество органических соединений можно изучать только при наличии их классификации. При классификации органических соединений в молекуле принято выделять углеводородную часть и функциональные группы. Углеводородная часть состоит только из атомов углерода и водорода и является наиболее прочной и малоизменяемой частью органического вещества. *Функциональная группа – это группа атомов, которая принимает участие в большинстве химических превращений и определяет химические свойства соединений.*

Например, у молекулы гексановой кислоты



Во многих органических соединениях присутствует более одной функциональной группы. Если соединение содержит одну функциональную группу, оно называется **мо н о ф у н к ц и о н а л ь н ы м**. Монофункциональными являются, например, этиловый спирт $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ и уксусная кислота CH_3COOH . Соединения, содержащие две функциональные группы, являются **б и ф у н к ц и о н а л ь н ы м и**, например: этиленгликоль $\text{HO—CH}_2\text{—CH}_2\text{—OH}$. У аминокислот имеются две разные функциональные группы – это аминогруппа – NH_2 и кар-боксовая – COOH . У гидроксикислот имеются также две функ-

циональные группы: гидроксигруппа – OH и карбоксильная – COOH. Молочная кислота $\text{CH}_3\text{—CH(OH)—COOH}$ относится к ряду α -гидроксикислот. Соединения, содержащие две и более разных функциональных групп, называются *соединениями со смешанными функциями*.

2.2. Классификация и номенклатура углеводородов. Углеводородные радикалы. Среди органических соединений выделяют большую группу соединений, называемых углеводородами. *Углеводороды* – органические соединения, состоящие только из атомов углерода и водорода.

Углеводороды с одинарными связями называют *насыщенными* или *предельными*, поскольку они содержат предельное количество атомов водорода. К ним относятся алканы и циклоалканы. У алканов есть только углеродный скелет и нет функциональных групп. Ввиду этого класс алканов характеризуется малой реакционной способностью.

Названия первых двенадцати членов гомологического ряда¹ неразветвленных насыщенных углеводородов²: метан, этан, пропан, бутан, пентан, гексан, гептан, октан, нонан, декан, ундекан, додекан.

Атомы углерода в углеводородной цепи подразделяют на первичные, вторичные, третичные и четвертичные. *Первичный* атом углерода – это такой атом, который предоставляет углероду только одну из своих четырех ковалентных связей, три оставшиеся ковалентные связи он затрачивает на связи с атомами другого вида, чаще водорода. *Вторичный* атом углерода связан с двумя атомами углерода, *третичный* – с тремя и *четвертичный* – с четырьмя. Так, например, у этана $\text{CH}_3\text{—CH}_3$ оба атома углерода первичные, у пропана $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_3$ два концевых атома углерода первичные, а средний – вторичный. У изобутана $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_3$ все концевые атомы углерода первичные, а центральный атом – третичный, поскольку он связан ковалентными связями с тремя атомами углерода.

Если из написанных молекул углеводородов формально убрать один или несколько атомов водорода, то получаются группы ато-

¹ Гомологи – это вещества, сходные по химическим свойствам и отличающиеся друг от друга на группу атомов CH_2 , называемую гомологической разностью.

² Чтобы подчеркнуть неразветвленность углеродного скелета, часто используют букву «н» перед названием углеводорода. Так, бутан с неразветвленной цепочкой называют н-бутан («нормальный» бутан).

мов, называемые *углеводородными радикалами*¹. Названия простейших одновалентных² радикалов образуются из названий соответствующих алканов с заменой суффикса *-ан* на *-ил*. Например, метану CH_4 соответствует радикал $(-\text{CH}_3)$ – метил. Этану C_2H_6 соответствует радикал $(-\text{C}_2\text{H}_5)$ – этил.

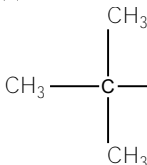
Двухвалентный радикал образуется, если из молекулы углеводорода формально убрать два атома водорода. Простейший двухвалентный радикал, образованный из молекулы метана, называется *метилен* $(-\text{CH}_2-)$. В названиях двухвалентных радикалов используется суффикс *-илен*.

Если в радикале свободная валентность находится у первичного атома углерода, то такой радикал является *первичным*. Соответственно этому бывают радикалы *вторичные* (свободная валентность у вторичного атома углерода) и *третичные* (свободная валентность у третичного атома углерода). Первичный радикал *пропил* $(\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)$ имеет изомерный ему вторичный радикал *изопропил* (*втор-пропил*) $(\text{CH}_3-\text{CH}-)$, у которого свободная валентность находится у вторич-



ного атома углерода. *Трет-бутильный* радикал имеет свободную ва-

лентность у третичного атома углерода $\text{CH}_3-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$. Одновалент-



ные углеводородные радикалы называются *алкильными* радикалами и обозначаются буквой *R-*.

Ненасыщенные или *непредельные углеводороды* включают классы *алкенов*, *алкадиенов* и *алкинов*. Алкены часто называют также олефинами, а полимеры, образованные из них в реакциях полимеризации, – олефиновыми полимерами. Алкены и алкадиены содержат двойные связи. Простейший алкен – это этен $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ (этилен³ – его

¹ Не следует путать со *свободным радикалом* – частицей с неспаренным электроном.

² В зависимости от числа отнятых атомов водорода углеводородные радикалы могут быть одновалентными и поливалентными (двухвалентными или трехвалентными).

³ Название этилен имеет также двухвалентный радикал $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, образованный из предельного углеводорода этана.

тривиальное название, взятое за основу названий алкенов в рациональной номенклатуре). По аналогии с этиленом пропен $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$ называют пропиленом, а бутен-1 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ – бутиленом. Непредельный радикал, образованный из этена, называется *винил* ($\text{CH}_2=\text{CH}-$).

Алкины содержат тройные связи. Простейший алкин – этин (ацетилен). Газ ацетилен используется для получения высокотемпературного пламени, необходимого при сварке металла.

Характерные реакции непредельных углеводородов представляют собой главным образом реакции присоединения по кратным (двойным и тройным) связям. Наличие кратной связи в молекуле органического соединения является важной предпосылкой для возможности образования из него полимерной молекулы в реакциях полимеризации.

Ароматические углеводороды (арены) содержат бензольное кольцо. Первый член гомологического ряда аренов – бензол C_6H_6 . Бензолу соответствует ароматический радикал – *фенил* (C_6H_5-), обозначается Ph. К числу важных ароматических производных относится винилбензол $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}_2$ (стирол – тривиальная номенклатура), из которого получают широко используемый в упаковочном производстве полистирол.

Обозначение Ar– используется для обозначения замещенного ароматического радикала.

2.3. Галогенпроизводные углеводородов. Галогенпроизводные углеводородов – это углеводороды, в которых один или несколько атомов водорода замещены галогеном (F, Cl, Br, I).

В названии соединения галоген указывают в приставке к наименованию родоначального углеводорода с префиксами ди-, три-, тетра-, пента- и т. д., в зависимости от числа атомов галогена в молекуле. Метан, в котором все атомы водорода замещены атомами хлора, называют тетрахлорметан CCl_4 . Положение галогена указывается номером углеродного атома, несущего галоген. Например: $\text{ClCH}_2-\text{CH}_2\text{Cl}$ называется 1, 2-дихлорэтан. Для простых галогенпроизводных широко употребляются названия, построенные по названию радикала углеводорода, соединенного с галогеном: $\text{CH}_3-\text{CH}_2\text{Cl}$ хлористый этил (этилхлорид), $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Cl}$ хлористый винил (винилхлорид). Мономер для получения политетрафторэтилена называют по рациональной номенклатуре тетрафторэтилен $\text{F}_2\text{C}=\text{CF}_2$, по номен-

клатуре IUPAC его следует называть 1,1,2,2-тетрафторэтен. Употребляются также тривиальные названия: CCl_4 – четыреххлористый углерод, $CHCl_3$ – хлороформ.

2.4. Органические соединения с кислородсодержащими функциональными группами: спирты и фенолы, простые эфиры, пероксиды, эпоксисоединения. *Функциональная группа* – наиболее реакционноспособная часть молекулы, в которую входят так называемые гетероатомы – атомы кислорода, азота, серы, галогенов. В зависимости от содержащейся в соединении функциональной группы органические соединения разделяют на классы.

Спирты – органические соединения, содержащие гидроксильную функциональную группу $-OH$. В зависимости от количества гидроксильных групп в молекуле спирты подразделяют на одноатомные (одна $-OH$ группа), двухатомные (две $-OH$ группы), трехатомные (три $-OH$ группы) и т. д.

Пределные одноатомные спирты (алканола) имеют общую формулу $C_nH_{2n+1}OH$. Это монофункциональные соединения, не способные к реакциям полимеризации. По систематической номенклатуре алканола называют прибавляя к названию соответствующего родоначального углеводорода окончание *-ол*, указывая цифрой номер углеродного атома, при котором находится функциональная группа. Например: $CH_3-CH(OH)-CH_3$ – пропанол-2. Простейший спирт – метанол – относится к ядам, в небольших дозах приводит к слепоте и даже летальному исходу.

Двухатомные и трехатомные спирты (диолы и триолы) относятся к бифункциональным и трифункциональным соединениям, способным к образованию полимерных молекул в реакциях поликонденсации¹. Простейший двухатомный спирт – этиленгликоль $HO-CH_2-CH_2-OH$, имеет систематическое название этандиол-1,2. Простейший трехатомный спирт – глицерин $HO-CH_2-CH(OH)-CH_2-OH$ – имеет систематическое название пропантриол-1,2,3.

Функциональную гидроксильную группу содержат также такие высокомолекулярные соединения, как поливиниловый спирт $[-CH_2-CH(OH)-]_n$ и целлюлоза.

¹ Реакцией поликонденсации называется реакция образования полимера, сопровождающаяся выделением низкомолекулярных соединений (H_2O и др.).

Фенолы – класс соединений, у которых гидроксильная группа связана непосредственно с ароматическим кольцом. Общая формула фенолов $Ar-OH$.

Простые эфиры – это органические соединения с общей формулой $R-O-R'$, где R и R' – одинаковые или разные алкильные или арильные группы. Эфиры с одинаковыми группами называются симметричными, а с разными – несимметричными. Называют простые эфиры – прибавляя слово «эфир» к названиям радикалов, связанных с кислородом. Если радикалы разные, их перечисляют в алфавитном порядке.

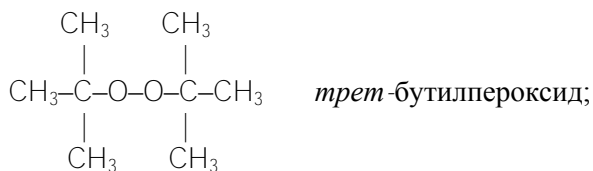
$C_2H_5-O-C_2H_5$ – этиловый эфир (тривиальное название: диэтиловый эфир);

$CH_3-O-C_2H_5$ – метилэтиловый эфир.

В систематической номенклатуре простой эфир рассматривают как соответствующий углеводород, в котором атом водорода замещен на алкоксильную группу с указанием ее положения.

CH_3-O-CH_3 – метоксиметан, $CH_3-O-C_2H_5$ – метоксиэтан.

Гидропероксиды $R-OOH$ и *пероксиды* $R-OO-R'$ удобно называть по радикально-функциональной номенклатуре. Вначале называют радикалы R и R' , затем добавляют окончание – *гидропероксид* или соответственно – *пероксид*.


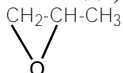


CH_3CH_2-OOH – этилгидропероксид.

Углеводородные группы пероксидов называют в алфавитном порядке. Например: $C_6H_5-O-O-C_2H_5$ – фенилэтилпероксид.

Пероксиды и гидропероксиды используются в качестве инициаторов¹ в реакциях свободнорадикальной полимеризации.

¹ Инициаторы представляют собой термически неустойчивые соединения, распадающиеся с образованием свободных радикалов, которые начинают (инициируют) рост полимерных цепей.

Эпоксиды (оксираны) – трехчленные гетероциклические соединения, содержащие один атом кислорода в цикле; представляют интерес как мономеры для получения эпоксидных смол, поскольку обладают высокой реакционной способностью в реакциях раскрытия трехчленного цикла под действием различных нуклеофильных реагентов¹. Так, эпоксидэтан (оксид этилена)  служит мономером для получения полиэтиленгликоля (полиэтиленоксида) $[-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-]_n$, а из эпоксипропана (оксида пропилена)  получают полипропиленгликоль² $[-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O}-]_n$.

Вопросы к теме 2 «Углеводороды. Кислородсодержащие органические соединения: спирты, фенолы, простые эфиры, пероксиды, эпоксисоединения. Классификация и номенклатура»

2.1. Чем отличаются изображения полной и сокращенной структурных формул? Напишите полные и сокращенные структурные формулы этана и двух ближайших к нему гомологов. Какие соединения называются гомологами?

2.2. Алканы – это соединения (выберите правильный ответ, приведите определения и примеры для всех названных групп органических соединений):

- ациклические;
- карбоциклические насыщенные;
- карбоциклические ароматические;
- гетероциклические.

Напишите полные структурные формулы следующих соединений: 2-метилпентан, 1,1,2,2-тетрафторэтан, 2,2,3-триметилгексан, 1,2-диодэтан, циклогексан.

2.3. Дайте определения первичного, вторичного, третичного и четвертичного атома углерода. Напишите сокращенную структурную и скелетную формулы 2-метилпропана. В этом соединении первичные атомы углерода обозначьте римской цифрой I.

¹ Нуклеофильные реагенты – это анионы или нейтральные молекулы, в реакциях атакующие положительно заряженные атомы углерода органического вещества.

² Полипропиленгликоль – высоковязкая жидкость, применяющаяся при получении полиуретановых полимеров.

2.4. Дайте определения следующим понятиям: углеводородный радикал, свободный радикал. Как формально можно образовать углеводородный радикал? Приведите примеры первичного, вторичного и третичного углеводородных радикалов. Напишите полную структурную формулу углеводородного радикала «винил». Напишите сокращенную структурную и скелетную формулы 3-этилгептана.

2.5. Какие общее название и обозначение имеют первичные углеводородные радикалы?

К какому типу радикалов относится радикал изопропил? (выберите правильный ответ):

- а) первичный;
- б) вторичный;
- в) третичный.

Укажите различие углеводородного и свободного радикалов. Напишите сокращенную структурную и скелетную формулы 3-изопропилотана.

2.6. Напишите полные структурные формулы следующих соединений: метилциклопентан, н-бутан, изобутан, 2,2-диметил-3-этилоктан, 3-бром-2,2-диметилпентан. Римскими цифрами укажите первичные, вторичные и третичные атомы углерода у н-бутана и изобутана.

2.7. Напишите полные структурные формулы следующих соединений: 2-иод-3-метилбутан, 2,3-диметилгептан, 1,2-дибромэтан, циклопентан, 1-бром-2-хлоргексан.

2.8. Напишите полные структурные формулы следующих соединений: этилен (этен), бензол, циклогексан. Напишите скелетное изображение метилбензола (толуол) и сокращенную структурную формулу 2-метилбутадиена-1,3 (изопрен). Почему 2-метилбутадиен-1,3 нельзя назвать 3-метилбутадиеном 1,3?

2.9. Напишите полные структурные формулы следующих соединений: 1-хлорбутан (бутилхлорид), дихлорметан (метиленхлорид), винилбензол, бутадиен-1,3.

2.10. Напишите полные структурные формулы следующих соединений: ацетилен (этин), этан, 1,1,2,2-тетрахлорэтан, 1,2-дихлорэтан.

2.11. Какие особенности строения органических соединений отражает сокращенная структурная формула, пространственная формула и скелетная формула? Напишите сокращенные структурные и скелетные формулы бутена-1 и двух ближайших к нему гомологов.

2.12. Мономером для получения полистирола является (выберите правильный ответ):

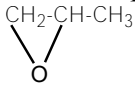
а) $\text{CH}_2=\text{CH}_2$; б) $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}_2$; в) CH_3-CH_3 ; г) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$.

Напишите схему полимеризации стирола. В написанной схеме укажите коэффициент, структурное звено полимера, мономер, степень полимеризации. Что называется мономером, структурным звеном, степенью полимеризации?

2.13. Напишите полные структурные формулы следующих соединений: фенол, стирол (винилбензол), трифенилметан, четыреххлористый углерод (тетрахлорметан).

2.14. Напишите структурные и молекулярные формулы бутилгидропероксида, метилэтилпероксида, фенилгидропероксида и циклопентадиена.

2.15. Чем отличаются изображения полной и пространственной структурных формул? Напишите полные и сокращенные структурные формулы пропана и двух ближайших к нему гомологов. Какие соединения называются гомологами?

2.16. Легко полимеризующаяся молекула эпоксипропана (оксида пропилена)  относится к соединениям (выберите правильный ответ, дайте определения и приведите примеры для всех предложенных вариантов ответа):

- а) ациклическим;
- б) карбоциклическим насыщенным;
- в) карбоциклическим ароматическим;
- г) гетероциклическим.

Напишите полную структурную формулу эпоксипропана (оксида пропилена) и приведите схему реакции получения из него полипропиленгликоля.

2.17. Полиэтиленгликоли – воскообразные вещества, используемые в фармацевтических препаратах и косметических изделиях, получают из оксида этилена. Напишите схему реакции образования полиэтиленгликоля.

2.18. Фрагмент некоторого полимера, состоящий из пяти структурных звеньев выглядит следующим образом:



Напишите формулу его структурного звена. Приведите название этого полимера.

Если длину макромолекулы этого полимера сократить до трех структурных звеньев, к какому классу веществ принадлежало бы это соединение? Выберите правильный ответ, дайте определение и приведите примеры для каждого из указанных классов соединений:

- а) алканы;
- б) алкены;
- в) алкины;
- г) арены.

Тема 3

КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ: АЛЬДЕГИДЫ, КЕТОНЫ, КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ, СЛОЖНЫЕ ЭФИРЫ. АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ. УГЛЕВОДЫ. КЛАССИФИКАЦИЯ И НОМЕНКЛАТУРА

3.1. Органические соединения с кислородсодержащими функциональными группами: альдегиды, кетоны, карбоновые кислоты, сложные эфиры.

3.2. Органические соединения с азотсодержащими функциональными группами.

3.3. Углеводы, их классификация. Полисахарид – целлюлоза.

3.1. **Органические соединения с кислородсодержащими функциональными группами: альдегиды, кетоны, карбоновые кислоты, сложные эфиры.** *Карбонильные соединения* – это органические соединения, содержащие в своем составе карбонильную (оксо-) группу >C=O . В *альдегидах* с карбонильной группой связаны углеводородный радикал и атом водорода (в простейшем случае – два атома водорода). В *кетонах* карбонильный углерод¹ связан с двумя углеводородными радикалами. Простейший альдегид – это формальдегид (H–CHO), простейший кетон – ацетон (CH₃–COCH₃).

¹ Карбонильный углерод – это углерод, связанный двойной связью с углеродом, $\text{>C}^+=\text{O}$ (обозначен звездочкой).

Карбоновые кислоты содержат одну или несколько карбоксильных функциональных групп $-\text{COOH}$, связанных с алифатическим или ароматическим углеводородным радикалом (алифатические или ароматические карбоновые кислоты соответственно).

Простейшая алифатическая карбоновая кислота, содержащая только один атом углерода, – это муравьиная или метановая кислота HCOOH . Она является первым членом гомологического ряда насыщенных карбоновых кислот. Следующие члены этого ряда носят названия¹: уксусная (этановая) кислота CH_3-COOH , пропионовая (пропановая) $\text{C}_2\text{H}_5-\text{COOH}$, масляная (бутановая) $\text{C}_3\text{H}_7-\text{COOH}$, валиериановая (пентановая) $\text{C}_4\text{H}_9-\text{COOH}$, капроновая (гексановая) $\text{C}_5\text{H}_{11}-\text{COOH}$.

Среди ненасыщенных кислот большое промышленное значение имеют кислоты с сопряженными карбонильной и этиленовой двойными связями, т. е. α -, β ненасыщенные кислоты². Простейшие и важнейшие кислоты с сопряженными связями: акриловая кислота $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$ и ее гомологи – α -метилакриловая, или метакриловая $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOH}$, и β -метилакриловая, или кротоновая $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$.

Простейшая ароматическая карбоновая кислота – это бензойная кислота $\text{C}_6\text{H}_5-\text{COOH}$.

Число карбоксильных групп в молекуле определяет основность кислоты. Кислоты могут быть одноосновные, двухосновные, многоосновные. Простейшая двухосновная карбоновая кислота – это щавелевая (этандиовая) кислота $\text{HOOC}-\text{COOH}$.

Для образования полимерной макромолекулы в реакции поликонденсации исходные низкомолекулярные вещества должны иметь в своем составе не менее двух функциональных групп. Этому условию отвечают двухосновные карбоновые кислоты – бифункциональные соединения, многие из которых используются в реакциях поликонденсации. В частности, бифункциональная терефталевая

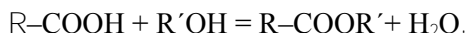
¹ Первым указано тривиальное название кислоты, вслед за ним в скобках – международное название по номенклатуре IUPAC.

² Углеродную цепь карбоновых кислот нумеруют арабскими цифрами, начиная с атома углерода карбоксильной группы, например ${}^3\text{CH}_2={}_2\text{CH}-{}_1\text{COOH}$, либо греческими буквами без включения карбоксильного атома углерода в нумерацию, т. е. ${}^\beta\text{CH}_2={}_\alpha\text{CH}-\text{COOH}$.

кислота используется в реакции образования полиэтилентерефталата (ПЭТ).

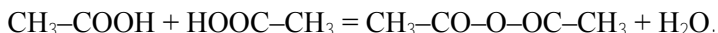
Карбоновые кислоты образуют разнообразные производные: сложные эфиры, ангидриды, амиды, нитрилы, галогенангидриды и др.

Сложные эфиры образуются при взаимодействии карбоновых кислот со спиртами в присутствии сильных минеральных кислот (H_2SO_4 , HCl и др.).¹ Реакция носит название *реакции этерификации*:



Относящийся к классу сложных эфиров метиловый эфир акриловой кислоты $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOCH}_3$ (метилакрилат) и метиловый эфир метакриловой кислоты (метилметакрилат) $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOCH}_3$ используются в качестве мономеров для получения бесцветных и прозрачных полимеров – полиметилакрилата и полиметилметакрилата соответственно.

Ангидриды кислот можно получить из самих карбоновых кислот, действуя на них сильным водоотнимающим средством. При этом от двух молекул кислоты отщепляется одна молекула воды:



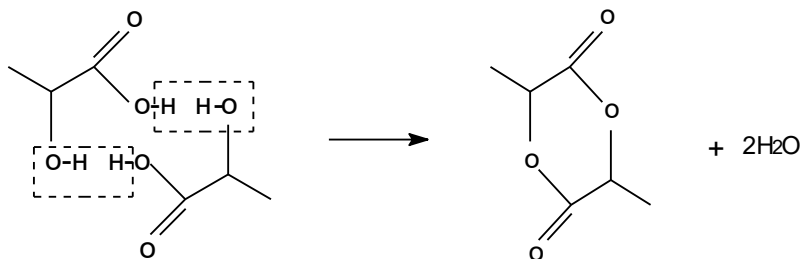
Простейшим ангидридом является уксусный ангидрид $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{O}-\text{OC}-\text{CH}_3$, так как ангидрида муравьиной кислоты не существует. Уксусный ангидрид – жидкость с резким раздражающим запахом. Он широко используется при обработке целлюлозы с целью получения ацетатного волокна.

Как было показано выше, при образовании ангидридов кислот между собой взаимодействуют две карбоксильные функциональные группы, принадлежащие двум разным молекулам кислоты. При образовании сложных эфиров между собой реагируют карбоксильная и гидроксильная функциональные группы, также принадлежащие разным молекулам. Однако в случае благоприятного пространственного положения карбоксильная и гидроксильная функцио-

¹ Сложными эфирами называются продукты взаимодействия со спиртами не только карбоновых, но и других кислот, в том числе минеральных. Например, нитроглицерин – продукт взаимодействия трехатомного спирта глицерина с азотной кислотой – относится к сложным эфирам.

нальные группы могут реагировать между собой с выделением воды, находясь в составе одной молекулы.

Так, α -гидроксикислоты при нагревании отщепляют воду с образованием лактидов, т. е. циклических сложных эфиров, построенных из двух молекул кислоты. Лактид является мономером для получения биоразлагаемого упаковочного термопластика:



Две молекулы α -гидроксипропановой (молочной) кислоты

лактид

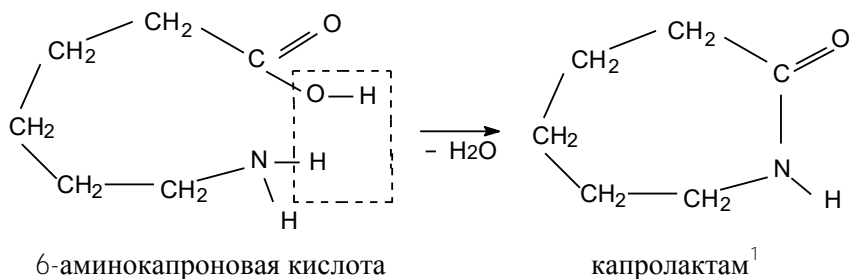
Гидроксильные ($-\text{OH}$), карбонильные (>C=O), карбоксильные ($-\text{COOH}$) группы являются активными функциональными группами в реакциях образования полимеров.

3.2. Органические соединения с азотсодержащими гидроксильными группами. *Амины* – органические производные аммиака, у которого один, два или три атома водорода замещены на алкильный или арильный радикалы. Их подразделяют на первичные, вторичные и третичные (см. приложение 1, табл. П1.1). У первичных аминов только один атом водорода замещен радикалом, у вторичных замещены два атома водорода, а у третичных – три. По рациональной номенклатуре амины называют перечисляя по алфавиту углеводородные радикалы, связанные с азотом, с добавлением окончания *-амин*. Например: $\text{C}_6\text{H}_5-\text{NH}_2$ называется фениламин (анилин – по тривиальной номенклатуре), $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ – диметиламин, $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ – триэтиламин. Фениламин относится к первичным аминам, диметиламин – к вторичным, триметиламин – к третичным. В названиях аминов, молекулы которых содержат две аминогруппы, перед окончанием *-амин* добавляется частица *-ди*. Так, бифункциональный амин, являющийся мономером в производстве полиамида (торговые

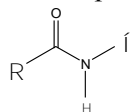
названия: капрон, нейлон), по рациональной номенклатуре называется гексаметилендиамин $H_2N-(CH_2)_6-NH_2$.

Первичные амины удобнее называть по систематической номенклатуре, как производные углеводов. Аминогруппа ($-NH_2$) в этом случае рассматривается в качестве заместителя в углеводороде. Она обозначается приставкой *амино-* перед названием соответствующего углеводорода с указанием цифрой положения аминогруппы. Например $CH_3CH(NH_2)CH_3$ называется 2-аминопропан.

Аминокислоты – бифункциональные соединения, содержащие две функциональные группы: $-NH_2$ и $-COOH$. Аминогруппы и карбоксильные группы разных молекул аминокислот могут реагировать между собой образуя полимерную молекулу. Эти функциональные группы могут также реагировать между собой, находясь в составе одной молекулы аминокислоты с образованием циклического соединения и выделением воды:



*Амиды*² можно рассматривать как продукты замещения гидроксильной группы карбоновых кислот аминогруппой



Названия амидов производятся из систематического названия карбоновой кислоты заменой окончания *-овая кислота* на *-амид*. Например, амид уксусной (этановой) кислоты называется ацетамид

¹ Капролактam – мономер, использующийся в реакции получения полиамида нейлона-6.

² Амиды кислот можно получить при действии аммиака на ангидриды или сложные эфиры карбоновых кислот.

(эта-намид) $\text{CH}_3 - \text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ // \\ \backslash \\ \text{NH}_2 \end{array}$. Амиды, у которых один или оба атома

водорода аминогруппы замещены алкильными или арильными радикалами, называют *N*-замещенными амидами. *N*-фенилацетамид (ацета-нид – тривиальная номенклатура) – это производное ацетамида, у которого один водород аминогруппы замещен фенильным

радикалом $\text{CH}_3 - \text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ // \\ \backslash \\ \text{N} - \text{H} \\ \quad \quad \quad \backslash \\ \quad \quad \quad \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$. Полимеры, относящиеся к группе

полиамидов, содержат амидную группировку атомов $-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ // \\ \backslash \\ \text{N} - \text{H} \end{array}$

Нитрилы – это соединения с функциональной группой $-\text{C}\equiv\text{N}$. Их можно рассматривать как производные кислот (продукты дегидратации¹ соответствующих амидов). Так, $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{N}$, как производное уксусной кислоты, называют ацетонитрилом. Применяется в качестве растворителя, а также как исходный продукт для синтеза многих органических соединений. Соединение $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{N}$ является производным непредельной акриловой кислоты и называется акрилонитрил. Оно применяется для получения синтетического волокна, а также как мономер во многих реакциях сополимеризации, в частности, для получения бутадиен-нитрильного синтетического каучука.

Названия нитрилов $\text{R}-\text{C}\equiv\text{N}$ по международной номенклатуре образуются из наименований соответствующих углеводородов с добавлением слова *-нитрил* в качестве окончания. Причем углерод, непосредственно связанный тройной связью с атомом азота, входит в нумерацию углеводородной цепочки под номером 1. Например $\text{C}_2\text{H}_5-\text{C}\equiv\text{N}$ называют пропаннитрил.

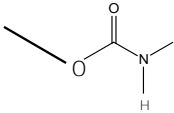
Нитросоединения – производные углеводородов, в которых один или несколько атомов водорода замещены на нитрогруппы $-\text{NO}_2$. Нитросоединения называют по систематической номенклатуре добавлением приставки *нитро-* к названию соответствующего углеводорода. Например $\text{C}_6\text{H}_5-\text{NO}_2$ называется нитробензол.

Азосоединениями называются органические соединения, содержащие азогруппу $-\text{N}=\text{N}-$, связанную с двумя радикалами (ароматическими или алифатическими). Молекулы азокрасителей построены

¹ Дегидратация – отнятие молекулы воды.

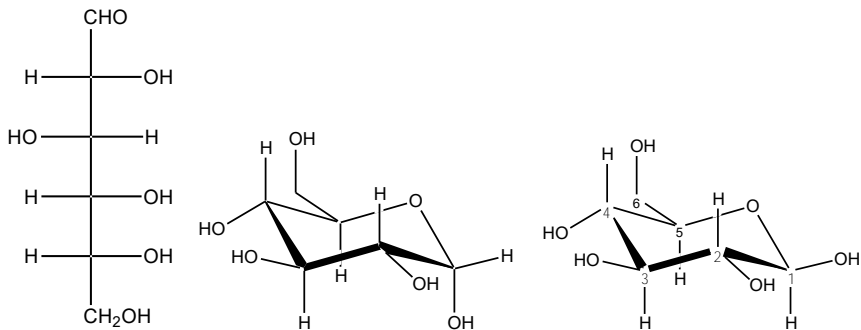
на основании простейшего ароматического азосоединения, называемого азобензолом, $C_6H_5-N=N-C_6H_5$.

Изоцианаты. Нитрилом угольной кислоты является нестойкая циановая кислота $HO-C\equiv N$. Кислота, изомерная циановой, называется изоциановой $H-N=C=O$. Изоциановая кислота в свободном виде не существует, однако существуют алкильные производные изоциановой кислоты, ее сложные эфиры, называемые изоцианатами. Например $CH_3-N=C=O$ – метилизоцианат. Важное промышленное значение имеют диизоцианаты $O=C=N-R-N=C=O$, где R – двухвалентный алкильный или арильный радикал. Реакцией между диизоцианатами и ди- или триолами получают полиуретаны – линейные полимеры со средней относительной молекулярной массой от 10000 до 40000. Структура полиуретанов напоминает структуру полиамидов. Повторяющаяся в макромолекулах полиуретана уретановая

связка атомов  по составу отличается от амидной связи на атом кислорода.

3.3. Углеводы, их классификация. Углеводы относятся к органическим соединениям, содержащим в молекуле одновременно карбонильную группу и несколько спиртовых групп. Их принято подразделять на моносахариды, дисахариды и полисахариды.

Моносахариды содержат от трех до шести атомов углерода, не подвергаются гидролизу с образованием более простых соединений, могут существовать как в открытой цепной форме (рис. 3.1, а), так и в циклических (полуацетальных) формах (рис. 3.1, б, в), которые не содержат свободной карбонильной группы.



a

б

в

Рис. 3.1. Моносахариды:

a – цепная форма D-глюкозы (проекционная формула Фишера);

б – циклическая пиранозная форма α-D-глюкозы (проекция Хеурса);

в – циклическая пиранозная форма β-D-глюкозы (проекция Хеурса)

Дисахариды образуются конденсацией двух моносахаридов с отщеплением молекулы воды. Часто их называют сахарами.

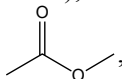
Полисахариды можно рассматривать как полимеры моносахаридов. Двумя более распространенными полисахаридами являются целлюлоза и крахмал. Целлюлоза представляет собой полимер, состоящий из остатков β-D-глюкозы, которые связаны между собой 1,4-связями. Молекулы крахмала построены из остатков α-D-глюкозы.

Вопросы к теме 3 «Кислородсодержащие органические соединения: альдегиды, кетоны, карбоновые кислоты, сложные эфиры.

Азотсодержащие органические соединения. Углеводы.

Классификация и номенклатура»

3.1. Напишите полную структурную формулу фталевой кислоты (систематическое название фталевой кислоты – 1,2-бензолдикарбоновая кислота), а также пользуясь скелетным изображением метилацетата



, напишите его полную и сокращенную структурную формулу.

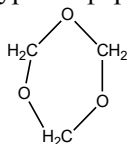
3.2. Полиметилметакрилат – один из самых распространенных видов органического стекла – получают из метилметакрилата (метилового эфира метакриловой кислоты) $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOCH}_3$. Напишите уравнение реакции получения метилметакрилата из соответствующей кислоты и спирта. Какое название носит эта реакция? К какому классу соединений относится продукт реакции?

3.3. Молекулярная формула непредельной акриловой кислоты, служащей исходным веществом в производстве водорастворимых акриловых полимеров, $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2$. Напишите ее сокращенную и полную структурные формулы. Назовите функциональную группу, определяющую кислотные свойства молекулы.

3.4. Напишите схему реакции полимеризации метилового эфира акриловой кислоты (метилакрилата). Укажите степень полимеризации и структурное звено в реакции полимеризации.

3.5. Метакриловой кислотой называется 2-метилпропен-2-овая кислота. Напишите формулу метакриловой кислоты, а также формулу метилового эфира метакриловой кислоты и схему реакции его полимеризации.

3.6. Молекулу гексановой кислоты изобразите в виде полной и сокращенной структурных формул, а также в скелетном изображении.



3.7. Триоксан относится к соединениям (выберите

правильный ответ, дайте определения всем предложенным вариантам ответа и приведите примеры):

- а) ациклическим;
- б) карбоциклическим насыщенным;
- в) карбоциклическим ароматическим;
- г) гетероциклическим.

Кристаллический волокнообразный полиформальдегид может быть получен катионной полимеризацией триоксана. Изобразите схему реакции полимеризации.

3.8. Терефталевая кислота — один из мономеров

для получения синтетического волокна лавсана — относится к соединениям (выберите правильный ответ, дайте определения всем предложенным вариантам ответа и приведите примеры):

- а) ациклическим;
- б) карбоциклическим насыщенным;
- в) карбоциклическим ароматическим;
- г) гетероциклическим.

Напишите полную структурную формулу терефталевой кислоты. Как называются кислородсодержащие функциональные группы, присутствующие в молекуле терефталевой кислоты?

3.9. Напишите структурную формулу 6-аминогексановой кислоты (атомы углерода пронумеруйте в ней цифрами и греческими буквами). Приведите тривиальное название этой кислоты. Напишите уравнение реакции образования капролактама и укажите амидную группировку атомов в составе молекулы капролактама. Назо-

вите полимер, получаемый в промышленности из капролактама. К какой группе полимеров он относится и где используется?

3.10. Дайте определения первичных, вторичных и третичных аминов. Напишите сокращенные структурные формулы нитроэтана, анилина, метилэтиламина, ацетонитрила, N-фенилпропаноамида, пропиламина. Какие из этих соединений относятся к первичным аминам.

3.11. По данным количественного анализа, органическое соединение содержит: углерода 78,6 %, водорода 8,4 %, азота 12,92 %. Определите его молекулярную формулу, учитывая, что относительная молекулярная масса $M_r = 107$. Напишите сокращенную структурную формулу этого вещества, принимая во внимание, что вещество является ароматическим соединением, содержащим аминогруппу.

Т е м а 4

ПРИРОДНЫЕ ИСТОЧНИКИ УГЛЕВОДОРОДОВ – СЫРЬЯ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ПОЛИМЕРОВ

4.1. Нефть и ее переработка. Пиролиз, крекинг, риформинг. Получение непредельных мономеров путем крекинга. Полимерные материалы, получаемые из продуктов нефтепереработки.

4.2. Использование продуктов переработки нефти. Бензин, октановое число бензина.

4.3. Продукты коксохимического производства. Их применение.

Источником углеводородного сырья для химической промышленности и энергетики являются природные запасы газа, нефти, каменного угля, торфа, сланцев и т. д.

4.1. **Нефть и ее переработка.** Сырая нефть состоит из смеси примерно 150 соединений, среди которых выделяют следующие основные группы углеводородов: парафиновые, нафтеновые и ароматические. Парафиновая фракция нефти содержит разветвленные или неразветвленные алканы. Нафтеновая фракция содержит пяти- и шестичленные циклоалканы и их гомологи. Ароматическая фракция содержит бензол и его гомологи. Хотя некоторые месторождения нефти содержат до 60 % ароматических углеводородов, фракция ароматических углеводородов обычно меньше, чем две другие. Со-

став нефти, например, одного из Бакинских месторождений следующий: 18,72 % ароматических, 41,83 % нафтеновых и 39,45 % парафиновых углеводородов. Нежелательной примесью является сера и ее соединения, присутствие которых приводит к коррозии труб и аппаратуры для переработки нефти. Содержание серы в нефти в зависимости от месторождения изменяется от долей процента до 5 %, а в угле – от 0,3 до 6 %. Перед тем как нефть отправить на первичную переработку, ее освобождают от примесей серы и растворенных в нефти газов.

Схема переработки нефти, а также число и состав получаемых фракций зависят от состава того или иного месторождения нефти, а также от требований, предъявляемых к составу и качеству получаемых из нефти фракций.

Прямая фракционная перегонка нефти является первичным (основным) процессом переработки. В основе *фракционной перегонки* смесей лежит различие в их температурах кипения. Этот метод переработки можно отнести к физическому, поскольку при этом практически не происходит разложения углеводородов. Каждая фракция, полученная в результате перегонки, представляет собой смесь углеводородов, кипящих в определенном интервале температур. Обычно получают следующие фракции:

а) *бензиновая фракция* (смесь углеводородов с числом атомов углерода от C_5 до C_{12}) образуется при нагревании нефти примерно до 200 °С. Ее можно перегнать на более мелкие фракции, включающие *газолин* или *петролейный эфир*, температура кипения 40–70 °С; *бензин*, температура кипения 70–120 °С; *лигроин*, температура кипения 120–180 °С;

б) *керосиновая фракция* (смесь углеводородов с числом атомов углерода от C_{10} до C_{16}) образуется при нагревании до 300 °С. Основная часть керосиновой фракции используется как топливо для реактивных двигателей. Легкая фракция керосина *уайт-спирит* отгоняется в пределах от 165 до 200 °С и применяется в качестве растворителя. Фракция *газойль* известна также под названием *дизельное топливо*. Эта фракция отгоняется при 230–300 °С и используется главным образом как горючее для дизельных двигателей;

в) *мазут* – смесь углеводородов с числом атомов углерода от C_{16} до C_{50} . Большая часть мазута используется в качестве жидкого топ-

лива для нагревания котлов и получения пара на промышленных предприятиях. Некоторую часть мазута подвергают разделению на фракции в вакууме (во избежание осмоления при высокой температуре) или при перегонке с водяным паром. При этом из него получают *соляровые* (газойль $C_{12} - C_{20}$) и *смазочные масла* ($C_{20} - C_{50}$). Остаток после отгонки смазочных масел, так называемый *гудрон* (*нефтяной пек*), используется для мощения дорог. Из гудрона вырабатывается *битум*, используемый в строительстве¹. Из последнего нефтяного погона получают *вазелин* – смесь твердых и жидких углеводородов. Из некоторых сортов нефти выделяют *парафин* – смесь твердых предельных углеводородов.

Для увеличения выхода бензина некоторые высококипящие фракции прямой перегонки и мазут подвергают вторичной переработке, протекающей с частичным разложением (деструкцией) углеводородов. Процесс расщепления углеводородов при высокой температуре в отсутствие катализатора называют *термическим крекингом* (от англ. to crack – расщеплять). *Каталитический крекинг* – процесс расщепления углеводородов с участием катализаторов.

Обычно термический крекинг проводится при температуре 450–600 °С. Это свободнорадикальный процесс, проходящий с гомолитическим² разрывом углеродной цепи. При этом получают смесь насыщенных и ненасыщенных углеводородов. Особенно большое значение термический крекинг имеет для получения ненасыщенных углеводородов, например этилена или пропилена – исходного сырья для получения полимерных продуктов:

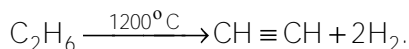
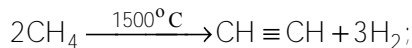


Термический крекинг, происходящий при более высоких температурах (700–800 °С), часто называют *пиролизом*. Он связан с более глубокими изменениями в молекуле углеводорода, протекающими

¹ Битум в частности используется для изготовления рулонных кровельных материалов, которые представляют собой не поддающуюся гниению синтетическую или стекловолоконистую (стеклоткань, стеклохолст) основу, на которую с двух сторон нанесено битумное или битумно-полимерное вяжущее.

² Гомолитический разрыв – это симметричный разрыв углерод-углеродной связи, в результате которого каждая из образующихся частиц получает по одному электрону связи, т. е. образуются свободные радикалы.

вплоть до образования элементарного углерода. При еще более высокой температуре в печах специальной конструкции из метана (основной компонент природного газа), его ближайших гомологов или из углеводородов нефти получают ацетилен и его гомологи:



Ацетилен является исходным сырьем для получения многих полимерных материалов: поливинилхлорида, полиакрилонитрила, поливинилацетата, а также изопрена (2-метилбутадиена-1,3), являющегося мономером в реакции для получения изопренового каучука.

Каталитический крекинг проводят при более низкой температуре (450–520 °С) в присутствии катализаторов (алюмосиликатов или хлорида алюминия). Механизм каталитического крекинга ионный, процесс более экономичный, чем термический крекинг. Подбором необходимых условий реакции (катализатор, температура и давление) можно направить процесс в сторону образования разветвленных, циклических и ароматических углеводородов, что позволяет получать бензин с более высоким октановым числом. Процесс превращения низкокачественных бензиновых фракций в высококачественные, происходящий с участием катализатора, называется *риформингом*.

4.2. Бензин, октановое число бензина. Моторное топливо должно обладать максимальной устойчивостью к детонации. *Детонация* в двигателях внутреннего сгорания связана с преждевременным воспламенением горючей смеси. Это вызывает снижение мощности мотора и его преждевременный износ.

Наиболее легко детонируют углеводороды нормального строения, например н-гептан, стойкость к детонации которого принята за нуль. Наименее легко детонируют разветвленные углеводороды, например, изооктан (2,2,4-триметилпентан). Его стойкость к детонации принята за 100. Детонирующую стойкость бензинов обычно оценивают с помощью *октанового числа*. Так, если октановое число бензина равно 72, то это означает, что по отношению к детонации он ведет себя так же, как смесь 72 % изооктана и 28 % н-гептана.

В течение многих лет в качестве антидетонирующей добавки к бензину, снижающей скорость его сгорания в цилиндре двигателя внутреннего сгорания и обеспечивающей более равномерное давление на поршень, использовался тетраэтилсвинец $Pb(C_2H_5)_4$. Бензин с добавкой тетраэтилсвинца называется *этилированный бензин*. При использовании этого бензина в атмосферу попадает большое количество свинца, распространяющегося в атмосфере воздушными потоками на значительные площади. Существуют более эффективные *антидетонаторы*, чем тетраэтилсвинец, которые не ядовиты и не загрязняют воздух. Одним из них является марганецорганическое соединение $C_5H_5Mn(CO)_3$. Применение таких антидетонаторов позволяет получать топливо с октановым числом до 135.

4.3. Продукты коксохимического производства. При сухой перегонке каменного угля (при 1000–1200 °С) образуется несколько продуктов: коксовый газ, кокс, аммиачная вода и каменноугольная смола (деготь).

Коксовый газ – смесь газообразных продуктов, при пропускании которых через систему поглотителей можно выделить смолу, аммиак и пары легкого масла. Это масло содержит около 60 % бензола, толуол и другие углеводороды. В настоящее время до 90 % всего получаемого бензола выделяют из легкого масла (остальное – из каменноугольной смолы при ее фракционировании). Кокс – твердая пористая масса. Он используется как восстановитель при получении металлов из руд в металлургической промышленности. Каменноугольная смола присутствует в каменном угле в небольшом количестве (до 3 %), тем не менее подвергается перегонке с целью получения ценных продуктов. При перегонке получают следующие фракции:

а) *легкое масло*, получаемое при нагревании смолы до 170 °С, состоит преимущественно из ароматических углеводородов (бензола, толуола, ксилолов и др.);

б) *среднее масло*, получаемое при нагревании смолы от 170 до 230 °С, содержит фенолы, нафталин и пиридиновые основания;

в) *тяжелое масло*, получаемое при нагревании смолы от 230 до 270 °С. Из этой фракции выделяют крезолы, ксиленолы, нафталин, хинолин;

г) *антраценовое масло*, получаемое при нагревании смолы от 270 до 340 °С – состоит из антрацена, фенантрена и многих других многоядерных углеводородов.

После отгонки из каменноугольной смолы этих фракций остается твердая масса – *пек*. Этот остаток применяется для приготовления лаков (по дереву и металлу) и как пропиточный материал для защиты шпал, деревянных конструкций и подземных сооружений от гниения. Пек используется также в качестве кровельного материала. Всего из каменноугольной смолы можно выделить до 120 различных химических продуктов, например фенол, нафталин, антрацен, пиридин, тиофен и др.

Вопросы к теме 4 «Природные источники углеводородов – сырья для производства полимеров»

4.1. а) Как называется процесс расщепления углеводородов на алканы и алкены с более короткой длиной цепи, применяющийся при переработке нефти?

б) Смесь изооктана (2,2,4-триметилпентан) и н-гептана с октановым числом 10 можно рассматривать как 10 %-й раствор изооктана в н-гептане. Рассчитайте молярную концентрацию изооктана в н-гептане, если плотность раствора $\rho = 0,68 \text{ г/см}^3$.

4.2. а) Что такое октановое число? Какое свойство бензина характеризуется октановым числом? С каким процессом связана детонация в двигателях внутреннего сгорания и к каким последствиям она приводит?

б) Рассматривая смесь изооктана (2,2,4-триметилпентана) и н-гептана как раствор с октановым числом 90, рассчитайте молярную концентрацию н-гептана в изооктане. Плотность раствора $0,69 \text{ г/см}^3$.

4.3. а) Как называется процесс первичного разделения нефти на отдельные полезные фракции? Это процесс физический или химический? Чем отличаются физические и химические процессы?

б) Какой объем углекислого газа (при н.у.) образуется при полном сгорании 5 л бензина? Его состав считать соответствующим формуле октана C_8H_{18} . Плотность октана принять равной $0,692 \text{ г/см}^3$.

4.4. Тетраэтилсвинец – важнейший антидетонатор для двигателей внутреннего сгорания. По имеющимся данным, в ФРГ в 1969 г. в

двигателях грузовых машин было сожжено около 15 млн тонн этилированного бензина. Рассчитайте массу выброшенного в атмосферу оксида свинца (II), если молярная концентрация антидетонатора в бензине составляет $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л, а плотность бензина равна 750 г/л.

4.5. Одним из способов очистки природного газа от сероводорода является вакуум-карбонатный метод. Он основан на абсорбции сероводорода раствором карбоната натрия или калия (экзотермический процесс):



Из отработанных растворов кислых солей исходные вещества регенерируют, используя свойство обратимости реакции. Как следует изменить давление и температуру в процессе регенерации по сравнению с процессом поглощения сероводорода, чтобы добиться десорбции H_2S , т. е. сдвига равновесия влево?

4.6. Для изучения работы двигателя был приготовлен 1 кг двухкомпонентной смеси изооктана (2,2,4-триметилпентана) и н-гептана. Определите, какой объем каждого компонента необходимо взять для приготовления образцов топлива с октановыми числами: а) 10; б) 20; в) 40; г) 60; д) 80; е) 100. Для расчета воспользуйтесь справочными данными по плотностям жидкостей: $\rho_{\text{изоокт.}} = 0,69 \text{ г/см}^3$, $\rho_{\text{н-гептана}} = 0,68 \text{ г/см}^3$.

4.7. а) Какие виды крекинга вы знаете и чем они отличаются?

б) Энергия активации крекинга пропана составляет 220 кДж/моль. Вычислите отношение скоростей этой реакции при 850 и 750 К ($R = 8,31 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$).

4.8. Назовите основные методы переработки нефти. Какие процессы переработки нефти можно отнести к физическим? Напишите уравнение реакции получения этилена и других возможных углеводородов на примере термического крекинга октадекана ($\text{C}_{18}\text{H}_{38}$). Каковы условия термического крекинга?

4.9. Автомобиль за полный срок службы проходит 200 тыс. км. Одного литра бензина хватает на 15 км. Рассчитайте массу свинца, который будет выброшен в атмосферу в течение всего срока службы автомобиля, если содержание тетраэтилсвинца в 1 л бензина составляет 0,6 г.

4.10. Как известно, высокотемпературное пламя ацетиленокислородных горелок широко используется для сварки и резки метал-

лов. Почему для аналогичных целей не используется пламя метано-кислородной горелки? Используя значения стандартных энтальпий образования веществ (табл. П1.2), рассчитайте, в какой из двух указанных типов горелок и во сколько раз выделится больше теплоты при сгорании одинаковых объемов ацетилена и метана.

4.11. 1) На этикетке растворителя под торговым названием «Нефрас» приведено его описание: деароматизированная фракция каталитического риформинга бензина. Какой процесс переработки бензина называется каталитическим риформингом?

2) Напишите структурные формулы нижеприведенных углеводов и выберите из них те, которые не относятся к ароматическим:

- а) 2,4-диметилпентан;
- б) 3-этилгексан;
- в) толуол;
- г) бензол.

Т е м а 5

ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ. МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

5.1. Структуры Льюиса. Кислоты и основания Льюиса. Кислоты Льюиса – катализаторы реакции полимеризации.

5.2. Типы химической связи в органических соединениях: ковалентная и ионная. Донорно-акцепторные связи. Полярность связи. Дипольные моменты молекул. Полярные и неполярные растворители.

5.3. Межмолекулярные взаимодействия: диполь-дипольные, индукционные и дисперсионные. Водородные связи.

Реакционная способность органического вещества определяется распределением электронной плотности в молекуле, типом связей между атомами, присутствием в молекуле несвязанных электронов.

Преобладающий тип связи в органических соединениях – ковалентная связь. Свойства ковалентной связи выражаются через ее количественные характеристики – энергию, длину¹, полярность, поляризуемость.

¹ Например, длина C–C связи пропана равна 1,154 нм.

Обычная ковалентная связь состоит из обобществленной пары электронов, принадлежащей обоим связываемым атомам и находящейся на связывающей молекулярной орбитали. Электроны, принимающие участие в химической связи, принадлежат внешним атомным уровням. Электроны внешнего уровня называются *валентными*.

5.1. Структуры Льюиса. При написании химических формул часто пользуются формой изображения молекул, предложенной Г. Льюисом. В этой форме записи под символом элемента подразумевается «остов» данного элемента. Остов состоит из ядра и внутренних электронов и остается неизменным при всех обычных химических изменениях. Валентные электроны изображаются точками. Пару электронов иногда изображают черточкой.

Наиболее стабильная электронная конфигурация включает восемь электронов вокруг любого атома в молекуле (за исключением водорода и гелия, у которых наиболее стабильна оболочка из двух электронов). Каждый атом предоставляет свои валентные электроны для образования химических связей, и каждый атом в молекуле окружен восьмью электронами. В образовании завершенной восьмизлектронной оболочки атома принимают участие как собственные валентные электроны, так и электроны соседних атомов, с которыми данный атом образует связи. Углерод в органических соединениях отдает на образование связей все четыре валентных электрона, проявляя валентность, равную четырем, а водород отдает один электрон, его валентность равна единице. В общем случае число валентных электронов равно номеру группы, в которой этот атом находится в Периодической таблице Д.И. Менделеева. В атомах, которые имеют более четырех валентных электронов (в азоте – пять валентных электронов, в кислороде – шесть, в атомах галогенов – семь), не все валентные электроны участвуют в образовании связей. Те из них, которые не участвуют в образовании связей, называются *n*-электронами. Они образуют так называемые неподеленные электронные пары (НЭП), представляющие собой свободные электроны, располагающиеся на несвязывающих орбиталях. Так, азот в органических молекулах обычно имеет одну несвязанную пару электронов, кислород – две, а галогены – три пары. Формулы первичных аминов, простых эфиров и галогензамещенных углеводов в виде формул Льюиса приведены на рис. 5.1.

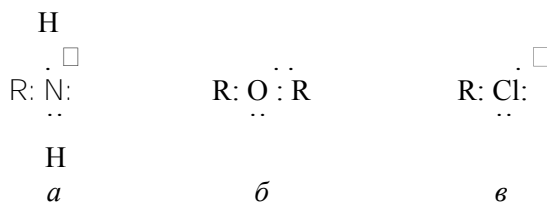


Рис. 5.1. Формулы Льюиса:

a – первичных аминов; *б* – простых эфиров;
в – галогензамещенных углеводородов

Формулы Льюиса позволяют отобразить не только связи между атомами, но и свободные электроны, которые могут принимать участие в образовании новых связей по типу *донорно-акцепторных*. Донорно-акцепторная связь – один из механизмов образования ковалентной связи, когда атом, имеющий неподеленную электронную пару, предоставляет ее другому атому, имеющему свободную орбиталь. *Частицы или молекулы, в химических реакциях предоставляющие свою свободную электронную пару для образования химической связи, являются донорами электронов и называются основаниями Льюиса.* В химических реакциях роль оснований Льюиса могут играть соединения, имеющие неподеленные электронные пары, например амины, простые эфиры и т. д. *Кислоты Льюиса – акцепторы электронов, частицы или молекулы, имеющие свободную орбиталь, на которую они принимают свободную электронную пару в химической реакции.* Такие молекулы, как BF_3 , AlCl_3 , TiCl_4 , имеют свободную орбиталь и, следовательно, являются кислотами Льюиса.

5.2. Типы химической связи в органических соединениях.

Полярность связи. Электронная плотность связи может распределяться симметрично относительно связанных атомов – это неполярная ковалентная связь, либо смещаться в сторону одного из них – полярная ковалентная связь, либо переходить полностью к одному из них – ионная связь. Ионная и неполярная ковалентная связи являются двумя предельными случаями, тогда как в действительности связи чаще всего имеют промежуточный характер.

Смещение связи от симметричного положения зависит от разности величин электроотрицательностей связанных атомов. **Электроотрицательность** – мера способности атома, принимающего уча-

стие в ковалентной связи, притягивать к себе электроны связи. В настоящее время принята шкала электроотрицательностей атомов, предложенная Л. Полингом. Чем больше разность электроотрицательностей между связанными атомами, тем больше доля ионного характера или степень ионности связи. Разность электроотрицательностей, равная 2,1, соответствует приблизительно 50 %-му ионному характеру связей. Связи с разностью электроотрицательностей между атомами больше 2,1 могут считаться ионными, а меньше этой величины – ковалентными полярными. Если разность электроотрицательностей между атомами равна нулю, то связь между ними – неполярная ковалентная. неполярной ковалентной является связь между атомами углерода в органических соединениях. Связь O–H относится к полярной ковалентной, поскольку разность электроотрицательностей кислорода и водорода по шкале Полинга равна $3,5 - 2,1 = 1,4$.

Смещение электронной плотности характеризуется наличием на одном из атомов небольшого положительного заряда $\delta+$, на другом атоме – небольшого отрицательного заряда $\delta-$. Вследствие разделения положительного и отрицательного зарядов связь обладает *электрическим дипольным моментом* (μ), измеряемым в дебаях (D)¹. Дипольный момент связи имеет направленность вдоль связи от положительного заряда $\delta+$ к отрицательному $\delta-$. Дипольный момент молекулы в целом является векторной суммой дипольных моментов связей. Измерить дипольный момент каждой отдельной связи внутри молекулы невозможно. Можно измерить только суммарный дипольный момент молекулы и по нему с учетом геометрии молекулы рассчитать дипольные моменты отдельных связей². Молекулы, имеющие в своем составе гидроксильные группы с ковалентным полярным характером, в большинстве случаев являются полярными; так, у этанола $\mu = 1,69$ D, у этиленгликоля с двумя гидроксильными группами дипольный момент: $\mu = 1,5-2,2$ D, а у глицерина с тремя гидроксильными группами самый маленький в этом ряду дипольный момент $\mu = 0,28$ D. Дипольный момент молекулы H₂O равен 1,84 D. Молекула воды имеет угловую форму. Геометрия молеку-

¹ 1 дебай = $0,333 \cdot 10^{-30}$ Кл·м.

² Основными методами определения длин связей и углов между ними являются дифракция рентгеновских лучей (только для твердых тел), дифракция электронов (для газообразных соединений) и спектроскопические методы.

лы воды приводит к разделению в пространстве «центров тяжести» отрицательного и положительного зарядов и образованию диполя.

В ряде случаев молекула может быть неполярна даже при полярности отдельных связей. В частности, если дипольные моменты двух полярных связей направлены в противоположные стороны, их векторная сумма равна нулю. Так, молекула CO_2 неполярна, поскольку она имеет линейную форму, дипольные моменты связей $\text{C}=\text{O}$ направлены в противоположные стороны и они взаимно компенсируются. Хотя молекула SO_2 , так же как молекула CO_2 , имеет две полярные связи $\text{S}=\text{O}$, но она нелинейна, поэтому является полярной. Дипольный момент молекулы SO_2 равен 1,63 D.

Молекула тетрахлорметана (четырёххлористый углерод) CCl_4 с четырьмя полярными связями $\text{C}-\text{Cl}$ также является неполярной. Это связано с тем, что атом углерода в молекуле CCl_4 имеет sp^3 -гибридизацию орбиталей, все четыре полярные связи направлены от центра к вершинам правильного тетраэдра¹, за счет этого достигается общая симметрия молекулы. Взаимное расположение связей также следует учитывать при рассмотрении полярности полимерных молекул. Связь $\text{C}-\text{F}$ полярна, но в молекуле политетрафторэтилена эти связи расположены симметрично, поэтому вся макромолекула в целом неполярна.

Информация о полярности молекулы приобретает особенно большое значение при использовании жидкого вещества в качестве растворителя. Поскольку многие органические вещества являются неполярными, для их растворения используются неполярные или малополярные органические растворители, такие как бензол C_6H_6 , толуол $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_3$, а также растворители, являющиеся продуктами переработки нефти (бензин, керосин, сольвент и др.). Для растворения полярных органических веществ используются полярные органические растворители, например, спирты, которые хорошо смешиваются с водой, также являющейся полярным веществом.

5.3. Межмолекулярные взаимодействия. Ван-дер-ваальсовыми силами называют межмолекулярные взаимодействия трех типов: диполь-дипольные, индукционные и дисперсионные взаимодействия.

¹ Угол правильного тетраэдра $109^\circ 28'$.

Диполь-дипольные – это электростатические взаимодействия, осуществляющиеся между полярными молекулами или полярными группами разных молекул.

Полярные молекулы или полярные группы могут вызывать у неполярной части молекул возникновение *индуцированного* (наведенного) *диполя*. Притяжение между постоянным и индуцированным диполями называется *индукционным взаимодействием*. Индукционные взаимодействия слабее диполь-дипольного притяжения между постоянными диполями.

Дисперсионные силы возникают вследствие мгновенных флуктуаций¹ электронной плотности в молекулах. Флуктуации электронной плотности приводят к появлению в молекуле мгновенного диполя, который способен индуцировать диполь в соседней молекуле. Между мгновенными диполями возникают кратковременные электростатические притяжения. Дисперсионное взаимодействие намного слабее, чем силы притяжения предыдущих двух типов. Суммарная энергия ван-дер-ваальсовых сил на 1–2 порядка ниже энергии химических связей.

Водородные связи занимают промежуточное положение между внутримолекулярными и межмолекулярными связями. Они могут возникать как между молекулами (между молекулами воды, аммиака, фтороводорода), так и между отдельными группами атомов внутри молекул. Внутримолекулярная водородная связь осуществляется в полимерных молекулах белка, нуклеиновых кислот и, в некоторых случаях, в небольших молекулах, когда группы, способные образовать водородную связь, занимают подходящее пространственное расположение. Водородная связь занимает промежуточное положение между внутримолекулярными и межмолекулярными связями также и по энергии. Ее энергия 10–30 кДж/моль. Это намного меньше энергии внутримолекулярных ковалентных связей, но больше межмолекулярных ван-дер-ваальсовых взаимодействий. Для того чтобы между атомами одной или разных молекул образовалась водородная связь, необходимы определенные предпосылки в структуре самой молекулы, а именно: наличие атома водорода, непосредственно связанного с такими сильно отрицательными атомами, как

¹ Флуктуациями называют небольшие нерегулярные, хаотические изменения какой-либо физической величины.

кислород, азот или фтор. Связи Н–О, Н–N, Н–F сильно поляризованы. Особенность атома водорода состоит в том, что, отдав свой единственный электрон на связывание, атом водорода остается «обнаженным», т. е. незранированным электронной плотностью, ввиду отсутствия внутренних электронов. Это приводит к концентрации на водороде значительного положительного заряда $\delta+$. Положительно заряженный водород притягивается к неподеленной паре электронов не связанного с ним атома кислорода (азота, фтора). Возникающая сила притяжения между атомом водорода и электронной плотностью не связанного с ним ковалентной связью электроотрицательного атома называется *водородной связью* и обозначается тремя точками между взаимодействующими атомами. На рис. 5.2 показано образование водородной связи между двумя молекулами метанола.

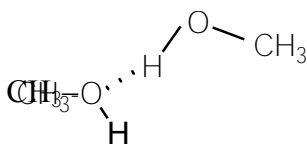


Рис. 5.2. Водородная связь между двумя молекулами метанола

Связи между макромолекулами полимеров. Между молекулами полиэтилена с неполярными или слабо полярными ковалентными связями действуют лишь ван-дер-ваальсовы силы, молекулярная агрегация несущественна, а участки цепи могут свободно проскальзывать друг относительно друга. Наличие в молекуле найлона-6¹ (полиамида) $[-OC-(CH_2)_5-NH-]_n$ атома водорода, связанного с электроотрицательным азотом, и карбонильного атома кислорода приводит к возникновению множества водородных связей, что сильно ограничивает сегментальную² подвижность цепей полиамида при температурах ниже 50 °С и обеспечивает связывание элементов цепи друг с другом. Водородные связи образуются также между молекулами других природных и синтетических полимеров, содержащих гидроксильные группы (целлюлоза, крахмал, белки и т. д.).

¹ Найлон-6 получают полимеризацией капролактама.

² Сегмент – отрезок полимерной цепи.

Наличие полярных гидроксильных групп в полимерных молекулах, таких как целлюлоза или поливиниловый спирт, сказывается на растворимости этих полимеров. Если поместить эти полимеры в водную среду, то водородные связи, существующие между макромолекулами в этих полимерах, замещаются на водородные связи между макромолекулами полимера и молекулами воды. По этой причине полярный поливиниловый спирт¹ $[-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-]_n$ хорошо растворяется в воде при нагревании, а полярная целлюлоза в воде способна набухать².

Вопросы к теме 5 «Химическая связь в органических соединениях. Межмолекулярные взаимодействия»

5.1. Связь между двумя атомами углерода в молекуле этана является (выберите правильный ответ, дайте определения и приведите примеры для каждого из предложенных вариантов ответов):

- а) ковалентной полярной;
- б) ионной;
- в) ковалентной неполярной;
- г) донорно-акцепторной.

5.2. В каких из указанных растворителей, по вашему мнению, будет растворяться битум – твердый неполярный продукт переработки нефти (выберите правильные ответы и объясните ваш выбор):

- а) вода;
- б) сольвент;
- в) этиловый спирт;
- г) бензин?

Напишите формулы всех указанных индивидуальных соединений, а также укажите примерный состав бензина.

5.3. Какие из указанных растворителей являются полярными (выберите правильные ответы и объясните ваш выбор):

¹ Поливиниловый спирт (ПВС) является хорошим стабилизатором коллоидных систем и в этих целях широко используется для стабилизации водных эмульсий и суспензий. После модификации макромолекулы с целью устранения растворимости в воде используется для производства текстильного волокна. Волокна, изготовленные из ПВС, обладают повышенной адсорбцией влаги по сравнению с другими синтетическими волокнами. Волокно из ПВС может служить заменителем хлопкового волокна.

² Набухание полимера – это увеличение объема полимерной матрицы за счет проникновения в нее молекул растворителя.

- а) вода;
- б) бензин;
- в) этиловый спирт;
- г) четыреххлористый углерод?

Напишите формулы всех указанных индивидуальных соединений, а также укажите приблизительный состав бензина.

5.4. Диметилформамид – сильно полярный растворитель ($\mu = 3,82 \text{ D}$). С какими из указанных растворителей он, по вашему мнению, способен смешиваться (выберите правильные ответы и объясните ваш выбор):

- а) вода;
- б) бензин;
- в) этанол;
- г) ацетон?

Напишите формулы всех указанных индивидуальных соединений, а также укажите приблизительный состав бензина.

5.5. Межмолекулярная связь между атомом водорода, непосредственно связанным с электроотрицательным атомом одной молекулы и сильно электроотрицательным атомом другой молекулы, называется (выберите правильный ответ, охарактеризуйте все указанные виды связей):

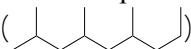
- а) ковалентная связь;
- б) ионная связь;
- в) межмолекулярная водородная связь;
- г) дисперсионное взаимодействие.

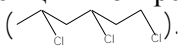
5.6. Используя формулу структурного звена нейлона-6, напишите два фрагмента этого полимера, в каждый из которых включите по три звена. Обозначьте (тремя точками) между какими атомами фрагментов возникают водородные связи.

5.7. Поливиниловый спирт имеет следующую формулу структурного звена: $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-$. Изобразите два фрагмента этого полимера. В каждый из фрагментов включите три структурных звена. Обозначьте (тремя точками) межмолекулярные водородные связи между фрагментами.

5.8. Из указанных полимеров выберите те, между макромолекулами которых осуществляются межмолекулярные водородные связи. Объясните подробно ваш выбор с указанием атомов, между которыми осуществляется водородная связь:

- а) целлюлоза;
- б) полиэтилен;
- в) поливиниловый спирт;
- г) нейлон-6.

5.9. Фрагмент полимера, состоящий из четырех структурных звеньев выглядит следующим образом: . Напишите формулу структурного звена в виде сокращенной структурной формулы. Приведите название этого полимера. Возможно ли образование водородных связей между его макромолекулами и почему?

5.10. Фрагмент поливинилхлорида (ПВХ), состоящий из трех структурных звеньев выглядит следующим образом: .

К какому типу связей относится связь C–Cl в молекуле полимера, если электроотрицательности атомов углерода и хлора 2,5 и 2,83 соответственно (выберите правильный ответ и охарактеризуйте каждый из указанных видов связи):

- а) ковалентная полярная;
- б) ионная;
- в) ковалентная неполярная;
- г) донорно-акцепторная?

Напишите сокращенную структурную формулу мономера – винилхлорида.

Т е м а 6

КЛАССИФИКАЦИЯ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

6.1. Классификация высокомолекулярных соединений (по происхождению, форме макромолекул, по отношению к нагреванию, по деформационно-прочностным свойствам и назначению).

6.2. Сополимеры и гомополимеры. Сополимеры статистические, чередующиеся, привитые и блок-сополимеры.

6.1. **Классификация высокомолекулярных соединений.** *По происхождению* высокомолекулярные соединения можно разделить на *природные, искусственные и синтетические*.

К природным полимерным молекулам относятся белки, природные смолы, натуральный каучук, крахмал, целлюлоза, нуклеиновые кислоты. Они отличаются разнообразием свойств и образуют не только прочные волокна, но и эластичные материалы, примером которых может служить натуральный каучук. Искусственные полимеры получают путем химической модификации¹ природных полимеров. К ним, например, относятся эфиры целлюлозы, в частности триацетатное волокно. Синтетические полимеры получают путем синтеза из низкомолекулярного органического сырья – это капрон и нейлон, полиэтилен, полистирол, дивиниловый каучук и т. д.

По химическому составу основной (главной) цепи органические полимеры разделяют на гомоцепные и гетероцепные. *Гомоцепными* называют такие полимеры, основная цепь которых содержит атомы только одного типа. *Гетероцепные* содержат атомы разных элементов, чаще всего углерода, кислорода, азота, кремния, фосфора – например, полиэтиленадипинат $[-O-CO-(CH_2)_4-CO-O-CH_2CH_2-]_n$. Из гомоцепных наиболее распространены *карбоцепные* полимеры, главные цепи которых состоят только из атомов углерода, при этом в составе боковых групп могут находиться атомы кислорода, серы, азота и др. К карбоцепным полимерам можно отнести полиэтилен, полистирол $[-CH(C_6H_5)-CH_2-]_n$, поливинилацетат $[-CH_2-CH(OCOCH_3)-]_n$ и др. *Элементоорганические* – это такие гетероцепные полимеры, которые в составе основной цепи содержат не только атомы углерода, кислорода, азота, но и атомы других элементов Периодической системы. Например, кремнийорганический полимер полидиметилсилоксан $[-Si(CH_3)_2-O-]_n$ относится к элементоорганическим. Большую группу высокомолекулярных соединений образуют *неорганические полимеры*, у которых в цепи и в боковых группах атомы углерода отсутствуют, например, полигерманий $[-GeH_2-GeH_2-]_n$, неорганические стекла.

В зависимости от формы и строения макромолекул полимеры разделяют на линейные, разветвленные и сетчатые (сшитые) (рис. 6.1).

¹ Химическая модификация полимера достигается в результате проведения химических реакций с функциональными группами полимера, что приводит к изменению его свойств.

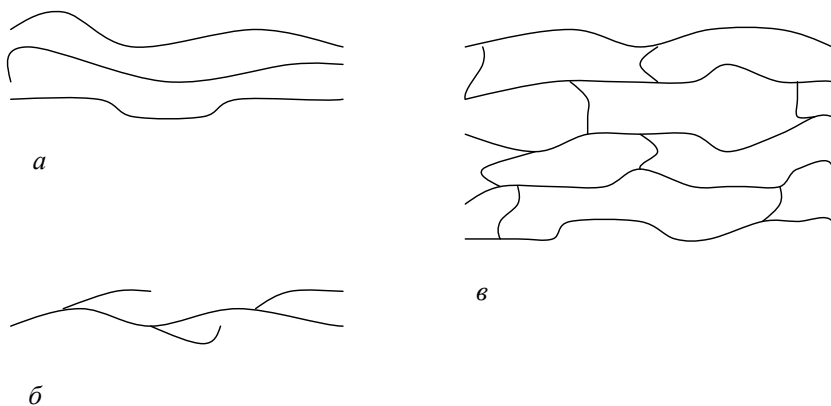


Рис. 6.1. Геометрические формы макромолекул полимера:
a – макромолекулы линейной формы; *б* – разветвленная форма макромолекулы;
в – сетчатая (сшитая) форма полимера

Линейные полимеры можно представить в виде длинных нитей, поперечный размер которых ничтожно мал по сравнению с их длиной. Из природных полимеров линейное строение имеют целлюлоза, амилоза (составная часть крахмала), натуральный каучук, а из синтетических – поливинилхлорид, капрон, полиэтилен высокой плотности (ПЭВП), который получают в условиях низкого давления и др.

Разветвленные полимеры имеют длинные цепи с боковыми отвлениями. К ним относятся амилопектин крахмала, полиэтилен низкой плотности (ПЭНП), который синтезируют в условиях высокого давления, и др.

Пространственные (трехмерные полимеры) построены из соединенных между собой макромолекулярных цепей. В качестве таких «мостиков», осуществляющих поперечную химическую связь, могут выступать отдельные атомы или группы. Такие полимеры называют *сетчатыми*, *сшитыми* или *пространственно-сшитыми*. Это фенолформальдегидные и мочевиноформальдегидные полимеры, а также резина, макромолекулы которой «сшиты» между собой атомами серы.

Разветвленность макромолекул характеризуют разными способами, один из которых – по числу разветвлений макромолекул на 1000 атомов углерода. Так, ПЭНП содержит всего 20–40 разветвлений на 1000 атомов углерода, но это уже сильно нарушает его регулярность, затрудняет кристаллизацию, снижает жесткость.

Физические и механические свойства полимеров, состоящих из линейных макромолекул, сильно отличаются от свойств полимеров, состоящих из разветвленных молекул (например, полиэтилен высокой плотности и полиэтилен низкой плотности). Так, 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.

По отношению к нагреванию высокомолекулярные соединения разделяют на *термопластичные* (термопласты) и *терморезистивные* (реактопласты). Химическое строение термопластов формируется при их синтезе в условиях специализированного химического производства. В дальнейшем при нагревании термопласты переходят в вязкотекучее состояние и вновь затвердевают при охлаждении, сохраняя все свои первоначальные свойства. Расплавленному полимеру можно придать любую форму, которую он сохранит при охлаждении. Процедура размягчения и повторного затвердевания при охлаждении может быть повторена многократно, поэтому термопласты подвергаются вторичной переработке. К термопластам, способным к вторичной переработке, относятся полиэтилентерефталат (ПЭТ), полиэтилен (РЕ), полистирол (ПС), полипропилен (ПП), поливинилхлорид (ПВХ), АБС-пластик и др.

Реактопласты при однократном совместном действии температуры и давления в процессе формования становятся твердыми и после охлаждения уже не могут быть расплавлены. Нагревание уже готового изделия из терморезистивного полимера приводит к его необратимому разрушению. Реактопласты не пригодны к вторичной переработке. К ним относятся фенолформальдегидные смолы, резина и др.

По деформационно-прочностным свойствам и назначению полимеры можно разделить на *пластики*, *эластомеры*, *волокна* и *жидкие смолы*. Если полимеру под действием давления и температуры можно придать форму изделия, его называют пластиком. Типичными пластиками являются полиэтилен, поливинилхлорид, полиметилметакрилат. Эластомерами называют полимеры, обладающие хорошей деформируемостью и высокой прочностью. Типичные примеры эластомеров – натуральный, синтетические и силиконовые каучуки. Характерной чертой волокон является то, что их длина в сотни раз превосходит их диаметр. В виде волокон выпускаются

такие полимеры, как нейлон и лавсан. Жидкими смолами называют полимеры, используемые в качестве клеев, клеевых мастик, герметиков, уплотнителей в жидкой форме. К таким относятся, например, промышленные эпоксидные смолы и полисульфидные уплотнители.

Полимеры в чистом виде, полученные с промышленных предприятий, называют *первичными полимерами* или *первичными смолами*. За исключением некоторых полимеров, таких, как полистирол, полиэтилен, полипропилен, первичные полимеры обычно не пригодны для прямого использования. Первичный поливинилхлорид, например, является материалом рогоподобной фактуры и не может быть сформован в изделие без предварительного размягчения путем добавления пластификатора. Большинство полимеров защищают от термической, окислительной и фотодеструкции введением в них подходящих стабилизаторов. Добавление в полимер красителей и пигментов перед формованием позволяет получить изделия самых различных цветов. Для уменьшения трения и улучшения течения полимера внутри перерабатывающего оборудования в большинство полимеров добавляют смазочные материалы и вещества для улучшения технологических свойств. Для придания специальных свойств и уменьшения стоимости конечного продукта в полимер добавляют наполнители. *Компаундированием* называется процесс, включающий введение в первичный полимер таких ингредиентов, как пластификаторы, вулканизирующие агенты, отвердители, стабилизаторы, наполнители, красители, пламегасители и смазочные вещества.

6.2. Сополимеры и гомополимеры. В зависимости от того, вступают в реакцию полимеризации мономеры одного вида или разных, полимеры разделяются на гомополимеры и сополимеры. Полимер может получаться из одного мономера (этилена, стирола и т. д.), тогда он называется *гомополимер*, или из разных мономеров (бутадиен-1,3 и стирол, стирол и акрилонитрил), тогда он называется *сополимер*.

В сополимерах структурная изомерия проявляется в разных схемах соединения структурных единиц. Если звенья двух разных мономеров соединяются в цепочку беспорядочно, то такой сополимер называется *статистическим*. Если две различные структурные единицы упорядоченно чередуются вдоль цепи, то это *чередующийся сополимер*. Если последовательность (блок) звеньев одного мономера следует за блоком звеньев другого мономера и т. д., то полимер

называют *блок-сополимером*. Блок-сополимеры являются, таким образом, линейными макромолекулами, в которых оба повторяющихся звена распределены по цепи в виде довольно длинных последовательностей. *Привитые сополимеры* представляют собой разветвленные макромолекулы, в которых основная цепь полностью состоит из одного и того же мономера, а разветвления – из другого.

Вопросы к теме 6 «Классификация высокомолекулярных соединений»

6.1. По каким признакам классифицируют полимеры? Как классифицируют сополимеры? Приведите различные схемы соединения структурных единиц в молекуле сополимеров и поясните каждую из них.

6.2. 1) Изобразите различные формы макромолекул полимера: линейные, разветвленные, пространственные. Приведите примеры полимерных соединений, имеющих каждую из указанных форм молекул.

2) Относительные молекулярные массы полимерных соединений изменяются в диапазоне (выберите правильный ответ):

- а) от 1 до 100;
- б) от 100 до 1000;
- в) от 14000 до 500000.

6.3. Как ведут себя при нагревании изделия из термопластичных и терморезистивных полимеров? Возможна ли вторичная переработка:

- а) термопластов;
- б) реактопластов?

Приведите примеры полимеров, подвергающихся вторичной переработке, и примеры полимеров, не способных к вторичной переработке.

6.4. Разветвленные макромолекулы, у которых основная цепь полностью состоит из одного мономера, а разветвления – из другого, называется (выберите правильный ответ, объясните его и дайте определения всем предложенным вариантам):

- а) статистический сополимер;
- б) чередующийся сополимер;
- в) блок-сополимер;
- г) привитый сополимер.

6.5. Основу пластмасс, каучуков, волокон составляют (выберите правильные ответы):

- а) полимерные молекулы;
- б) низкомолекулярные вещества;
- в) высокомолекулярные вещества;
- г) молекулы с длиной цепи от 10 до 20 атомов углерода.

С какой целью в процессе изготовления некоторых пластмасс добавляют пластификатор?

6.6. Фторопласт-3 – синтетический полимерный материал – используется в радио- и электротехнике в качестве диэлектрика. Его получают полимеризацией трифторхлорэтилена $CF_2=CFCl$. Рассчитайте массовую долю фтора в мономере. Напишите схему реакции полимеризации трифторхлорэтилена.

6.7. Органическое стекло легко склеивается специальным клеем, который получают растворением полиметилметакрилата в дихлорэтаноле.

а) Вычислите массовую долю полиметилметакрилата в клее, полученном растворением полиметилметакрилата массой 15 г в дихлорэтаноле массой 45 г;

б) Напишите схему реакции получения полиметилметакрилата и рассчитайте массовую долю углерода в мономере.

6.8. Органическое стекло, получаемое из метилметакрилата $CH_2=C(CH_3)-COOCH_3$, используется в радио- и электротехнике как конструкционный и отделочный материал; как электроизоляционный материал он используется только в установках низких частот. Рассчитайте массовую долю углерода и кислорода в мономере.

6.9. Полистирол хорошо растворяется в неполярных органических растворителях: бензоле, толуоле, ксилоле, тетрахлорметане.

а) Вычислите массовую долю полистирола в растворе, полученном растворением полистирола массой 25 г в бензоле массой 85 г;

б) Изобразите схему реакции получения полистирола и рассчитайте массовую долю углерода в мономере.

6.10. Для производства кабельного пластика используются следующие вещества (с указанием их соотношения по массе): поливинилхлорид-100; диоктилфталат (пластификатор)-45; стеарат свинца (стабилизатор)-8; каолин (наполнитель)-2. Рассчитайте массы компонентов, необходимых для получения кабельного пластика массой 100 тонн, если выход пластика составляет 96 %.

6.11. Тетрафторэтилен $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ служит мономером для получения полимера тефлона (фторопласт-4). Изобразите схему полимеризации тетрафторэтилена и рассчитайте массовую долю элементов в мономере.

Т е м а 7 МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛИМЕРОВ

7.1. Молекулярно-массовое распределение.

7.2. Среднечисловая и среднемассовая молекулярная масса полимеров. Степень полидисперсности.

7.3. Среднечисловая и среднемассовая степень полимеризации.

В процессе химического синтеза полимера из мономеров сложно обеспечить одинаковую степень полимеризации у всех без исключения макромолекул, поэтому молекулярная масса полимера является средней величиной из молекулярных масс отдельных макромолекул. Средняя молекулярная масса полимера зависит от условий реакции, и ее можно контролировать с некоторой точностью, изменяя условия полимеризации. Существует возможность получения определенного полимера с различными средними молекулярными массами и, следовательно, с различными свойствами, варьируемыми, например, от вязких жидкостей до твердого тела. Полимеры различной средней молекулярной массы очень существенно различаются по физическим и механическим свойствам, в частности, существенные прочностные характеристики полимеров проявляются при довольно больших значениях молекулярной массы и далее возрастают с ее увеличением. Повышенное содержание высокомолекулярных фракций сообщает полимеру более высокую прочность, твердость и термостойкость.

7.1. **Молекулярно-массовое распределение.** Каждый полимер может быть охарактеризован функцией распределения макромолекул по молекулярным массам (рис. 7.1), которая называется *молекулярно-массовым распределением* (ММР). Различают дифференциальные и интегральные функции ММР, каждая из которых может

быть числовой или массовой, в зависимости от того, используется числовая или массовая доля макромолекул. Все четыре функции взаимосвязаны и могут быть пересчитаны одна из другой, каждая из их полностью описывает ММР полимера.

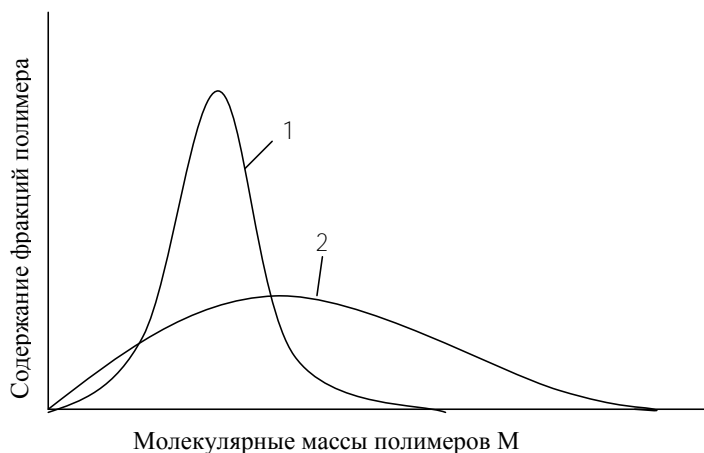


Рис. 7.1. Примерный вид дифференциальной кривой молекулярно-массового распределения:
1 – узкое ММР; 2 – широкое ММР

7.2. Среднечисловая и среднемассовая молекулярная масса полимеров. В большинстве случаев для характеристики полимеров пользуются величиной средней молекулярной массы. Два наиболее распространенных метода усреднения позволяют получить так называемые *среднечисловую и среднемассовую молекулярные массы*.¹ Чтобы их рассчитать, необходимо представить полимер набором отдельных фракций, состоящих из макромолекул приблизительно одинакового размера. Число таких фракций может быть бесконечно большим, и даже в отдельной фракции макромолекулы отличаются по размеру.

¹ Понятие молекулярной массы и макромолекулы вообще теряет смысл для сшитых полимеров с пространственной трехмерной структурой. Такие полимеры характеризуются частотой сшивки, т. е. длиной отрезков цепи между узлами трехмерной сетки.

Предположим, что в полимерном образце содержится n молекул, из них n_1 имеют молекулярную массу M_1 (фракция 1), n_2 имеют молекулярную массу M_2 (фракция 2) и т. д. до n_j молекулярной массы M_j . Тогда общее число молекул

$$n = n_1 + n_2 + \dots + n_j = \sum n_i,$$

где i принимает значения от 1 до j , а числовая доля фракции i равна $\frac{n_i}{\sum n_i}$. Вклад фракции i в молекулярную массу равен $\frac{n_i \cdot M_i}{\sum n_i}$, а среднечисловая молекулярная масса есть сумма вкладов всех фракций в молекулярную массу полимера

$$\bar{M}_n = \frac{\sum n_i \cdot M_i}{\sum n_i}.$$

Любой экспериментальный метод, в котором измеряется параметр, зависящий от общего числа молекул независимо от их массы, позволяет получить среднечисловую молекулярную массу. Поэтому такие физические методы, как криоскопия, эбуллиоскопия и осмометрия, имеющие коллигативную природу, позволяют определить значения \bar{M}_n .

Используя понятие среднемассового значения, на этом же самом образце полимера можно рассчитать его среднемассовую молекулярную массу \bar{M}_w . Масса фракции 1 $W_1 = n_1 \cdot M_1$. Масса фракции i равна $W_i = n_i \cdot M_i$. Общая масса полимера $W = \sum n_i \cdot M_i$. Массовая доля фракции i равна $\frac{n_i \cdot M_i}{\sum n_i \cdot M_i}$. Вклад фракции i в молекулярную

массу равен $\frac{n_i \cdot M_i \cdot M_i}{\sum n_i \cdot M_i}$, т. е. $\frac{n_i \cdot M_i^2}{\sum n_i \cdot M_i}$.

Среднемассовая молекулярная масса полимера будет определяться как

$$\bar{M}_w = \frac{\sum W_i \cdot M_i}{\sum W_i} = \frac{\sum n_i \cdot M_i^2}{\sum n_i \cdot M_i}.$$

К среднемассовым относят такие методы определения молекулярной массы, которые основаны на установлении массы отдельных макромолекул: измерение скорости седиментации, скорости диффузии и светорассеяния в растворах полимеров.

Задача 7.1. В процессе полимеризации винилхлорида получены три фракции полимера с молекулярными массами $50 \cdot 10^3$, $80 \cdot 10^3$ и $150 \cdot 10^3$ и числом молекул в каждой фракции $6 \cdot 10^{24}$, $20 \cdot 10^{24}$ и $1 \cdot 10^{24}$ соответственно. Рассчитать среднечисловую и среднемассовую молекулярные массы полимера.

Решение

Среднечисловая молекулярная масса полимера рассчитывается по формуле

$$\bar{M}_n = \frac{\sum n_i \cdot M_i}{\sum n_i}.$$

Общее число молекул

$$\sum n_i = 6 \cdot 10^{24} + 20 \cdot 10^{24} + 1 \cdot 10^{24} = 27 \cdot 10^{24}.$$

Тогда

$$\bar{M}_n = \frac{6 \cdot 10^{24} \cdot 50 \cdot 10^3}{27 \cdot 10^{24}} + \frac{20 \cdot 10^{24} \cdot 80 \cdot 10^3}{27 \cdot 10^{24}} + \frac{1 \cdot 10^{24} \cdot 150 \cdot 10^3}{27 \cdot 10^{24}} = 75926.$$

Среднемассовая молекулярная масса полимера рассчитывается по формуле

$$\bar{M}_w = \frac{\sum n_i \cdot M_i^2}{\sum n_i \cdot M_i}.$$

Общая масса молекул всех фракций равна:

$$\begin{aligned} \sum n_i \cdot M_i &= 6 \cdot 10^{24} \cdot 50 \cdot 10^3 + 20 \cdot 10^{24} \cdot 80 \cdot 10^3 + \\ &+ 1 \cdot 10^{24} \cdot 150 \cdot 10^3 = 2050 \cdot 10^{27}. \end{aligned}$$

Тогда

$$\bar{M}_w = \frac{6 \cdot 10^{24} \cdot (50 \cdot 10^3)^2}{2050 \cdot 10^{27}} + \frac{20 \cdot 10^{24} \cdot (80 \cdot 10^3)^2}{2050 \cdot 10^{27}} + \frac{1 \cdot 10^{24} \cdot (150 \cdot 10^3)^2}{2050 \cdot 10^{27}} = 80732$$

Ответ: $\bar{M}_n = 75926$; $\bar{M}_w = 80732$.

К среднемассовому значению близка средневязкостная молекулярная масса полимера, которая выражается как

$$\bar{M}_v = \left(\frac{\sum n_i \cdot M_i^{1+a}}{\sum n_i \cdot M_i} \right)^{\frac{1}{a}},$$

где n_i – число молекул молекулярной массы M_i ;

a – переменная, принимающая значения от 0,5 до 1, входящая в уравнение Марка–Хаувинка, связывающее характеристическую вязкость $[\eta]$ со средневязкостной молекулярной массой \bar{M}_v .

Средневязкостная молекулярная масса определяется измерением вязкости¹ разбавленных растворов.

В случае если полимер состоит из одной фракции с очень близкими друг к другу размерами молекул, он называется *монодисперсным*, для него $\bar{M}_n \approx \bar{M}_w$. Во всех остальных случаях $\bar{M}_w > \bar{M}_n$. Отношение $\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} > 1$ является мерой полидисперсности полимера и носит

название *степень полидисперсности*. Чем ближе степень полидисперсности к единице, тем более однородным по размеру макромолекул является получаемый полимер. Обычно на кривой молекулярно-массового распределения полимера значение \bar{M}_n приходится на максимум, т. е. на фракцию, доля которой в составе полимера наибольшая, а значение \bar{M}_w сдвинуто вправо по оси абсцисс.

¹ Вязкость – свойство текучих тел (жидкостей и газов) сопротивляться перемещению одной их части относительно другой под действием внешних сил.

7.3. Среднечисловая и среднемассовая степень полимеризации. Длина полимерной молекулы зависит от числа структурных звеньев, входящих в нее, которое называется степенью полимеризации. Молекулярную массу полимера можно найти как произведение степени полимеризации n макромолекулы на молекулярную массу структурного звена полимера:

$$M_{\text{полимера}} = n \cdot M_{\text{структ звена}}$$

Отсюда

$$n = \frac{M_{\text{полимера}}}{M_{\text{структ звена}}}$$

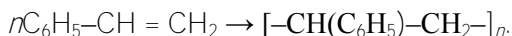
Степень полимеризации, как и молекулярная масса, связана с размерами молекул и поэтому также может усредняться разными способами. Исходя из среднечисловой или среднемассовой молекулярной массы, может быть найдена соответственно среднечисловая и среднемассовая степень полимеризации:

$$\bar{n}_n = \frac{\bar{M}_n}{M_{\text{структ звена}}} \quad \text{или} \quad \bar{n}_w = \frac{\bar{M}_w}{M_{\text{структ звена}}}$$

Задача 7.2. Вычислите степень полимеризации полистирола, если средняя относительная молекулярная масса его образца равна $5,2 \cdot 10^6$.

Решение

Схема реакции полимеризации стирола



Структурное звено полистирола $-CH(C_6H_5)-CH_2-$ имеет состав C_8H_8 и его относительная молекулярная масса $M_{\text{структ звена}} = 12 \cdot 8 + 1 \cdot 8 = 104$. Тогда

$$n = \frac{M_{\text{полимера}}}{M_{\text{структ звена}}} = \frac{5,2 \cdot 10^6}{104} = 50000.$$

Ответ: 50000.

Задача 7.3. Назовите полимер, если известно, что в состав его структурного звена входят два атома углерода и несколько атомов фтора, и по данным количественного анализа структурное звено содержит 24 % углерода и 76 % фтора.

Решение

Для расчетов возьмем образец полимера массой 100 г. По данным задачи, масса элемента углерода в этом образце составит 24 г, а масса элемента фтора составит 76 г.

Рассчитаем химические количества этих элементов в образце полимера:

$$n(C) = \frac{m(C)}{M(C)} = \frac{24}{12} = 2 \text{ моль}; \quad n(F) = \frac{m(F)}{M(F)} = \frac{76}{19} = 4 \text{ моль}.$$

Отношение химических количеств элементов $\frac{n(C)}{n(F)} = \frac{2}{4}$ — это отношение числа соответствующих атомов в структурном звене. Следовательно, на два атома углерода приходится четыре атома фтора. Строение структурного звена $[-CF_2-CF_2-]$ соответствует политетрафторэтилену.

Ответ: Политетрафторэтилен.

Вопросы к теме 7 «Молекулярно-массовые характеристики полимеров»

7.1. Что означают следующие термины:

- а) мономер;
- б) полимер;
- в) степень полимеризации.

Вычислите степень полимеризации полипропилена, если средняя относительная молекулярная масса его образца равна $3570 \cdot 10^3$.

7.2. Радикальной полимеризацией этилена получили полиэтилен высокого давления средней относительной молекулярной массой $80 \cdot 10^3$, а ионной полимеризацией получили полиэтилен низкого давления средней относительной молекулярной массой $800 \cdot 10^3$. Рассчитайте степень полимеризации каждого из образцов полимера. Какой из этих образцов полимера более прочный и почему?

7.3. Макромолекула полимера со степенью полимеризации 1000 имеет среднюю относительную молекулярную массу $280 \cdot 10^3$.

а) Определите относительную молекулярную массу структурного звена этого полимера;

б) Напишите формулу полимера, если по данным анализа этот полимер содержит 85,71 % углерода и 14,29 % водорода.

7.4. Приведите определения следующих терминов:

а) макромолекула;

б) карбоцепной полимер;

в) структурное звено.

Макромолекула полимера с относительной молекулярной массой $300 \cdot 10^3$ содержит $3 \cdot 10^3$ структурных звеньев, состоящих из двух атомов углерода и нескольких атомов фтора.

а) Определите относительную молекулярную массу структурного звена этого полимера;

б) Напишите структурную формулу структурного звена полимера, если по данным анализа, структурное звено содержит 24 % углерода и 76 % фтора.

7.5. Макромолекула полимера с относительной молекулярной массой $62,5 \cdot 10^3$ содержит $1 \cdot 10^3$ структурных звеньев:

а) Определите относительную молекулярную массу структурного звена этого полимера;

б) Напишите структурную формулу структурного звена полимера, если, по данным анализа, он содержит 38,4 % углерода, 4,8 % водорода и 56,8 % хлора.

7.6. В процессе полимеризации винилхлорида получены три фракции полимера с молекулярными массами $55 \cdot 10^3$, $85 \cdot 10^3$ и $140 \cdot 10^3$ и числом молекул в каждой фракции $5 \cdot 10^{24}$, $23 \cdot 10^{24}$ и $2 \cdot 10^{24}$ со-

ответственно. Рассчитайте среднечисловую молекулярную массу полимера.

7.7. Что означают следующие термины:

- а) карбоцепной полимер;
- б) гетероцепной полимер?

К какому из вышеуказанных типов полимеров относится нейлон-6 (торговая марка – капрон), имеющий формулу $[-NH-(CH_2)_5-CO-]_n$? Напишите фрагмент молекулы нейлона-6, состоящий из трех звеньев, в виде сокращенной структурной формулы. Укажите в этом фрагменте амидную группировку атомов. Рассчитайте элементный состав капрона в процентах по массе.

7.8. В процессе полимеризации хлорвинила получены три фракции с молекулярными массами $40 \cdot 10^3$, $90 \cdot 10^3$ и $130 \cdot 10^3$ и числом молекул в каждой фракции $4 \cdot 10^{24}$, $22 \cdot 10^{24}$ и $4 \cdot 10^{24}$ соответственно. Рассчитайте среднемассовую молекулярную массу полимера.

7.9. Что означают следующие термины:

- а) гетероцепной полимер;
- б) карбоцепной полимер?

К какому из вышеуказанных типов полимеров относится полистирол, имеющий формулу $[-CH_2-CH(C_6H_5)-]_n$?

Напишите в структурном виде фрагмент молекулы этого полимера в количестве пяти структурных звеньев. Рассчитайте его элементный состав в процентах по массе.

7.10. В разных условиях реакции полимеризации стирола получены два образца полимера. Первый образец имеет среднечисловую молекулярную массу, равную 75926, и среднемассовую молекулярную массу, равную 80731. Второй образец имеет среднечисловую молекулярную массу, равную 167715, и среднемассовую молекулярную массу, равную 266667. Какой из образцов обладает большей полидисперсностью и во сколько раз?

7.11. В ходе полимеризации стирола было получено 60 тонн полистирола, который по значению молекулярных масс полимера можно было разделить на три фракции. Первая фракция массой 10 т имела молекулярную массу $240 \cdot 10^3$, вторая фракция массой 20 т имела молекулярную массу $260 \cdot 10^3$ и третья фракция массой 30 т имела молекулярную массу $280 \cdot 10^3$. Рассчитайте среднемассовую молекулярную массу полимера.

Т е м а 8

КОНФИГУРАЦИЯ И КОНФОРМАЦИЯ МАКРОМОЛЕКУЛЫ ПОЛИМЕРА

8.1. Изомерия. Понятие изомерии применительно к полимерным молекулам.

8.2. Структурная изомерия высокомолекулярных соединений. Гомополимеры структурно регулярные и нерегулярные.

8.3. Геометрическая (*цис*-, *транс*-) изомерия. Геометрическая изомерия в каучуках. Каучук натуральный и синтетический. Связь деформационных свойств каучука с *цис*-, *транс*-конфигурацией его двойных связей.

8.4. Оптическая изомерия. Стереорегулярные (изотактические, синдиотактические) и стереонерегулярные (атактические) полимеры.

8.5. Конформация макромолекулы. Понятие сегмента полимерной цепи.

Конфигурация – это структура молекулы, определяемая фиксированными химическими связями и тем, как эти связи, атомы и группы атомов располагаются относительно друг друга. Конфигурация молекулы полимера включает рассмотрение состава структурных звеньев, способ их соединения (гомополимеры, сополимеры), порядок их соединения в макромолекулу (регулярные и нерегулярные полимеры), форму молекул полимера (линейная, разветвленная, сшитая), расположение групп атомов в пространстве относительно двойной связи (геометрическая изомерия), а также положения атомов и групп атомов относительно асимметрических атомов углерода цепи (оптическая изомерия).

8.1. **Изомерия. Понятие изомерии в применении к полимерным молекулам.** *Изомеры – это вещества, имеющие одинаковые молекулярные формулы¹, но разный порядок соединения или разное расположение атомов в пространстве.* В случае разного порядка соединения

¹ Молекулярная формула отражает состав молекулы, т. е. показывает число каждого типа атомов в молекуле. Молекулярная формула этилена C_2H_4 , а уксусной кислоты $C_2H_4O_2$.

атомов мы имеем дело со структурной изомерией. Так, молекулярная формула C_4H_{10} может представлять два вещества – это бутан и 2-метилпропан. Это пример простейших структурных изомеров, которые различаются разветвлением углеродной цепи. Структурные изомеры могут также различаться положением функциональных групп. Например: бутанол-1 и бутанол-2 или бутадиен-1,2 и бутадиен-1,3. Это позиционная изомерия, частный случай структурной изомерии. Структурные изомеры могут принадлежать разным классам соединений. Например: молекулярная формула C_2H_6O может представлять как этанол (спирт), так и метоксиметан (диметиловый эфир). Эти структурные изомеры принадлежат к разным классам соединений. Кроме структурной изомерии, связанной с разным порядком соединения атомов в молекуле, существует стереоизомерия или пространственная изомерия, связанная с различным расположением атомов или групп атомов относительно друг друга в пространстве. Стереоизомерия разделяется на геометрическую (*цис*-, *транс*-) и оптическую изомерию.

Понятие изомерии, разработанное для низкомолекулярных веществ, как явление существования молекул с одинаковой молекулярной массой, но разным расположением атомов в пространстве в строгом его понимании не применимо к высокомолекулярным веществам, поскольку молекулы одного и того же полимера имеют разные молекулярные массы. Тем не менее, если сравнить два фрагмента одного и того же полимера равной молекулярной массы, между ними можно увидеть структурные различия, связанные как с различием порядка соединения структурных звеньев, так и с различным расположением атомов и групп атомов в пространстве. Таким образом, все виды изомерии, существующие для низкомолекулярных соединений, проявляются также в высокомолекулярных соединениях. Так, например, можно выделить достаточно большие фрагменты одного и того же полимера, полученного в разных условиях, но обладающих одинаковой молекулярной массой (например, полиэтилена). Обладая разной разветвленностью макромолекулы, образцы полимера будут обладать разными физико-механическими свойствами. Их можно считать структурными изомерами.

8.2. Структурная изомерия высокомолекулярных соединений. Гомополимеры структурно регулярные и нерегулярные. В гомополимерах структурная изомерия высокомолекулярных соединений

может быть связана с несимметричным строением структурных звеньев и разным порядком их соединения друг с другом, наблюдающимся в процессе синтеза полимера. Регулярность структуры гомополимера можно рассмотреть на примере поливинилхлорида, образующегося при полимеризации винилхлорида ${}^1\text{CH}_2={}\text{}^2\text{CH}-\text{Cl}$. Построение полимерной цепи может происходить двумя способами (рис. 8.1). Первый – это регулярная последовательность соединения второго углеродного атома предыдущего мономера с первым углеродным атомом последующего мономера, т. е. $\text{---}1\text{-}2\text{---}1\text{-}2\text{---}1\text{-}2\text{---}1\text{-}2\text{---}1\text{-}2\text{---}1\text{-}2\text{---}1\text{-}2\text{---}$. Такой полимер называется *регулярным* (рис. 8.1, *в*).

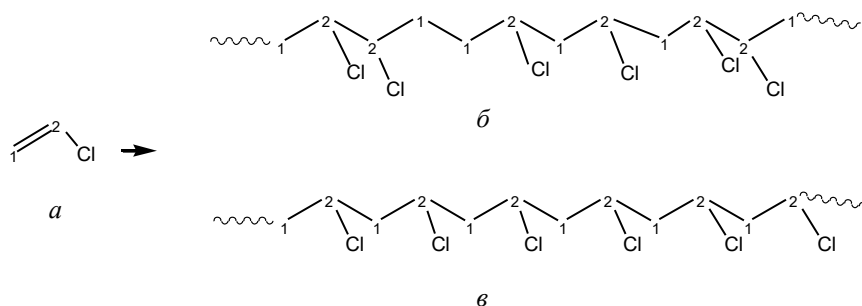


Рис. 8.1. Структурно регулярные и нерегулярные полимеры:
a – винилхлорид (мономер); *б* – нерегулярный поливинилхлорид;
в – регулярный поливинилхлорид

Второй способ – это когда соединение структурных звеньев происходит случайным образом: $\text{---}1\text{-}2\text{---}2\text{-}1\text{---}2\text{-}1\text{---}2\text{-}1\text{---}1\text{-}2\text{---}1\text{-}2\text{---}$. Такой полимер называется *нерегулярным* (рис. 8.1, *б*).

Регулярное или нерегулярное построение цепи в принципе возможно для любого полимера, который синтезируется из мономера, молекулы которого несимметричны относительно двойной связи, например, пропилена, стирола, винилхлорида и т. д. Образование регулярного или нерегулярного полимеров связано с условиями реакции полимеризации.

8.3. Геометрическая (*цис*-, *транс*-) изомерия. Геометрическая изомерия проявляется только в структурах, которым придают жесткость двойная связь или цикл. Рассмотрим причину жесткости двойной связи на примере строения молекулы этилена (рис. 8.2). Связи $\text{C} = \text{C}$, изображаемые двумя одинаковыми черточками, являются разными по приро-

де, хотя и объединены одним названием «двойная связь». Одна из них является σ -связью, а – другая π -связью. Из четырех атомных орбиталей углерода три находятся в состоянии sp^2 -гибридизации, образуют три одинаковые молекулярные гибридные орбитали, лежащие в одной плоскости и образующие друг с другом углы в 120° . Четвертая атомная p -орбиталь углерода остается неизменной и располагается перпендикулярно к плоскости гибридных орбиталей. P -орбиталь состоит из двух одинаковых половинок, одна «висит» над плоскостью гибридных орбиталей, а другая – под этой плоскостью.

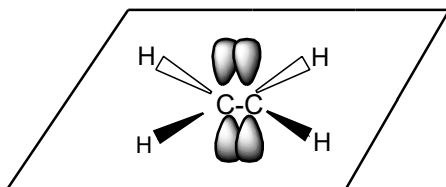


Рис. 8.2. Пространственное изображение молекулы этилена

Атомы углерода, связанные двойной связью, находятся на достаточно близком расстоянии друг от друга. Это приводит к перекрыванию не только лежащих в одной плоскости гибридных орбиталей, но и к боковому перекрыванию негибридизованных p -орбиталей двух соседних атомов углерода. Область перекрывания гибридных sp^2 -орбиталей соседних атомов углерода называют σ -связью, а две области перекрывания p -орбиталей – одной π -связью. Таким образом, имеем следующую жесткую конструкцию расположения орбиталей в пространстве. В одной плоскости располагается область перекрывания гибридных орбиталей, в другой, ей перпендикулярной, находятся области перекрывания p -орбиталей, которые «скрепляют» пространственную конструкцию молекулярных орбиталей и не позволяют отдельным частям молекулы проворачиваться вокруг оси, соединяющей углеродные атомы.

На рис. 8.2 параллельные p -орбитали перекрываются сверху и снизу от плоскости, в которой лежат пять σ -связей молекулы, и образуют связь, называемую π -связью. Плоскости, в которых располагаются σ - и π -связи, перпендикулярны друг другу.

Если в молекуле два одинаковых заместителя, принадлежащих атомам углерода, связанным двойной связью, располагаются по од-

ну сторону от плоскости π -связи, то это *цис-изомер*, а если по разные стороны – то это *транс-изомер* (рис. 8.3).

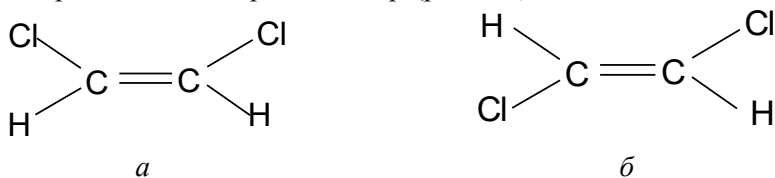


Рис. 8.3. Геометрическая (*цис*-, *транс*-) изомерия:
a – *цис*-1, 2-дихлорэтен; *б* – *транс*-1, 2-дихлорэтен

Геометрическая (*цис*-, *транс*-) изомерия в полимерах. В молекулах полимеров, содержащих в основной цепи двойные связи, также может осуществляться *цис*- или *транс*-расположение CH_2 -групп относительно плоскости π -связи (рис. 8.4). Так, молекула полибутадиена $[-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2]_n$ содержит регулярно повторяющуюся двойную связь.

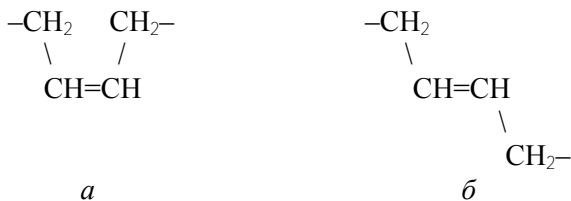


Рис. 8.4. *Цис*-(*a*), *транс*-(*б*) конфигурации бутадиеновых звеньев в молекуле полибутадиена

В случае *цис*-конфигурации происходит изгиб углерод-углеродной цепи (рис. 8.4, *a*), а в случае *транс*-конфигурации – ее распрямление (рис. 8.4, *б*). В процессе полимеризации 1,3-бутадиена теоретически возможно получение 100 %-го *цис*-полибутадиена, в котором все структурные звенья имеют *цис*-конфигурацию, причем вследствие изгиба полимерной цепи вся молекула в целом принимает форму пружины и обладает хорошими деформационными свойствами. Теоретически возможно также получение и 100 %-го *транс*-полибутадиена, в котором все структурные звенья имеют *транс*-конфигурацию. В этом случае, вследствие распрямления полимерной цепи, молекула принимает прямую и жесткую стержнеобразную структуру и обладает слабыми деформационными свойствами. Однако на прак-

тике получение 100 %-х *цис*- и *транс*-полибутадиенов значительно затруднено, и обычно в молекуле полимера присутствует беспорядочное *цис*- и *транс*-распределение групп относительно двойных связей. В зависимости от преобладания той или иной конфигурации полимер обладает либо хорошими, либо плохими деформационными свойствами. Стереорегулярный каучук марки СКД (синтетический каучук дивиниловый) обладает высоким содержанием *цис*-звеньев и по ряду показателей мало отличается от натурального каучука, который имеет также *цис*-конфигурацию структурных звеньев, построенных на основе изопрена (2-метилбутадиена-1, 3). Химическим аналогом натурального каучука является синтетический полиизопрен. При проведении полимеризации в растворе (например, в петролейном эфире) в присутствии металлического лития получают стереорегулярный полиизопрен марки СКИ (синтетический каучук изопреновый) с высоким содержанием *цис*-звеньев. По ряду показателей каучуки СКИ превосходят натуральный каучук.

8.4. **Оптическая изомерия. Стереорегулярные полимеры.** *Две молекулы, являющиеся зеркальными отображениями друг друга представляют собой оптические изомеры (оптические антиподы) и называются энантиомерами.* При совершенно одинаковой последовательности связей между атомами молекулы оптических изомеров несовместимы в пространстве друг с другом, как левая и правая руки. Обладая практически одинаковыми физическими и химическими свойствами, оптические изомеры по-разному взаимодействуют с клетками живых организмов, поскольку живые организмы сами построены из оптически активного, асимметрического материала. Так, например, белки построены из L-аминокислот. Происхождение названия «оптические изомеры» связано с тем, что они вращают плоскость плоскополяризованного света в противоположных направлениях.

Чтобы вещество могло существовать в виде оптических антиподов, оно должно иметь как минимум один атом углерода, связанный с четырьмя различными заместителями. *Атом, несущий четыре различных атома или группы, называется асимметрическим.*

Рассмотрим структурно регулярный гомополимер, полученный из мономера, несимметричного относительно двойной связи, например, пропилена. Все углеродные атомы такого полимера связаны друг с

другом посредством одинарных связей, располагающихся зигзагообразно под углами, близкими к 109° . Если пренебречь свободным вращением атомов вокруг каждой углерод-углеродной связи и представить все атомы углерода расположенными в одной плоскости, то атомы водорода и боковая метильная группа (CH_3-) будут выходить из этой плоскости вверх или вниз. Каждый атом углерода в такой полимерной цепи, связанный с боковой группой можно рассматривать как асимметрический, поскольку он связан с четырьмя разными заместителями, а именно: атомом водорода H , метильным радикалом и двумя остатками полимерной цепи, состоящими из структурных звеньев в количестве m и n . Каждый из этих атомов углерода является центром оптической изомерии. Порядок расположения заместителей относительно асимметрического атома углерода определяет три типа стереоизомерной структуры в полимерной молекуле: синдиотактическая, изотактическая и атактическая стереоизомерия (рис. 8.5). Две из них, а именно синдиотактическая и изотактическая, являются стереорегулярными. В синдиотактической конфигурации полимера боковые группы равномерно чередуются по одну и другую стороны от плоскости углерод-углеродной цепи. В изотактической конфигурации все боковые группы равномерно располагаются по одну сторону от плоскости углерод-углеродной связи. В атактической стереонерегулярной конфигурации расположение боковых групп осуществляется по одну и другую стороны относительно плоскости углерод-углеродной связи произвольно, случайным образом.

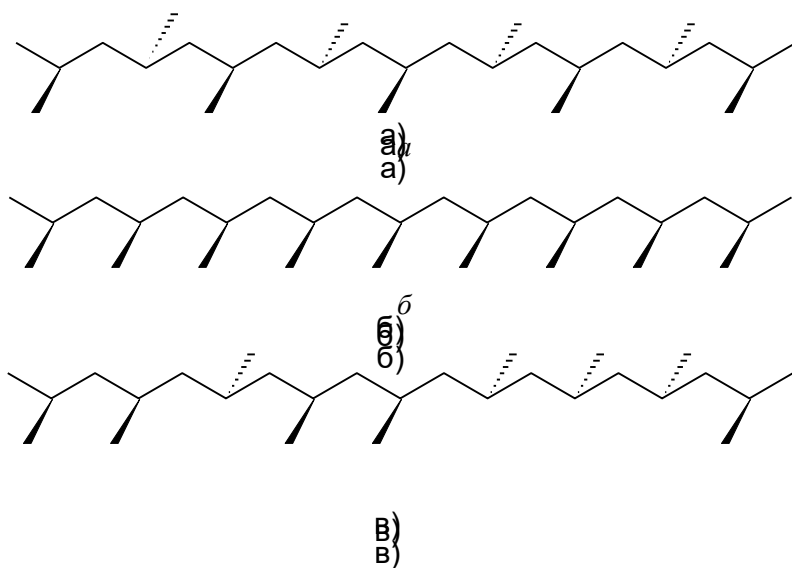


Рис. 8.5. Плоскостная зигзагообразная структура полипропилена с синдиотактической (а), изотактической (б) или атактической (в) конфигурациями

Отметим, что выделение трех указанных типов стереоизомеров (изотактический, синдиотактический и атактический) применимо только для структурно регулярных полимеров, получаемых при определенных условиях реакции. Стереорегулярный изотактический полипропилен образуется, например, при полимеризации на стереоспецифическом катализаторе. Стереонерегулярный атактический поливинилхлорид получается при полимеризации винилхлорида в присутствии органических пероксидов по радикальному механизму.

8.5. Конформация макромолекулы. Понятие сегмента полимерной цепи. Под *конформациями* молекулы понимают множество ее пространственных форм, возникающих вследствие свободного вращения атомных групп вокруг простых одинарных связей¹ под действием тепловой энергии. Полимерная цепь с течением времени принимает множество конформаций. При обычных условиях, как правило, нельзя зафиксировать молекулу в одной строго определенной конформации. Конформация реальной полимерной молекулы меняется во времени от полностью вытянутой до предельно свернутой, следствием чего является изменение расстояния между концами макромолекулы. В любой макромолекуле расстояние между концами цепи значительно меньше действительной длины самой цепи, так называемой «контурной длины» цепи. Именно в значительном различии контурной длины цепи и расстояния между ее концами заложены фундаментальные основы эластичности каучука.

Равновесие между различными конформациями молекул достигается в результате перемещения отдельных частей (сегментов) макромолекулы. *Сегментом называется отрезок цепи, перемещающийся как единое целое в элементарном акте теплового движения.* В самом простом приближении полагают, что молекула полимера состоит из n сегментов, каждый длиной l , свободно соединенных своими концами. Деление цепи на сегменты является условным, так же как и длина сегмента. Физических границ между сегментами в макромоле-

¹ Следует, однако, помнить, что при вращении валентные углы в $109^{\circ}28'$ сохраняются неизменными, а вращение является не свободным, а заторможенным.

куле нет. Под воздействием тепловой, механической и электрической энергии перемещаются именно сегменты макромолекул, а не отдельные атомные группы. Например, в молекуле полиэтилена в процессе теплового движения могут переместиться одновременно несколько групп CH_2 , но не одна или две группы. Перемещение одних атомных групп приводит к перемещению других групп. Таким образом происходит изменение конформации молекулы полимера.

Гибкость полимера зависит от строения макромолекулы. В полимерах, состоящих из неполярных сегментов или сегментов с очень низкой полярностью, сегменты цепи вращаются друг относительно друга с достаточно высокой степенью свободы. Такой полимер называется *гибкоцепным*. В качестве примера можно привести полиэтилен, полистирол и каучук. В *жесткоцепных* полимерах вращение сегментов цепи затруднено из-за стерических факторов (таких, как наличие объемных боковых групп или ароматических колец в основной цепи) или из-за значительных сил притяжения (дипольные или водородные связи) между соседними цепями. К этой группе полимеров относятся полиамиды, ароматические полиэфиры и эфиры целлюлозы. Конформации, реализуемые в полимерных молекулах, меняются от жестких линейных (стержнеобразных) до конформаций гибкого статистического клубка. Однако следует учитывать, что характеристики «гибкоцепной» или «жесткоцепной» полимер относятся к самой макромолекуле. В конденсированном же состоянии подвижность макромолекул сильно ограничена влиянием соседних молекул.

Конфигурация полимерной цепи влияет не только на положение макромолекулы полимера в пространстве в целом, но и на взаимодействие макромолекул между собой, т. е. на способ «упаковки» макромолекул или надмолекулярную структуру полимера (аморфное или кристаллическое состояние полимеров, их агрегатное состояние).

Вопросы к теме 8 «Конфигурация и конформация макромолекулы полимера»

8.1. Что входит в понятие конфигурации полимерной молекулы? Покажите возможности образования макромолекул разной конфигурации на примере полипропилена. Что означает понятие «конформация» макромолекулы?

8.2. 1) Изобразите схему реакции полимеризации бутадиена-1,3. Изобразите структурные звенья полибутадиена в *цис*- и *транс*-конфигурации относительно двойных связей.

2) Повышение в полибутадиене содержания *цис*-конфигурации структурных звеньев (выберите правильный ответ):

- а) улучшает деформационные свойства полимера;
- б) ухудшает деформационные свойства полимера;
- в) не влияет на деформационные свойства полимера.

8.3. 1) Что означает «контурная длина» цепи макромолекулы?

2) Различные пространственные формы макромолекулы, возникающие вследствие свободного вращения атомных групп вокруг простых одинарных связей, называются (выберите правильный ответ и приведите определения для всех предложенных вариантов ответов):

- а) конфигурациями макромолекулы;
- б) сегментами макромолекулы;
- в) оптическими изомерами;
- г) конформациями макромолекулы.

8.4. Изобразите схемы реакций получения следующих полимеров:

- а) полипропилен;
- б) полиэтилен;
- в) полибутадиен;
- г) поливинилхлорид.

Выберите из них те полимеры, которые могут быть стереорегулярными. Для одного из них изобразите фрагмент полимерной цепи, состоящий из пяти структурных звеньев в синдиотактической конфигурации. Асимметрический атом углерода обозначьте звездочкой.

8.5. Если в макромолекуле регулярного поливинилхлорида все атомы хлора расположены по одну сторону от плоскости углерод-углеродных связей, то такой полимер называется (выберите правильный ответ и приведите определения для всех предложенных вариантов ответов):

- а) атактическим;
- б) синдиотактическим;
- в) изотактическим.

Изобразите схему реакции получения поливинилхлорида и фрагмент структуры стереорегулярного поливинилхлорида из пяти звеньев в выбранной вами конфигурации.

8.6. Если в макромолекуле регулярного полистирола бензольные кольца расположены по одну и другую сторону от плоскости углерод-углеродных связей случайным образом, то такой полимер называется (выберите правильный ответ и приведите определения для всех предложенных вариантов ответов):

- а) атактическим;
- б) синдиотактическим;
- в) изотактическим.

Изобразите схему реакции получения полистирола и фрагмент структуры полистирола из семи звеньев в выбранной вами конфигурации.

8.7. Если в макромолекуле регулярного полипропилена метильные радикалы равномерно чередуются по одну и другую сторону от плоскости углерод-углеродных связей, то такой полимер называется (выберите правильный ответ и приведите определения для всех предложенных вариантов ответов):

- а) атактическим;
- б) синдиотактическим;
- в) изотактическим.

Изобразите схему реакции получения полипропилена и фрагмент структуры стереорегулярного полипропилена из пяти звеньев в выбранной вами конфигурации.

8.8. Что называется сегментом макромолекулы? Есть ли физические границы между отдельными сегментами полимерной цепи?

8.9. Полимер, сегменты цепи которого вращаются друг относительно друга с достаточно высокой степенью свободы, называется (выберите правильный ответ и приведите определения для всех предложенных вариантов ответов):

- а) регулярным;
- б) жесткоцепным;
- в) гибкоцепным;
- г) сшитым.

8.10. Полимер, вращение сегментов цепи которого затруднено из-за стерических (пространственных) факторов или из-за значительных сил притяжения между соседними цепями, называется (выберите правильный ответ и приведите определения для всех предложенных вариантов ответов):

- а) гибкоцепным;

- б) жесткоцепным;
- в) термопластичным;
- г) термореактивным.

Тема 9

НАДМОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ

9.1. Агрегатное и фазовое состояния вещества. Физическое состояние полимеров. Аморфное и кристаллическое состояние полимеров.

9.2. Зависимость физического состояния полимеров от температуры: термомеханическая кривая аморфных полимеров. Температуры стеклования, текучести и плавления. Регулярность макромолекулярной структуры полимеров и их кристаллизация.

9.3. Факторы, влияющие на температуру стеклования полимеров; температура термической деформации. Пластификаторы.

Порядок расположения макромолекул полимера относительно друг друга называется *надмолекулярной структурой*. Надмолекулярная структура отражает способ «укладки» макромолекул полимера в конденсированном состоянии, т. е. твердом или жидком агрегатных состояниях.

9.1. **Агрегатное и фазовое состояние вещества. Физическое состояние полимеров.** Полимеры могут существовать только в двух агрегатных состояниях: твердом и жидком. Газообразное состояние для полимеров неизвестно, поскольку энергия межмолекулярного взаимодействия, препятствующая «испарению», настолько велика, что превышает энергию разрыва углерод-углеродных связей, т. е. раньше перехода в газообразное состояние наступает термодеструкция полимера.

Полимер находится в твердом агрегатном состоянии до тех пор, пока под действием силы тяжести он сохраняет свою форму. Если полимер находится в жидком агрегатном состоянии, то под действием силы тяжести он не сохраняет форму, а растекается и принимает форму того сосуда, в котором находится. Детальное изучение структуры вещества в различных агрегатных состояниях привело к понятию фазового состояния вещества.

Фазой называется часть системы, отделенная от других частей той же системы поверхностью раздела, при переходе через которую

свойства изменяются скачком. Низкомолекулярные вещества могут существовать в трех различных фазовых состояниях, а именно: в кристаллическом, жидком и газообразном. Со структурной точки зрения разные фазы различаются порядком расположения молекул относительно друг друга.

В *кристаллической* фазе отдельные атомы или молекулы находятся на своих равновесных позициях и определенный повторяющийся молекулярный порядок сохраняется на расстояниях, в сотни и тысячи раз превышающих размер индивидуальных молекул. Молекулы не обладают молекулярной подвижностью, а способны только к колебательным движениям около положения равновесия. Такое упорядоченное расположение атомов в кристаллическом веществе носит название *дальний порядок*. Веществам, имеющим кристаллическую надмолекулярную структуру, присущи все характеристики твердого агрегатного состояния.

Для веществ, находящихся в *жидком* фазовом состоянии, дальний порядок отсутствует, но это не означает, что в жидкой фазе наблюдается полный хаос во взаимном расположении молекул. Известно, что любая низкомолекулярная жидкость неоднородна по плотности, так как в ней существуют кратковременные флуктуации плотности. Флуктуации плотности возникают благодаря возникновению значительных по величине, но непродолжительных по времени сил межмолекулярного взаимодействия. Время их жизни составляет 10^{-8} – 10^{-10} с. Силы межмолекулярного взаимодействия оказываются столь значительными, что в отдельных микрообъемах при кратковременных флуктуациях плотности молекулы укладываются упорядоченно. Поскольку эти микрообъемы очень малы, то и упорядоченность в расположении молекул называется *ближним порядком*. Чем больше микрообъемы, где сохраняется ближний порядок, тем более упорядоченной является структура жидкости.

Жидкое фазовое состояние могут иметь вещества, находящиеся не только в жидком, но и в твердом агрегатном состоянии. Твердые вещества, сохраняющие ближний порядок при отсутствии дальнего порядка, называются *аморфными*.

Особенности структуры кристаллической и жидкой фаз низкомолекулярных веществ сохраняются также для высокомолекулярных веществ, однако у полимерных веществ, вследствие большой длины и цепного строения молекулы, наблюдается ряд особенно-

стей в физико-механических свойствах. Это относится в первую очередь к особенностям проявления деформационных свойств полимерного вещества.

Деформацией твердого тела называется изменение его формы при действии нагрузки. Все виды деформации разделяются на обратимые, (упругие или эластичные) и необратимые (пластические, вязкие). Нередко наблюдаются одновременно оба вида деформации, в этом случае общая деформация $\epsilon_{\text{общ}}$ равна сумме деформации упругой $\epsilon_{\text{упр}}$ и вязкой $\epsilon_{\text{вязк}}$. Одновременно наличие двух видов деформации проявляется в том, что после снятия нагрузки первоначальная форма восстанавливается лишь частично. Такое поведение характерно для полимеров, причем с ростом температуры доля необратимой деформации в общей величине деформации непрерывно увеличивается.

Для более полной характеристики полимерного вещества с учетом особенностей его деформационных свойств вводится понятие *физического состояния* полимера.

Полимер может существовать в четырех физических состояниях, среди которых можно отдельно выделить три состояния аморфного полимера и состояние кристаллического полимера. Каждому из этих физических состояний соответствует определенное агрегатное и фазовое состояние, а также определенные деформационные свойства.

Полимер в *кристаллическом* состоянии проявляет твердость и прочность. Упорядоченность взаимного расположения звеньев и цепей кристаллического полимера соблюдается на расстояниях, превышающих размеры самих молекул, т. е. наблюдается дальний порядок.

Следующее физическое состояние характеризует физико-механические свойства аморфного полимера и называется *стеклообразным*.¹ В стеклообразном состоянии полимер обладает прочностью, а при охлаждении до определенной температуры ($T_{\text{хр}}$) – хрупкостью. Примером поведения стеклообразного полимера может быть полиметилметакрилат (оргстекло).

Высокоэластическое состояние характерно только для аморфных полимеров и не может быть реализовано в кристаллических полимерах и низкомолекулярных веществах. В высокоэластическом

¹Оконное стекло – твердый неорганический полимер – является типичным представителем аморфного вещества, поэтому аморфное твердое состояние вещества, в том числе полимерного, называют *стеклообразным*.

состоянии полимеры способны к значительным механическим обратимым деформациям (каучуки).

Вязкотекучее – это жидкое агрегатное состояние полимера, в которое переходят и аморфные и кристаллические полимеры по достижении определенной температуры. В этом физическом состоянии полимер под действием силы деформируется *необратимо*.

Аморфное и кристаллическое состояние полимеров. Количественными параметрами надмолекулярной структуры кристаллического полимера являются параметры его кристаллической решетки и степень кристаллизации.

Однако следует помнить, что даже полимеры, считающиеся кристаллическими, не являются кристаллическими на 100 %, поскольку полная кристаллизация полимера не достижима на практике. Степень кристалличности полимеров колеблется в пределах от 30 до 95 %. В кристаллических областях в полимере сегменты цепи образуют небольшие упорядоченные пачки, напоминающие, но не абсолютно повторяющие трехмерные кристаллические решетки низкомолекулярных кристаллов. Эти упорядоченные области в полимерном материале называют *кристаллитами*. Полимер в кристаллитах может приобретать различные формы: спирали, сферолиты (сферические двулучепреломляющие области, состоящие из кристаллических фибрилл, имеющие толщину 100 μ), ламели¹. Кристаллическим (упорядоченным) областям на рентгенограммах полимеров соответствуют четкие полосы, а аморфным (неупорядоченным) – диффузные полосы.

В аморфных областях макромолекула полимера имеет вид свернутого рыхлого клубка, пронизанного проникающими внутрь молекулярного клубка элементами цепей соседних молекул. «Проходными» молекулами полимера называются макромолекулы, которые проходят и через кристаллические, и через аморфные области, связывая между собой перепутанные молекулярные клубки полимера. Благодаря таким молекулам отдельные цепи макромолекул оказываются сцеплены друг с другом и в местах зацеплений наблюдается уплотнение вещества в некотором микрообъеме. Места уплотненных микрообъемов полимера вместе со связывающими их «проходными» молекулами образуют так называемую *флуктуационную*

¹Ламели – пластины, толщиной около 100 Å.

сетку. Под действием теплового движения, а также при действии механического напряжения узлы сетки могут распадаться в одном месте и возникать в другом. В неполярном эластичном полимере при комнатной температуре время оседлой жизни сегмента, входящего в состав узла сетки, составляет от 10 до 10^4 с.

Аморфные и кристаллические полимеры отличаются по плотности. Для данного полимера кристаллический полимер будет обладать наибольшей плотностью, а аморфный – наименьшей. Плотность частично кристаллических полимеров лежит в интервале между плотностями аморфного и кристаллического участков. Со степенью кристаллизации связана также проницаемость полимера. Проницаемость определяется скоростью прохождения молекул жидкости или пара через полимерную матрицу. Эти небольшие молекулы проникают в основном в аморфные области, поэтому с уменьшением степени кристалличности полимера наблюдается увеличение его проницаемости.

Большая проницаемость аморфных областей полимера по сравнению с кристаллическими делает их более доступными не только для молекул воды, но также для кислорода и других реагентов. Больше подвержен окислению кислородом воздуха полимер с более низкой степенью кристалличности. Функциональные группы полимера, находящиеся в аморфных областях, вступают во многие химические реакции, будучи легкодоступными для молекул реагирующих веществ. В связи с этим аморфные области полимера более подвержены химической деструкции. В частности, кислотный гидролиз целлюлозы протекает в ее более проницаемых, аморфных областях.

9.2. Зависимость физического состояния полимеров от температуры. Важную информацию о свойствах полимера при температуре его эксплуатации, о его надмолекулярной структуре, гибкости макромолекул и т. д. дает изучение зависимости механических свойств полимера от температуры.

При нагревании твердые, как кристаллические, так и аморфные, полимеры переходят в жидкое агрегатное состояние, однако в этих переходах есть некоторые отличия.

Анализ хода термомеханической кривой аморфного полимера (рис. 9.1) показывает, что в твердом агрегатном состоянии при низкой температуре деформация полимера составляет доли процента, так как сегментальная и молекулярная подвижности отсутствуют.

Эта часть кривой соответствует области *стеклообразного* физического состояния (I). При нагревании, начиная с температуры, которая называется *температурой стеклования* T_c^1 , деформация начинает увеличиваться, достигая нескольких десятков процентов. Выше температуры стеклования появляется сегментальная подвижность при отсутствии молекулярной подвижности. При дальнейшем нагревании начинается область протяженного плато, где деформация мало зависит от температуры. При этом полимер легко деформируется под действием прилагаемой силы и быстро возвращается в исходное положение при снятии нагрузки. В этой области полимер находится в *высокоэластическом* (III) физическом состоянии.

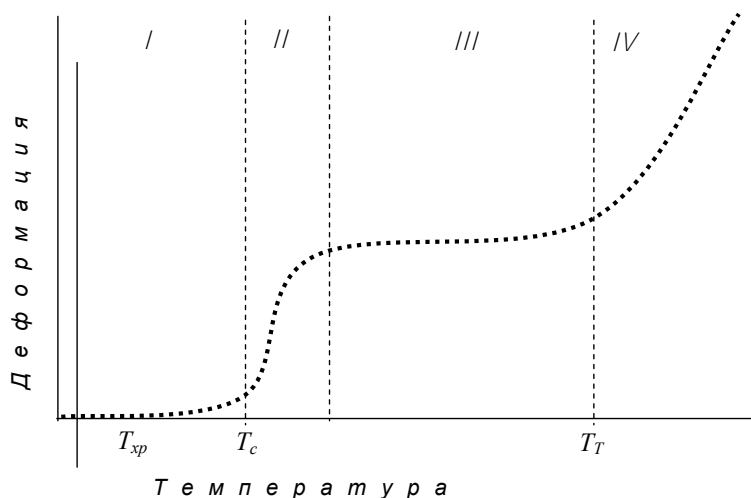


Рис. 9.1. Термомеханическая кривая аморфного полимера:

I — область стеклообразного состояния; II — переходная область; III — область высокоэластического состояния; IV — область вязкотекучего состояния; T_{xp} — температура хрупкости; T_c — температура стеклования; T_T — температура текучести

Высокоэластическая деформация связана с изменением формы макромолекулярных статистических клубков, в результате перемещения сегментов под действием силы, разрушением узлов флуктуационной сетки и образованием новых менее напряженных узлов.

¹Экспериментально определяемая величина температуры стеклования зависит от метода ее определения для данного полимера.

При длительном действии силы развивающаяся сегментальная подвижность приводит к распаду узлов флуктуационной сетки и в конце концов – к увеличению подвижности макромолекул относительно друг друга. Дальнейшее повышение температуры приводит к перемещению молекулярных клубков друг относительно друга, материал переходит в *вязкотекучее* физическое состояние, приобретает свойство текучести (область IV). Этот процесс вызывает появление изгиба на термомеханической кривой, а температура, при которой у аморфного полимера проявляется молекулярная подвижность, вследствие чего полимер переходит в жидкое агрегатное состояние, называют *температурой текучести* T_T . Переход аморфного полимера в вязкотекучее состояние не связан с фазовыми изменениями системы. Во времени не существует четкой границы между моментом окончания эластической (упругой) и началом необратимой вязкой деформации. В некоторый промежуток времени деформация полимера является одновременно и эластической и вязкой, такая деформация называется *вязкоупругой*.

При нагревании высококристаллического полимера он сразу переходит из кристаллического твердого состояния в вязкотекучее, жидкое. Температура, при которой происходит этот фазовый переход, называется *температурой плавления* $T_{пл}$ (рис. 9.2).

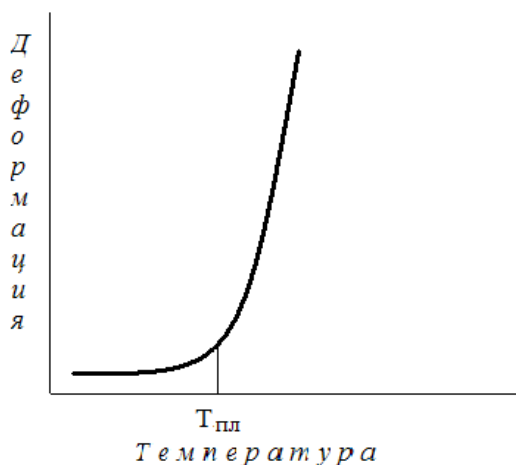


Рис. 9.2. Термомеханическая кривая кристаллического полимера

Регулярность макромолекулярной структуры полимеров и их кристаллизация. При температуре выше $T_{пл}$ и T_g любой полимер представляет собой вязкий расплав. При охлаждении расплава тепловая энергия макромолекул понижается и, в зависимости от конфигурации молекулы и конформаций, принимаемых отдельными цепями, полимер или преимущественно кристаллизуется, или преимущественно стеклится. К кристаллизации способны стереорегулярные полимеры. Так, например стереорегулярный изотактический полистирол преимущественно кристаллизуется и представляет собой кристаллический полимер с температурой плавления 220–240 °С, а стереонерегулярный атактический полистирол преимущественно стеклится и представляет собой аморфный полимер с температурой стеклования 90 °С. Из-за высокой вязкости и большой длины макромолекул образование упорядоченной системы затруднено и процесс кристаллизации, как правило, не идет до конца. Соотношение кристаллической и аморфной частей зависит от нескольких факторов, в частности, от регулярности полимера, а также от температуры и скорости охлаждения. Максимальной кристалличности удастся достичь, если проводить кристаллизацию точно при $T_{пл}$ в течение длительного времени с тем, чтобы дать возможность наибольшему количеству цепей или сегментов цепи проникнуть в области с упорядоченным расположением макромолекул. При очень быстром охлаждении расплава (закаливании) кристаллизации удастся избежать. Таким способом кристаллизующийся полимер можно получить в чисто аморфном виде.

Частично кристаллический полимер обладает как температурой стеклования, так и температурой плавления. Ниже температуры стеклования аморфные области полимера существуют в стеклообразном состоянии, а кристаллические – в кристаллическом. При превышении T_g аморфные области переходят в высокоэластическое состояние, а кристаллические остаются в кристаллическом. При превышении температур плавления и текучести обе области переходят в жидкое состояние.

9.3. Факторы, влияющие на температуру стеклования полимеров; температура термической деформации. Пластификаторы. Температура стеклования является очень важной характеристикой полимерного материала. Она используется для оценки поведения

полимерного материала при механической нагрузке. Величина T_c определяет, будет ли полимер при температуре эксплуатации вести себя как каучук или как пластик. Ниже температуры стеклования полимеру свойственны твердость, хрупкость и стабильность размеров, а выше температуры стеклования – мягкость и эластичность.

Физическое состояние конкретного полимера при комнатной температуре, а также значения температур его стеклования и плавления зависят от молекулярной массы полимера, гибкости макромолекулы и силы межмолекулярных взаимодействий.

Если полимер имеет относительную молекулярную массу примерно до 40000, то T_c растет с ростом молекулярной массы. Выше этой величины молекулярная масса не влияет на температуру стеклования полимеров. Так, для образца полистирола, имеющего относительную молекулярную массу примерно до 10000, температура стеклования растет быстро с ростом молекулярной массы. В интервале от 10000 до 20000 температура стеклования полистирола растет медленно и при дальнейшем увеличении молекулярной массы изменения T_c практически не происходит.

Увеличение гибкости полимерной цепи понижает температуру стеклования. Присутствие ароматической или циклической структуры в основной полимерной цепи, а также объемных боковых заместителей либо сильных межмолекулярных взаимодействий понижает гибкость цепи и тем самым повышает температуру стеклования. Так, присутствие ароматических колец в цепи полиэтилентерефталата приводит к увеличению величины T_c до 69 °С. Высокие значения T_c , характерные для производных целлюлозы (например, для нитрата целлюлозы), обусловлены жесткой кольцевой структурой макромолекулярной цепи. Нилон-6 (полиамид) имеет высокую температуру стеклования (+50 °С) из-за наличия водородных связей между молекулами.

Температуру стеклования понижает добавление некоторых низкомолекулярных веществ, таких как дибутилфталат, диоктилсебацат, диизооктилфталат, трикрезилфосфат и др. Низкомолекулярные нелетучие вещества (в основном жидкости), которые при добавлении к полимеру увеличивают его гибкость и таким образом облегчают его переработку, называют *пластификаторами*. Добавление в полимер даже малых количеств пластификатора значительно

но снижает его T_c . При проникновении молекул пластификатора в полимерную матрицу между ними и сегментами цепи возникают силы притяжения. Это силы притяжения уменьшают действие когезионных сил¹ между полимерными макромолекулами, увеличивают сегментальную подвижность, понижая тем самым величину температуры стеклования. Снижение T_c , в свою очередь, понижает порог хрупкости многих аморфных полимеров.

В полимерной промышленности в качестве эмпирического параметра для сравнения поведения различных полимеров при переходе из твердого состояния в размягченное чаще используют такой параметр, как температура термической деформации. **Температура термической деформации** – это узкий температурный интервал, в котором стандартный образец при данной скорости нагрева деформируется до определенной степени под действием данной нагрузки. Значение этого параметра близко к T_c для аморфных полимеров и к $T_{пл}$ – для высококристаллических.

Вопросы к теме 9 «Надмолекулярная структура и физико-механические свойства полимеров»

9.1. Приведите определение понятия фазы. В каких фазовых состояниях могут существовать

- а) низкомолекулярные вещества;
- б) полимеры?

Почему полимеры не могут существовать в газообразном состоянии?

9.2. Какие особенности структурной организации характерны:

- а) для кристаллической фазы;
- б) для жидкой фазы?

Охарактеризуйте структуру веществ с ближним и дальним порядком в организации молекул.

9.3. Какое агрегатное и фазовое состояние реализуется у аморфного тела? Какой порядок (дальний или ближний) характерен для аморфного тела? Приведите пример аморфного вещества. Что общего у аморфного (стеклообразного) полимера

¹ Когезией называют взаимодействие (сцепление) молекул, атомов, ионов внутри одной фазы (гомогенной части системы).

а) с кристаллическим веществом;

б) жидким веществом?

9.4. Какие характеристики структуры полимера являются общими для всех аморфных полимеров независимо от каждого конкретного вида (выберите правильные ответы):

а) цепное строение макромолекулы;

б) наличие водородных связей между макромолекулами;

в) наличие «флуктуационной» сетки;

г) наличие полярных групп в макромолекуле?

Подробно объясните смысл каждого из приведенных вариантов ответов.

9.5. Какие характеристики структуры полимера являются общими для всех аморфных полимеров независимо от каждого конкретного вида (выберите правильные ответы):

а) наличие ван-дер-ваальсовых взаимодействий между макромолекулами;

б) наличие «проходных» молекул;

в) наличие межмолекулярных диполь-дипольных взаимодействий;

г) наличие полярных групп в макромолекуле?

Подробно объясните смысл каждого из приведенных вариантов ответов.

9.6. От каких факторов зависит способность полимера к кристаллизации? Рассмотрите способность к кристаллизации:

а) изотактического полипропилена;

б) атактического полипропилена.

Какие температурные условия способствуют максимальной кристаллизации полимера при охлаждении его расплава?

9.7. Возможно ли достичь у полимера 100 %-й степени кристаллизации, с чем это связано? Опишите процесс получения полимера в аморфном состоянии методом «закаливания». Какие температурные условия способствуют максимальной кристаллизации полимера при охлаждении его расплава?

9.8. Опишите вид макромолекулы в аморфных областях полимера. Какие молекулы полимера называются «проходными»? Какую роль в надмолекулярной структуре полимера играют «проходные» молекулы?

9.9. Что называется когезией? Какие вещества называют пластификаторами? Как влияет добавление пластификатора на когезионные силы в массе полимера?

9.10. В какой области (аморфной или кристаллической) плотность полимера больше? Имеются два образца полиэтилентерефталата: первый с плотностью $1,33 \text{ г/см}^3$ и второй – с плотностью $1,45 \text{ г/см}^3$. Какой из них кристаллический, а какой – аморфный? Охарактеризуйте надмолекулярную структуру полимера в кристаллических и аморфных областях.

9.11. Как влияет на температуру стеклования:

- а) увеличение гибкости полимерной цепи;
- б) молекулярная масса;
- в) добавление пластификатора?

Какие вещества называют пластификаторами?

Т е м а 10 МЕТОДЫ СИНТЕЗА ПОЛИМЕРОВ

10.1. Функциональность мономеров. Связь строения макромолекулы полимера с функциональностью молекулы мономера.

10.2. Понятие о механизме реакции. Классификация процессов синтеза полимеров.

10.3. Цепная полимеризация: свободнорадикальная, ионная и ионно-координационная. Промежуточные органические частицы реакций полимеризации: органический радикал, органический катион, органический анион. Способы и условия образования органических радикалов и ионов, гомолитический и гетеролитический разрыв связи.

10.4. Ступенчатая полимеризация: поликонденсация и полиприсоединение. Наиболее важные типы реакций поликонденсации.

10.1. **Функциональность мономеров.** Молекулы полимеров образуются в результате реакций между функциональными группами мономеров. *Молекулярной* или *структурной функциональностью* (f) называется число функциональных групп, входящих в структуру молекулы органического соединения¹. В условиях данной реакции часть

¹ Понятие функциональности мономера было введено в химию высокомолекулярных соединений У. Карозерсом, работы которого сыграли большую роль в развитии представлений о линейной и трехмерной поликонденсации.

функциональных групп может быть неактивна. *Практическая* или реализуемая *функциональность* (f_p) мономера определяется числом его функциональных групп, реагирующих в условиях реакции.

Геометрическое строение макромолекулы образующегося полимера (линейная, разветвленная или пространственно-сшитая форма молекулы) определяется как количеством функциональных групп в мономере, так и количеством одинарных химических связей, которое может образовать одна реагирующая в условиях реакции функциональная группа. Поэтому реакционноспособные функциональные группы разделяют на одноактные, – те которые в реакции получения полимера способны образовывать только одну новую связь (например –ОН, –СООН, –NH₂, –SH и др.), двухактные, которые образуют две связи (например >C=C<, –N=C=O и др.), и полиактные, образующие более двух связей (–C≡C– и др.).

Для образования линейного полимера в простейшем случае используются мономеры, имеющие в молекуле две одноактные функциональные группы ($f_p = 2$) или одну двухактную ($f_p = 1$). В любом из этих случаев одна молекула мономера образует две новые связи, что дает возможность образовать линейную цепь полимера. Для образования пространственно-сшитых или разветвленных полимеров в системе должны присутствовать молекулы мономеров, имеющие в своем составе более двух одноактных ($f_p \geq 3$) либо более одной двухактной ($f_p \geq 2$) функциональной группы, реагирующих между собой.

10.2. Понятие о механизме реакций. *Большинство органических реакций проходит через несколько последовательных простых стадий. Механизм реакции называется детальное описание кинетики, пространственной направленности отдельных стадий с рассмотрением вида промежуточных частиц.* Для установления механизма органических реакций необходимо на современном уровне знаний иметь полное представление о количестве промежуточных стадий, частицах вещества, которые образуются на отдельных стадиях, природе их взаимодействия, характере разрыва и образования связей, изменении энергии химической системы на всем пути ее перехода от начального к конечному состояниям. Механизм должен согласовываться со стереохимией и кинетикой процесса.

Общая скорость сложной химической реакции ограничена скоростью ее наиболее медленной стадии, которая называется *лимити-*

рующей. Скорости каждой из составляющих элементарных реакций связаны с их энергиями активации. *Энергия активации* – это та энергия, которая необходима для осуществления эффективного столкновения молекул, приводящего к их взаимодействию. Ее можно определить так же, как энергию, необходимую для достижения системой переходного состояния, иначе называемого активационным комплексом, превращение которого в продукты реакции происходит уже самопроизвольно. Чем меньше величина энергии активации реакции, тем выше скорость реакции. Использование катализатора приводит к существенному уменьшению величины энергии активации и соответственно – возрастанию скорости химической реакции.

Классификация процессов синтеза полимеров. Классификация реакций полимеризации, принятая в настоящее время, основана на механизме реакции. Различают цепные (полимеризация) и ступенчатые процессы (поликонденсация и полиприсоединение) образования полимерной макромолекулы.

Реакция полимеризации – это процесс образования полимера за счет последовательного присоединения молекул мономера к растущей макромолекуле, протекающий с разрывом кратных связей или при раскрытии циклов. Полимеризация не сопровождается выделением побочных низкомолекулярных продуктов, поэтому состав структурного звена совпадает с составом мономера. По цепному механизму в реакции полимеризации происходит образование полиэтилена, пропилена и других полимеров.

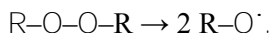
Реакция поликонденсации – это процесс образования полимера за счет химического взаимодействия функциональных групп молекул мономеров, сопровождающийся отщеплением молекул низкомолекулярных веществ. По ступенчатому механизму в реакции поликонденсации образуются полиамиды, полиэфиры и другие полимеры.

Реакция полиприсоединения – это процесс образования полимера путем химического взаимодействия функциональных групп молекул мономеров, протекающий без выделения низкомолекулярных продуктов. По ступенчатому механизму в реакции полиприсоединения образуются полиуретаны.

10.3. **Цепная полимеризация: свободнорадикальная, ионная и ионно-координационная.** В зависимости от природы промежуточных частиц можно выделить три типа цепных реакций полиме-

ризации – это свободно-радикальная, ионная и ионно-координационная полимеризация. Любая цепная реакция, независимо от природы промежуточных частиц, включает в себя три основные стадии, а именно: инициирование, рост и обрыв цепи. Рассмотрим особенности протекания каждой стадии цепной реакции на примере свободнорадикальной полимеризации.

1. **Стадия инициирования.** Свободно-радикальная полимеризация инициируется радикалами, которые образуются при гомолитическом распаде молекул инициаторов. Инициаторами являются молекулы веществ, которые не требуют большого количества энергии для разрыва связи, это азосоединения, пероксиды, гидропероксиды, перэферы¹ и перкислоты². Гомолитический разрыв ковалентной связи – это такой тип разрыва, когда каждая из образующихся частиц получает по одному электрону от разорвавшейся связи (симметричный разрыв). Гомолитический разрыв сопровождается образованием свободных радикалов – частиц с неспаренным электроном:



Условия гомолитического разрыва: высокие температуры, воздействие излучения с высокой энергией (фотоиндуцированная полимеризация), нахождение реагирующих веществ в условиях газовой фазы или неполярного растворителя, иногда наличие соответствующего катализатора гомолитического разрыва связи³.

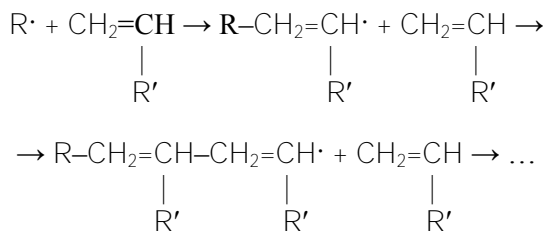
2. **Стадия роста цепи.** Образующиеся из молекул инициаторов свободные радикалы содержат неспаренный электрон и стремятся атаковать молекулу мономера. Удобным объектом для атаки, если мономер содержит двойную связь, являются π -электроны двойной связи, располагающиеся на некотором удалении от ядер и от оси молекулы. Последствием атаки радикала является то, что один из электронов π -связи образует σ -связь с радикалом инициатора, а другой электрон π -связи становится неспаренным и переходит на концевой

¹ Примером перэфира – инициатора свободнорадикальной полимеризации – может быть *трет*-бутил-пербензоат $\text{C}_6\text{H}_5\text{-COOOC}(\text{CH}_3)_3$.

² Примером перкислоты – инициатора свободнорадикальной полимеризации – может быть перуксусная (надуксусная) кислота – $\text{CH}_3\text{-COOOH}$.

³ В отличие от гомолитического разрыва *гетеролитический* разрыв связи не является симметричным и протекает с образованием ионов.

углеродный атом. При этом на мономере образуется свободнорадикальный активный центр, который атакует двойную связь следующей молекулы мономера с переносом активного центра на следующее структурное звено и т. д. Процесс протекает с высокой скоростью и сопровождается высвобождением энергии порядка 80 кДж.



3. **Стадия обрыва цепи.** Вслед за стадией роста происходит обрыв цепи, связанный с исчезновением в системе свободных радикалов, и продолжение роста цепи останавливается. Для остановки полимеризации после достижения определенной степени превращения в промышленности используют *ингибиторы* – химические вещества, способные замедлять или прекращать рост цепи за счет превращения активных свободных радикалов в стабильные продукты или малоактивные радикалы¹. В производстве полимеров в качестве ингибиторов используют гидрохинон, нитробензол, динитробензол, бен-зотиазин и др. Атмосферный кислород также является хорошим ингибитором, поэтому радикальную полимеризацию обычно осуществляют в атмосфере азота.

Ионная полимеризация также проходит рассмотренные выше три стадии цепных реакций, но в случае ионной полимеризации реакцию инициируют не свободные радикалы, а ионы. Ионная полимеризация может быть катионной или анионной. Для инициирования реакции необходимо возникновение иона, способного атаковать π-связь моле-

¹ Другое использование ингибиторов – защита мономеров от полимеризации. Мономеры синтезируют и хранят в присутствии небольших количеств ингибиторов, иначе из-за высокой активности мономеров они способны полимеризоваться уже при их производстве или хранении. Без ингибиторов большинство мономеров невозможно транспортировать с одного места в другое и хранить до их использования. Перед полимеризацией мономеры либо освобождают от ингибиторов перегонкой мономеров или промывкой растворами едкого натрия или калия, либо вводят избыточное количество инициатора в реакцию полимеризации.

кулы мономера. При механизме *катионной полимеризации* активным ионом может быть катион водорода комплексного соединения, образующегося при взаимодействии сильных кислот Льюиса, таких как BF_3 , AlCl_3 , TiCl_4 (катализатор), с небольшими количествами воды или метанола (сокатализатор). Одним из таких комплексных соединений является $[\text{BF}_3 \cdot \text{OH}] \text{H}^+$ – комплексное соединение, обладающее свойствами сильной кислоты.

Протон комплексного соединения за счет положительного заряда перетягивает к себе электроны π -связи и образует σ -связь со структурным звеном. Положительный заряд протона при этом переходит к дальнему концу атакующей молекулы мономера, образуется катион карбония¹, который затем атакует электроны π -связи второй молекулы мономера – так происходит рост цепи. В конце концов цепь обрывается, при этом происходит регенерация исходного катализатора. Примерами мономеров, способных участвовать в катионной полимеризации, являются изобутилен, стирол, метилстирол и многие простые виниловые эфиры. Энергия активации катионной полимеризации обычно не более 65 кДж, и с понижением температуры скорость реакции возрастает. Полимеризация изобутилена, например под действием BF_3 , проходит за несколько секунд при -100°C , причем образуется полимер очень большой молекулярной массы.

При *анионной полимеризации* отрицательно заряженный ион катализатора атакует двойную связь молекулы мономера, образует с ней σ -связь, а смещаемые электроны образуют отрицательный заряд, который становится активным центром присоединения для следующей молекулы мономера. Для инициирования анионной полимеризации используют вещества основного характера, комплексы щелочных металлов с ароматическими углеводородами, амиды, гидроксиды, алкоксиды щелочных металлов. К мономерам, способным полимеризоваться по анионному механизму, относятся акрилонитрил, стирол, бутадиен, изопрен (2-метилбутадиен-1,3).

Реакции полимеризации, в особенности олефинов и диенов, катализируемые металлоорганическими соединениями, относятся к категории *ионно-координационной полимеризации*. Ионно-координационная полимеризация позволяет получать строго стереорегу-

¹ Катионом карбония называется катион с положительным зарядом на атоме углерода.

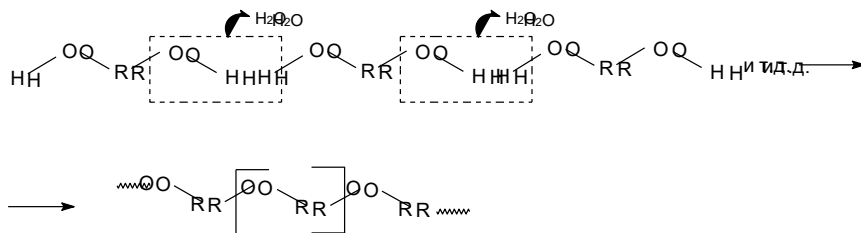
лярные полимеры при соответствующем подборе системы катализатор-растворитель. Наиболее известными ионно-координационными катализаторами являются катализаторы Циглера–Натта. Они были открыты в 1953 г. и представляют собой комплексы металлоорганических соединений с солями переходных металлов, в частности комплексы триэтилалюминия с солями титана: например $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 + \text{TiCl}_4$ ¹.

10.4. Ступенчатая полимеризация: поликонденсация и полиприсоединение. При ступенчатой полимеризации построение полимерной цепи происходит за счет взаимодействия одноактных функциональных групп мономеров. Реакция протекает последовательно-ми, независимыми актами, и рост цепи происходит медленно.

Ступенчатая полимеризация, сопровождающаяся выделением низкомолекулярных соединений, называется *реакцией поликонденсации*. При поликонденсации размер молекулы увеличивается с относительно низкой скоростью: сначала из мономеров образуется димер, затем – тример, тетрамер и т. д., которые реагируют друг с другом до полимера. При ступенчатом синтезе полимера процесс его образования протекает ступенями, молекулярная масса нарастает постепенно. Выход и молекулярная масса полимера зависят от продолжительности реакции. Полученные в результате поликонденсации промежуточные молекулы устойчивы и могут быть выделены.

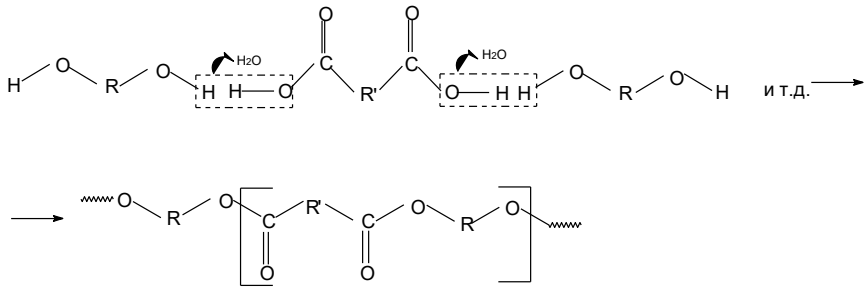
К наиболее важным типам реакций поликонденсации относятся:

1) поликонденсация диолов, приводящая к образованию простых полиэфиров:

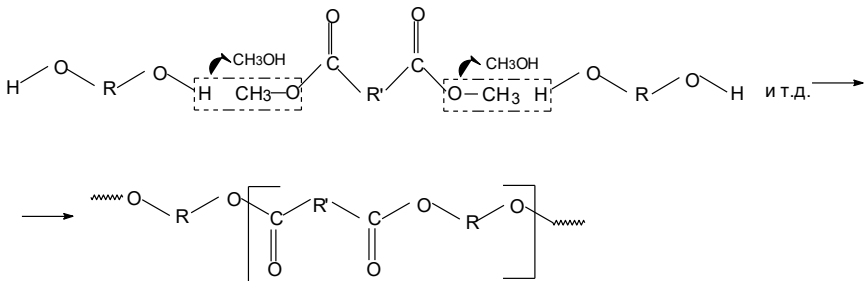


¹ За работы по полимеризации немецкий химик Карл Циглер и итальянский химик Джулио Натта были удостоены Нобелевской премии по химии в 1963 г.

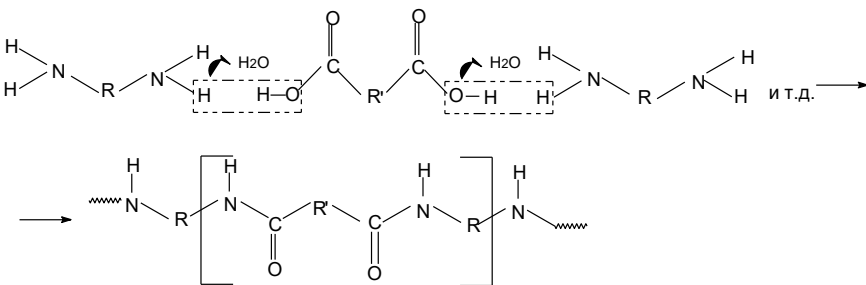
2) поликонденсация диолов и дикарбоновых кислот, приводящая к образованию сложных полиэфиров:



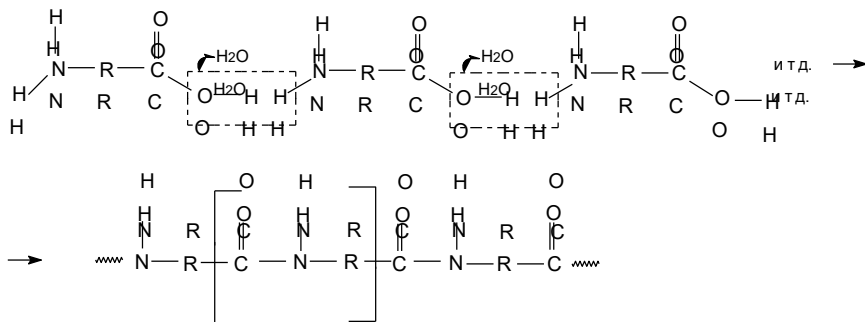
3) поликонденсация диолов и диметилвых эфиров дикарбоновых кислот, приводящая к образованию сложных полиэфиров:



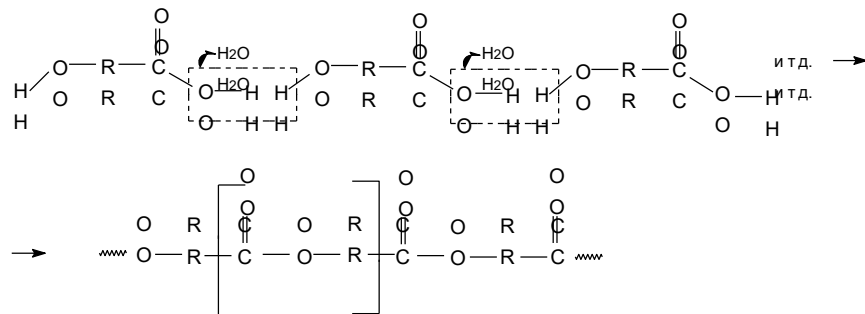
4) поликонденсация дикарбоновых кислот и диаминов, приводящая к получению полиамидов (найлонов):



5) гомополиконденсация аминокислот, приводящая к образованию полиамидов:

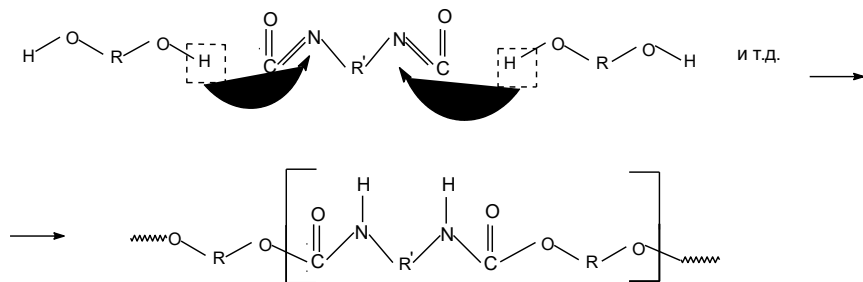


6) гомополиконденсация гидроксикислот, приводящая к получению сложных полиэфиров:



Полиприсоединением называется ступенчатая полимеризация, в которой рост цепи осуществляется за счет миграции атомов от одной молекулы к другой. Здесь, так же как и в цепных реакциях, не происходит выделения низкомолекулярного продукта, но в отличие от цепной реакции рост полимерных цепей происходит за счет постепенного (ступенчатого) присоединения молекул мономера друг к другу. Промежуточные соединения, которые образованы постепенным присоединением молекул мономера друг к другу, вполне устойчивы. Реакцией полиприсоединения получают, например, полиуретаны. В процессе их получения из диолов и диизоцианатов

подвижный атом водорода гидроксильной группы диолов мигрирует и присоединяется к атому азота изоцианатной группы (рис. 11.2).



Вопросы к теме 10 «Методы синтеза полимеров»

10.1. Молекулу мономера пропилена можно охарактеризовать (выберите правильные ответы):

- а) как имеющую одну одноактную функциональную группу ($f = 1$);
- б) имеющую одну двухактную функциональную группу ($f = 2$);
- в) способную образовать линейную молекулу полимера;
- г) способную к образованию структуры трехмерного пространственного полимера.

Напишите уравнение полимеризации пропилена.

10.2. Что такое энергия активации, активационный комплекс? Как влияет катализатор на энергию активации и скорость реакции?

10.3. Какие три стадии включает в себя цепная реакция. Охарактеризуйте каждую из стадий.

10.4. Каким типом разрыва связи инициируется свободнорадикальная реакция? Охарактеризуйте этот тип разрыва связи.

10.5. Реакцией цепной полимеризации можно получить полиэтилен, политетрафторэтилен, поливинилхлорид, полистирол. Изобразите схемы реакций их получения из соответствующих мономеров.

10.6. Цепной полимеризацией винилацетата эмульсионным способом¹ в присутствии перекисных инициаторов и температуре 65–75 °С получают поливинилацетат. Изобразите схему реакции получения это-

¹ Мономер при эмульсионной полимеризации диспергирован в водной фазе в виде очень мелких капелек.

го полимера. К какому классу соединений относится мономер? Одним из возможных инициаторов реакции полимеризации может быть *трет*-бутилпероксид. Напишите его формулу и процесс разложения на радикалы. Какой тип распада связи осуществляется при этом?

10.7. Какие вещества называются ингибиторами? Почему радикальную полимеризацию часто проводят в атмосфере азота?

10.8. Поливиниловый спирт получают путем кислотного или щелочного гидролиза поливинилацетата. Изобразите схему реакции полимеризации винилацетата и уравнение реакции гидролиза полученного поливинилацетата.

10.9. Какие вещества являются инициаторами катионной полимеризации? Как влияет температура на скорость реакции при катионной полимеризации?

10.10. Какие вещества необходимы для иницирования анионной полимеризации? Какие мономеры способны полимеризоваться по механизму анионной полимеризации? Напишите их формулы и изобразите схемы реакций полимеризации.

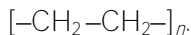
10.11. Как называется ступенчатая полимеризация, проходящая с выделением низкомолекулярных веществ? Приведите пример такой реакции.

Т е м а 11 ПОЛИМЕРЫ ДЛЯ УПАКОВКИ

11.1. Типы полимерных материалов, применяющихся в упаковочном производстве: полиэтилен высокой и низкой плотности, полипропилен, полистирол, поливинилхлорид (ПВХ) и др.

11.2. Полиэфиры.

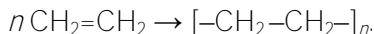
Полиэтилен (ПЭ, PE). Структурная формула полиэтилена



Исходным сырьем для получения является этилен, который получают при крекинге нефти, гидрированием¹ ацетилена или дегидратацией этанола.

¹ Реакциями гидрирования называют реакции присоединения водорода. Реакции отнятия водорода от соединения называются реакциями дегидрирования.

Схема реакции получения полиэтилена



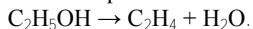
Полиэтилен производят в основном в виде двух модификаций: полиэтилена низкой и высокой плотности.

Полиэтилен низкой плотности (ПЭНП, LDPE) получают при температуре 180–270 °С и давлении порядка 150 МПа, в качестве инициатора радикальной полимеризации используя кислород². С учетом необходимости высокого давления при реакции образования полимера, эту модификацию называют полиэтиленом высокого давления (ПВД). ПЭНП растворим при повышенных температурах в четыреххлористом углероде, толуоле, трихлорэтилене и т. д. Растворимый полимер выпадает в осадок при охлаждении раствора до комнатной температуры.

Полиэтилен высокой плотности (ПЭВП, HDPE) получают при относительно низких давлениях (не превышающих 1 МПа) и температуре 60–80 °С с участием катализаторов Циглера–Натта. Эту модификацию полиэтилена называют также полиэтиленом низкого давления (ПНД).

Получаемые модификации полиэтилена различаются структурой макромолекулы. Полиэтилен низкой плотности состоит из разветвленных макромолекул, в то время как полиэтилен высокой плотности содержит в основном линейные цепи. Структура молекул, в свою очередь, приводит к различиям в свойствах полимера. Так, разветвленные молекулы ПЭНП не обеспечивают достаточно плотного соприкосновения молекул, поэтому ПЭНП имеет более низкую степень кристалличности (40 %), более низкую плотность (0,91–0,92 г/см³) и температуру плавления (110–124 °С) по сравнению с ПЭВП. В противоположность полиэтилену низкой плотности линейная струк-

¹ Реакциями дегидратации называют реакции отнятия молекул воды от соединения. Реакции присоединения воды называются реакциями гидратации. Дегидратация спирта этанола происходит при пропускании его паров над нагретым до 400 °С Al₂O₃ (парофазная дегидратация) или при нагревании до температуры выше 140 °С в присутствии избытка концентрированной серной кислоты (водоотнимающее средство):



² В реакции получения ПЭНП используют также и другие инициаторы: пероксиды, гидропероксиды и азосоединения.

тура макромолекулы ПЭВП обеспечивает более плотное соприкосновение друг с другом протяженных участков молекул. Вследствие этого кристалличность ПЭВП возрастает по сравнению с ПЭНП и достигает 90 %, плотность составляет 0,965 г/см³, температура плавления находится в интервале 144–150 °С.

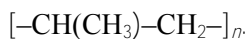
Свойства полиэтиленов низкой и высокой плотности различаются достаточно сильно, поэтому каждая из модификаций имеет свою область применения.

Достоинства ПЭНП – в его высокой газопроницаемости и гибкости, недостатки – в низкой термостойкости. Гибкость тонкой пленки – ее собственное свойство, не связанное с необходимостью добавок пластификатора к полимеру. Пленку из ПЭНП используют в сельском хозяйстве и для упаковки стройматериалов, текстильных товаров и т. д. Высокая газопроницаемость позволяет использовать полиэтиленовую пленку для хранения замороженных пищевых продуктов. Пленка из полиэтилена составляет 57 % всей выпускаемой пленки.

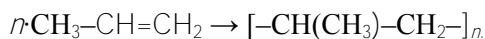
Для упаковки используется также линейный полиэтилен низкой плотности (ЛПЭНП). Основными преимуществами ЛПЭНП по сравнению с ПЭНП являются более высокая химическая стойкость; более высокие эксплуатационные свойства как при низких, так и при высоких температурах; большая устойчивость к растрескиванию; повышенная стойкость к проколу и раздиру.

ПЭВП используется в тех случаях, когда от материала требуются большая жесткость, малая проницаемость и химическая устойчивость. ПЭВП широко используется для производства труб, емкостей, в том числе для хранения химических реактивов, а также для различных изделий домашнего обихода.

Полипропилен (ПП, РР). Структурная формула полипропилена



Полипропилен получают реакцией полимеризации из пропилена (пропена):



Полипропилен получают стереоспецифической полимеризацией на катализаторах Циглера–Натта. При содержании изотактической формы в полимере от 80 до 100 % полипропилен плавится при тем-

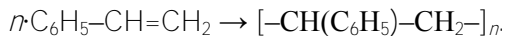
пературе от 160 до 174 °С. Макромолекулы изотактического полипропилена преимущественно линейны и принимают спиральную конформацию. Полипропилен имеет достаточно высокую степень кристалличности (50–60 %), отличается жесткостью и высокой прочностью на растяжение, устойчив к действию большинства реагентов: кислот, щелочей, масел и др.

Полипропилен является одним из тех полимеров, которые находят разнообразное применение. Он выпускается в виде пластмассы и в виде волокна. В качестве пластмассы полипропилен используется для изготовления таких изделий, как трубы, упаковочная пленка¹. Из полипропилена изготавливают также емкости для продуктов, которые можно мыть в посудомоечной машине. Это возможно, поскольку полипропилен не плавится при температурах ниже 160 °С. Поскольку температура плавления полипропилена намного превышает температуру кипения воды, из него можно изготавливать изделия для медицинских целей, которые можно подвергать стерилизации. В виде волокна полипропилен используется для изготовления ковровых покрытий.

Полистирол (ПС, PS). Полистирол, иначе называемый поливинилбензолом, имеет следующее структурное звено:



В промышленности полистирол получают, проводя реакцию свободно-радикальной полимеризации стирола суспензионным² или блочным³ методами:



Промышленный полистирол в большинстве случаев имеет атактическую конфигурацию, что обуславливает его аморфность и растворимость во многих растворителях. Объемные фенильные боковые группы препятствуют упорядоченному расположению молекул и формированию кристаллических образований. Возможна термическая деполимеризация полистирола, приводящая к мономеру и ряду низкомолекулярных продуктов. Полистирол обычно состоит из линейных макромолекул, химически инертен и достаточно морозостоек

¹ Пленка из полипропилена составляет 23 % всей выпускаемой пленки.

² При суспензионной полимеризации реакция проходит между молекулами мономера, диспергированного в воде в виде стабилизированных мелких капель.

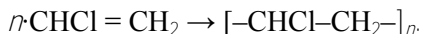
³ При блочной полимеризации реакционная система гомогенна.

(до $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$). Окислители, восстановители, кислоты и щелочи не оказывают на него заметного воздействия. Полистирол термопластичен, легко перерабатывается в диапазоне температур $190\text{--}240\text{ }^{\circ}\text{C}$. Он широко используется для производства упаковочных материалов и литых предметов домашнего обихода: контейнеров, бутылок, игрушек и т. д. Вспененный полистирол (пенополистирол)¹ – легкий и дешевый упаковочный материал.

Основные недостатки полистирола – его хрупкость, токсичность при деструкции, деформация при температурах выше $85\text{ }^{\circ}\text{C}$, горючесть. Для улучшения потребительских свойств получаемого полимерного материала стирол используют в комбинации с другими мономерами. Сополимер стирола с акрилонитрилом – прозрачный пластик с отличной ударной прочностью, используемый для производства литой посуды и деталей различных машин. Акрилонитрил-бутадиен-стирольный (АБС) полимер – пластик, обладающий хорошей прочностью и жесткостью, легко подвергается переработке литьем под давлением при производстве упаковочных контейнеров.

Поливинилхлорид (ПВХ, PVC), имеющий строение $[-\text{CHCl}-\text{CH}_2-]_n$, получают в основном эмульсионным методом при низких температурах.

Схема реакции полимеризации



Некоторые количества получают в блоке или суспензии при температурах около $50\text{--}80\text{ }^{\circ}\text{C}$ в специальных автоклавах, поскольку мономер при этих температурах представляет собой газ и реакцию следует проводить при повышенных давлениях. Чистый ПВХ представляет собой роговидный материал и трудно перерабатывается, поэтому при переработке добавляются пластификаторы, иногда до 30%. Гибкость пластика на основе ПВХ зависит от количества добавленного пластификатора.

11.2. Полиэфирные (сложные). Полиэфирные полимеры образуются при реакции поликонденсации между многоосновными кисло-

¹ Вспенивание обычно достигается добавлением в полимерную массу пено- или газообразователей.

тами или их ангидридами и многоатомными спиртами. Полиэфиры имеют сложноэфирную группировку атомов в основной цепи. Среди кислотных компонентов наибольшее значение имеют фталевая кислота и ее ангидрид, малеиновый ангидрид, терефталевая, адипиновая и себациновая кислоты; из спиртов чаще всего используются глицерин, этиленгликоль, 1,2-пропиленгликоль и пентаэритрит. Например, при реакции поликонденсации между адипиновой кислотой и этиленгликолем образуется алифатический полимер полиэтиленадипинат (рис. 11.1).

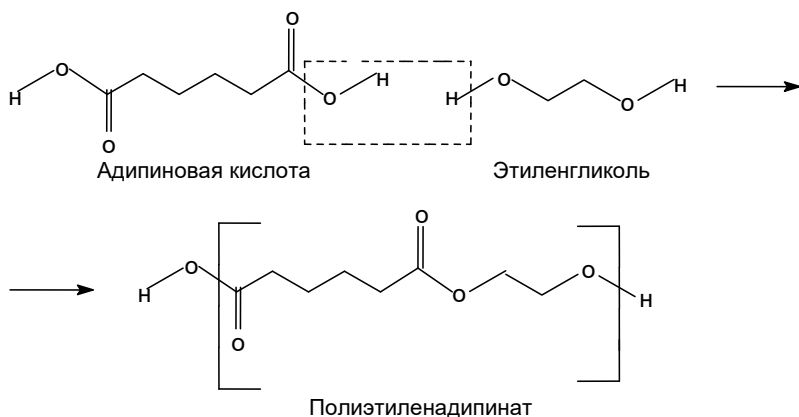


Рис. 11.1. Схема реакции образования полиэтиленадипината

Поликонденсация проводится путем нагревания спирта с эквивалентным количеством кислоты в присутствии кислых катализаторов.

Важное промышленное значение имеет полиэтилентерефталат (ПЭТ, PET), имеющий ароматические кольца в основной цепи. Исходным материалом для его синтеза служат диметиловый эфир терефталевой кислоты и этиленгликоль.

В промышленном масштабе ПЭТ впервые начал выпускаться как волокнообразующий полимер, известный на рынке под торговыми марками лавсан, полиэстер, терилен. Пряжение волокна осуществляется из расплава с последующей вытяжкой при 80–120 °С. Волокно обладает высокой механической прочностью и большой устойчивостью к действию повышенных температур, света, истирания и окислителей. Полиэстер является заменителем натуральной шерсти.

ПЭТ можно получать как в аморфном, так и в кристаллическом состоянии. Аморфный полиэтилентерефталат (АРЕТ) – твердый прозрачный материал, кристаллический – твердый непрозрачный бесцветный. Степень кристалличности может быть отрегулирована отжигом при температуре между температурой стеклования и температурой плавления.

В настоящее время ПЭТ занимает одно из ведущих мест в индустрии полимерной упаковки.

Полиамиды (ПА, РА). Отличительной чертой полиамидов является наличие в основной молекулярной цепи повторяющейся амидной группы $-C(O)-NH-$. Различают алифатические и ароматические полиамиды. Известны полиамиды, содержащие в основной цепи как алифатические, так и ароматические фрагменты.

В названиях алифатических полиамидов после слова «полиамид» ставят цифры, обозначающие число атомов углерода в мономерах, использованных для синтеза полиамида. Так, полиамид на основе ϵ -капролактама называется полиамидом-6 или РА 6. Полиамид на основе гексаметилендиамина и адипиновой кислоты – полиамидом-6,6 или РА 66 (первая цифра показывает число атомов углерода в диамине, вторая – в дикарбоновой кислоте). Помимо обычных обозначений для полиамидов могут использоваться и названия торговых марок: капрон, нейлон, анид, капролон, силон, перлон, рильсан.

Полиуретаны (ПУ, PU) – синтетические гетероцепные полимеры, которые получают реакцией полиприсоединения между ди- или полиизоцианатами и диолами (рис. 11.2).

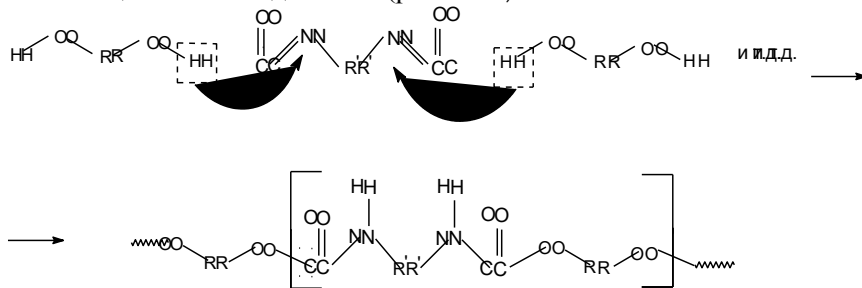


Рис. 11.2. Схема реакции образования полиуретана

В упаковочном производстве полиуретаны используются главным образом в качестве клеев. Основное преимущество, которым обладает полиуретановый клей, – великолепная адгезия практически к любой склеиваемой поверхности. С помощью такого клея можно эффективно склеивать полиэфирные, полипропиленовые и другие полимерные пленочные материалы в сочетании с металлической фольгой. Полиуретановые клеи на основе полиэфиров и полиизоцианатов-отвердителей обеспечивают надежную склейку при изготовлении специальных упаковочных средств, гарантирующих сохранность пищевой продукции в условиях вакуума, криогенных воздействий, повышенной влажности. Качественный полиуретановый клей способен без изменений выдерживать колебания температуры от -50 до $+120$ °С, кроме того, он не пропускает влагу.

Пенополиуретаны находят применение при производстве мягкой мебели.

Целлюлоза – основной продукт для производства упаковочного картона, целлофана, бумаги. Целлюлоза относится к природным полимерам, из нее состоит основная масса древесины, а также хлопок, лен, конопля и др.

В молекуле циклической β -D-глюкозы, из которой построена макромолекула целлюлозы, присутствует пять гидроксильных групп. Две из них, а именно гидроксильная группа первого атома углерода (1 C) (глюкозидный гидроксил) и гидроксильная группа четвертого атома углерода (4 C) принимают участие в связывании с соседними молекулами глюкозы, образуя цепь, в которой остатки глюкозы связаны между собой посредством 1, 4-глюкозидной связи (рис. 11.3).

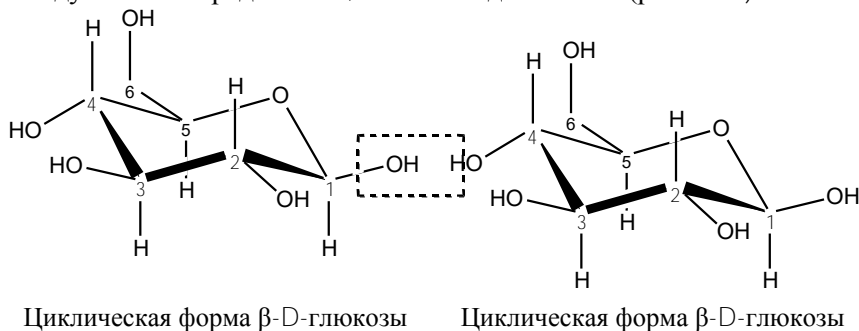


Рис. 11.3. Образование 1,4-глюкозидной связи

Строение повторяющегося структурного звена можно упрощенно выразить формулой $C_6H_7O_2(OH)_3$, которая отражает присутствие в каждом звене трех свободных гидроксильных групп. Три оставшиеся свободными гидроксильные группы принимают участие в образовании водородных связей как между структурными звеньями одной цепи, так и в образовании межмолекулярных водородных связей (рис. 11.4).

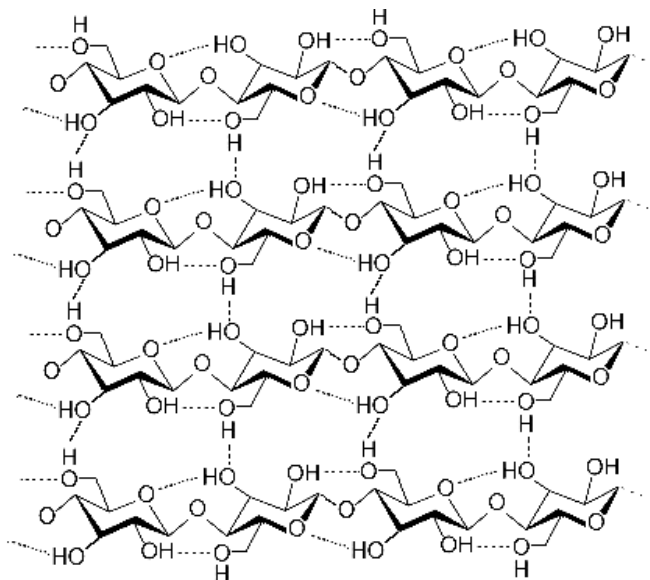


Рис. 11.4. Структура целлюлозы [14]

Многочисленные водородные связи обеспечивают большую упорядоченность структуры макромолекулы. Макромолекула целлюлозы линейна и стереорегулярна. Стереорегулярность молекулы способствует кристаллизации целлюлозы.

Целлюлоза не плавится, не растворима в большинстве растворителей. Будучи полярным полимером, целлюлоза набухает в полярной воде. Небольшие молекулы воды способны проникать между цепными макромолекулами целлюлозы в ее аморфных областях, образуя свои собственные водородные связи с макромолекулами целлюлозы. Вследствие этого картон, бумага, хлопчатобумажная ткань

и другие материалы на основе целлюлозы обладают высокой способностью поглощать влагу.

Гидроксильные группы целлюлозы относятся к реакционноспособным функциональным группам, присутствие которых обеспечивает возможность проведения их химической модификации и получения на основе целлюлозы различных продуктов: полного этилового эфира целлюлозы, тринитроцеллюлозы и т. д. Целлофан – один из широко используемых для упаковки материалов – представляет собой регенерированную целлюлозу. Его получают при обработке целлюлозы сначала гидроксидом натрия (щелочь NaOH), а затем сероуглеродом CS₂. При этом образуется ксантогенат целлюлозы (вискоза). Если продавливать вискозу через длинную узкую щель в разбавленную серную кислоту, ксантогенат гидролизуеться до целлюлозы, получающейся в виде пленки.

Вопросы к теме 11 «Полимеры для упаковки»

11.1. Этилен – мономер в реакции получения полиэтилена – образуется при термическом крекинге мазута.

а) Изобразите одну из возможных схем реакции, протекающей при термическом крекинге мазута с получением этилена на примере расщепления молекулы октадекана.

б) Какая из модификаций полиэтилена обладает более высокой температурой плавления, большей жесткостью, большей степенью кристалличности: полиэтилен низкой плотности или полиэтилен высокой плотности?

в) Какая из двух модификаций полиэтилена обладает большей газопроницаемостью?

11.2. Что означают следующие термины:

а) полимер;

б) мономер;

в) степень полимеризации.

Методом ионной полимеризации в присутствии катализаторов Циглера–Натта получили полиэтилен низкого давления со средней относительной молекулярной массой $300 \cdot 10^3$. Определите степень его полимеризации.

11.3. Изобразите схему реакции полимеризации пропилена и фрагмент цепи полипропилена, состоящий из пяти структурных звеньев.

Какое свойство дает возможность подвергать стерилизации изделия из полипропилена? Как располагаются боковые метильные заместители относительно плоскости углеродной цепи в изотактическом и синдиотактическом полипропилене (ответ поясните приведением рисунков)?

11.4. Изобразите схему реакции полимеризации стирола и фрагмент цепи полистирола, состоящий из пяти структурных звеньев. Какое свойство делает невозможным подвергать стерилизации изделия из полистирола? Какой стереоизомер полистирола преимущественно присутствует в промышленном образце?

11.5. Изобразите схему реакции сополимеризации стирола с акрилонитрилом и бутадиеном-1,3, в результате чего образуется акрилонитрил-бутадиен-стирольный (АБС) пластик, стойкий к бензину и маслам, применяемый для изготовления упаковочных контейнеров.

11.6. Изобразите схему реакции поликонденсации гексаметилендиамина $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}_2$ и адипиновой кислоты. Как называется продукт реакции поликонденсации? Какие реакции получения полимера называются реакциями поликонденсации?

11.7. Изобразите схему реакции поликонденсации этиленгликоля и терефталевой кислоты. Назовите продукт реакции поликонденсации. Какие реакции получения полимера называются реакциями поликонденсации?

11.8. Изобразите схему реакции получения полиэфира из этиленгликоля и диметилового эфира терефталевой кислоты. Под какими торговыми названиями этот полиэфир поступает в продажу и где он используется?

11.9. Какими ценными свойствами и какими недостатками обладает пенополистирол, использующийся в качестве упаковочного материала? Изобразите схему реакции его образования.

11.10. Сравните потребительские свойства полиэтилена и полипропилена. Изобразите схемы реакции их полимеризации.

Т е м а 12 РАСТВОРЫ ПОЛИМЕРОВ

12.1. Растворение полимеров в сравнении с растворением низкомолекулярных веществ. Набухание полимера.

12.2. Свободный и связанный растворитель. Связь растворимости полимера с его строением.

12.1. **Растворение полимеров.** Взаимодействие полимеров с растворителем имеет большое значение не только при переработке полимеров, но и во многих других процессах изготовления полимерных материалов. Из растворов полимеров получают многие синтетические волокна и пленки. Изучение свойств макромолекул, в том числе определение их молекулярных масс, производят, как правило, в растворах. Растворами полимеров являются лаки и клеи, в связи с чем практически важным становится вопрос об устойчивости полимера в растворителе. Пластификация полимеров, осуществляемая в производстве пластмассовых изделий, сопровождается процессом набухания полимера в растворителе-пластификаторе. Для решения вопросов о возможном набухании или растворении полимера в данном растворителе и об его устойчивости по отношению к этим процессам необходимо знать закономерности взаимодействия полимеров с растворителями.

Раствор вещества называется *истинным*, когда дробление растворенного вещества происходит до молекул или ионов. В процессе растворения взаимодействие между молекулами растворяемого вещества ослабляется и заменяется взаимодействием между молекулами растворенного вещества и молекулами растворителя. За счет этого в истинном разбавленном растворе практически отсутствует взаимодействие между молекулами растворенного вещества, молекулы растворенного вещества равномерно распределены между молекулами растворителя, раствор является гомогенным.

Процесс растворения полимерных молекул отличается от растворения низкомолекулярных веществ рядом признаков. Для растворения больших макромолекул полимеров требуется гораздо больше времени по сравнению со временем растворения низкомолекулярных веществ. Кроме того, даже при небольших концентрациях раствор полимера характеризуется очень высокой вязкостью. Высокая вязкость связана с большими размерами молекул полимера, которые обуславливают ограниченную молекулярную подвижность в растворе и большое молекулярное трение. Молекулы полимера остаются независимыми друг от друга только в очень разбавленном растворе. В умеренно концентрированном растворе молекулы могут

взаимопроникать и перепутываться с соседними молекулами, что еще больше увеличивает вязкость.

Растворению высокомолекулярных соединений обычно предшествует процесс набухания, находящий свое видимое отражение в увеличении размера полимерной матрицы¹. Вспомним, что полимерная матрица состоит из взаимопроникающих друг в друга статистических клубков. Между сегментами одной и той же цепи также как и между отдельными макромолекулами существуют когезионные силы притяжения (водородные, дисперсионные, индукционные, диполь-дипольные и т. д.). Добавление растворителя к полимерной матрице приводит к проникновению в нее небольших молекул растворителя. Внутри- и межмолекулярные силы взаимодействия в полимерной матрице постепенно заменяются силами, действующими между молекулами растворителя и сегментами полимерной цепи. При этом все большее количество сегментов полимерной молекулы сольватируется² молекулами растворителя, сегменты разворачиваются, конфигурация макромолекулярного клубка становится более рыхлой, объем полимерной матрицы увеличивается, полимер набухает. Процесс набухания довольно длительный, зависит только от сил взаимодействия между молекулами растворителя и сегментами полимера и не зависит от перемешивания или взбалтывания раствора. Для полного завершения процесса набухания максимально измельченный полимер рекомендуется оставлять в растворителе на ночь. Скорость набухания увеличивается с увеличением площади поверхности полимера.

12.2. Свободный и связанный растворитель. По мере протекания процесса набухания макромолекула становится более свободной. Когда все сегменты сольватированы, макромолекула как единое целое в виде разрыхленного клубка отделяется от матрицы набухшего полимера, медленно диффундирует из полимерной фазы в фазу растворителя. Полимерный клубок вместе с наполняющими его молекулами растворителя движется в фазе растворителя как единое целое, образуя при этом так называемую гидродинамиче-

¹ Под полимерной матрицей понимается некоторое взятое количество вещества полимера.

² Сольватация – взаимодействие между молекулами растворяемого вещества и молекулами растворителя.

скую сферу, или эллипсоид. Растворитель, находящийся внутри полимерного клубка, называют «связанным» растворителем, а вне клубка – «свободным». Связанный и свободный растворитель находятся в динамическом равновесии друг с другом. Кажущийся объем, занимаемый набухшим клубком вместе со «связанным» растворителем, принимают за гидродинамический объем полимерной молекулы в растворе при течении. Раствор полимера обладает высокой вязкостью. Скорость диффузии молекул полимера в фазу растворителя может быть увеличена встряхиванием полностью набухшего полимера.

Для хорошего набухания и растворения полимера необходима близость его природы к растворителю. Полистирол со своими боковыми ароматическими кольцами хорошо растворяется в ароматических растворителях (толуол, ксилол, бензол и др.), не растворяется в воде и слабо набухает в бензине. Полихлорпрен, содержащий атомы хлора, хорошо взаимодействует с хлорсодержащим растворителем – дихлорэтаном. Для хорошего растворения необходима близость полимера и растворителя по полярности. Если полимер и растворитель сильно различаются по полярности, то набухания и растворения не происходит. Например, неполярные полимеры алифатического ряда хорошо смешиваются с неполярными предельными углеводородами (бензином) и не взаимодействуют с сильнополярными жидкостями (вода, спирты). Полярные полимеры (целлюлоза, поливиниловый спирт) не взаимодействуют с неполярными углеводородами, но хорошо набухают или растворяются в воде.

Растворимость и степень набухания в значительной степени зависят от гибкости цепи полимера, молекулярной массы, фазового состояния полимера и др. Наибольшей гибкостью обладают углеводородные цепи без полярных групп, и в неполярных жидкостях они растворяются практически неограниченно. Гибкость цепей уменьшается из-за усиления межсегментальных и межмолекулярных взаимодействий при появлении в молекуле боковых полярных групп. Полимеры с большим числом полярных групп могут хорошо набухать в полярных растворителях, но, как правило, слабо растворяются в них (целлюлоза).

Растворение полимеров зависит от молекулярной массы полимера. Легче растворяются макромолекулы с более низкой молекулярной массой. Для качественной характеристики растворяющей способности

растворителя для данного полимера используют термины «хороший растворитель», «плохой растворитель». Если растворения полимера в данном растворителе вообще не происходит, то такой растворитель для данного полимера называют нерастворителем или осадителем.

Если к раствору полидисперсного полимера в хорошем растворителе постепенно прибавлять осадитель, то из раствора в первую очередь высаживаются наиболее высокомолекулярные фракции полимера, а затем высаживаются фракции со все меньшей молекулярной массой. Такой метод разделения полимера на фракции с разными молекулярными массами называется методом фракционного осаждения.

Растворимость одного и того же полимера зависит от того, в аморфном или кристаллическом состоянии он находится. Аморфные полимеры растворяются легче, поскольку находятся в одном жидком фазовом состоянии с растворителем. Процесс растворения твердых аморфных полимерных веществ не сильно зависит от температуры, что аналогично растворению жидкости в жидкости. Растворению кристаллического полимера невозможно до тех пор, пока он не примет фазовое состояние растворителя, поэтому, как правило, для ускорения процесса растворения кристаллического полимера необходимо нагревание. Кристаллический полиэтилен растворим в углеводородных растворителях, таких как толуол или декалин, только при нагревании. Некоторые кристаллические полимеры при нагревании растворяются, а при охлаждении раствора ниже их температуры плавления – выпадают в осадок. Стереорегулярный изотактический полистирол кристаллического строения растворяется во многих растворителях также только при нагревании. Как правило, кристаллические полимеры не растворяются в большинстве растворителей ниже их температуры плавления. Однако в некоторых случаях структурные особенности макромолекулы полимера и растворителя приводят к возникновению между ними сильного взаимодействия (путем водородного связывания или диполь-дипольного взаимодействия), превышающего межцепные силы, действующие в пределах полимера. Такие растворители способствуют разрушению структуры кристаллической решетки, и тогда полимер растворяется в этом растворителе при температурах ниже его температуры плавления. Нейлон-6, кристалличность которого обусловлена наличием межмолекулярного водородного связывания, может растворяться при комнатной температуре только в таких растворителях, как муравьи-

ная кислота или фенол, которые сами способны к образованию сильных водородных связей. По этой же причине ароматические полиамиды могут быть растворены только в концентрированной серной кислоте. В общем случае с увеличением степени кристалличности полимера и ростом межмолекулярных когезионных сил происходит уменьшение растворимости.

По растворимости полимера можно до некоторой степени судить о форме его макромолекул. Образование гомогенного раствора возможно для полимера с линейной формой макромолекул. Полимерам пространственного строения с небольшим числом поперечных связей свойственно главным образом ограниченное набухание. Примером пространственно «сшитых», ограниченно набухающих полимеров являются ионообменные смолы, а также резины. Макромолекулы пространственных полимеров, содержащие большое число поперечных связей между цепями, ни при каких условиях не могут быть переведены в раствор без нарушения структуры полимера, т. е. без его деструкции. Для полимеров этого вида возможно лишь слабо выраженное ограниченное набухание, которое может и вовсе отсутствовать. Разветвленные полимеры занимают промежуточное положение между линейными и «сшитыми» по своей растворимости.

Вопросы к теме 12 «Растворы полимеров»

12.1. Раствор вещества, где дробление растворенного вещества прошло до молекул, является (выберите правильные ответы):

- а) гетерогенным;
- б) гомогенным;
- в) истинным;
- г) двухфазным.

12.2. В растворах полимеров (выберите правильные утверждения):

- а) идет медленное протекание процесса растворения по сравнению с процессом растворения низкомолекулярных веществ;
- б) скорость протекания процесса растворения полимера такая же, как для низкомолекулярных веществ;
- в) вязкость раствора полимера сопоставима с вязкостью растворов низкомолекулярных веществ;
- г) вязкость раствора полимера во много раз больше вязкости растворов низкомолекулярных веществ.

12.3. Процесс набухания полимера (выберите правильные утверждения):

- а) замедляется при измельчении полимера;
- б) ускоряется при измельчении полимера;
- в) не зависит от перемешивания раствора;
- г) зависит от перемешивания раствора.

Опишите процесс набухания полимера.

12.4. Для процесса растворения полимера характерны (выберите правильные ответы):

- а) стадия процесса набухания;
- б) уменьшение объема полимерной матрицы при набухании;
- в) медленная диффузия макромолекул из полимерной фазы в фазу растворителя;
- г) быстрая диффузия макромолекул из полимерной фазы в фазу растворителя.

Опишите процесс набухания полимера.

12.5. Нагревание необходимо для растворения (выберите правильные ответы):

- а) ионообменной смолы;
- б) кристаллического полиэтилена;
- в) изотактического полистирола;
- г) резины.

12.6. Выберите правильные утверждения:

- а) «осадителем» называется такой растворитель, в котором данный полимер не растворяется;
- б) с увеличением степени кристалличности полимера происходит увеличение растворимости;
- в) степень кристалличности полимера не влияет на растворимость;
- г) с увеличением степени кристалличности полимера происходит уменьшение растворимости.

12.7. Растворимость полимера зависит (выберите правильные ответы):

- а) от гибкости макромолекулы;
- б) полярности растворителя;
- в) молекулярной массы полимера;
- г) степени кристалличности полимера.

12.8. Какие полимеры можно отнести к неполярным полимерам алифатической природы (выберите правильные ответы):

- а) полиэтилен;
- б) полипропилен;
- в) целлюлоза;
- г) поливиниловый спирт.

Напишите схемы реакций получения полиэтилена и полипропилена.

12.9. Выберите правильные утверждения:

а) легче растворяются макромолекулы с меньшей молекулярной массой;

б) легче растворяются макромолекулы с более высокой молекулярной массой;

в) если к раствору полидисперсного полимера в «хорошем» растворителе постепенно прибавлять «осадитель», то из раствора в первую очередь высаживаются наиболее высокомолекулярные фракции полимера;

г) если к раствору полидисперсного полимера в «хорошем» растворителе постепенно прибавлять «осадитель», то из раствора в первую очередь высаживаются фракции с меньшей молекулярной массой.

12.10. Полистирол растворяется в следующих растворителях (выберите правильные ответы):

- а) толуоле;
- б) бензоле;
- в) воде;
- г) ксилоле.

Объясните ваш выбор. Напишите формулы указанных растворителей, учитывая, что ксилолом называют смесь *орто*-, *мета*- и *пара*-диметилбензолов.

Т е м а 13

ДЕСТРУКЦИЯ ПОЛИМЕРОВ

13.1. Классификация деструкции по механизму действия. Физические и химические факторы разрушения полимеров.

13.2. Термоокислительная деструкция.

13.3. Стабилизация полимеров. Антиоксиданты. Фотостабилизаторы.

13.1. Классификация деструкции по механизму действия. Физические и химические факторы разрушения полимеров. Под деструкцией полимера понимают неконтролируемый процесс его

разрушения, сопровождающийся изменением состава полимера и уменьшением длины цепи.

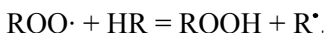
Деструкцию по механизму действия можно разделить на два типа: цепную деструкцию и деструкцию по закону случая. Для первого типа деструкция начинается с концов цепи и заключается в последовательном отщеплении структурных звеньев. По механизму цепной деструкции деполимеризуется поли- α -метилстирол, полученный методом анионной полимеризации. Деполимеризация по цепному механизму является эффективным методом регенерации мономера из отходов полиметилметакрилата с количественным выходом. Деструкция по закону случая происходит в результате разрыва цепи в любом случайном месте. При этом полимер распадается на фрагменты меньшей молекулярной массы, но в отличие от цепной деструкции мономер не образуется.

Полимер подвергается деструкции в процессе эксплуатации как под действием физических факторов, таких как температура (термодеструкция), солнечное освещение, механические напряжения, так и под действием химических реагентов: кислорода воздуха (окислительная деструкция), кислот, щелочей и т. д. Чаще всего на полимер воздействуют сразу несколько факторов, вызывая глубокие структурные изменения, связанные с так называемым «старением» полимера.

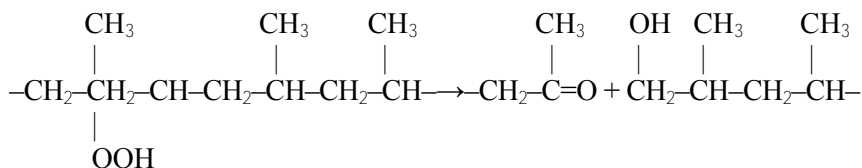
Механические напряжения, вызывая разрыв макромолекулы, способствуют проникновению молекул кислорода воздуха в места разрывов, инициируя цепной процесс окислительной деструкции. В реакцию с кислородом особенно легко вступают полимеры, содержащие в цепи двойные связи, например полиизопрен или полибутадиен. Окислительная деструкция усиливается с увеличением температуры.

13.2. Термоокислительная деструкция. Термоокислительная деструкция протекает при совместном действии температуры и кислорода воздуха по механизму цепных реакций. Зарождение цепи окисления состоит в образовании полимерных радикалов R в результате распада молекул под влиянием различных энергетических воздействий (теплота, свет, механическая энергия и т. д.). Отрыв водорода от молекулярных цепей полимеров с образованием радикала R^{\bullet} может происходить в тех участках их структуры, которые содержат ослабленные $C-N$ связи. Это может быть третичный водород в полипропилене или полистироле, атомы водорода в α -положении к двойной связи диеновых эластомеров и т. д. Как только в цепи по-

являются радикалы, ее атака кислородом облегчается, наступает стадия развития цепи. Благодаря бирадикальной природе кислорода, возможно его присоединение к полимерному радикалу с образованием пероксидного радикала ROO^\bullet . Пероксидный радикал стабилизируется, отрывая атом водорода от цепи полимера, но при этом образуется новый полимерный радикал:



Молекула образующегося гидропероксида также нестабильна и в условиях реакции распадается. При этом распад сопровождается или образованием новых радикалов, способных продолжать цепную реакцию, или образованием новых функциональных групп в местах разрыва гидропероксидной связи. Например, деструкция макромолекул полипропилена может протекать с образованием карбонильных и гидроксильных функциональных групп в местах разрыва:



Образование новых кислородсодержащих функциональных групп сопровождается разрывом полимерной цепи на более мелкие фрагменты.

Обрыв реакционной цепи происходит при взаимодействии различных радикалов друг с другом с образованием веществ, стабильных в условиях реакции:



Наиболее устойчивы при термоокислительной деструкции неорганические и кремнийорганические полимеры, а также фторированные углеводородные полимеры.

Фотохимическая деструкция, проходящая под влиянием света и кислорода воздуха и протекающая по цепному радикальному меха-

низму, также вызывает необратимые изменения в полимере. Особенно подвержены быстрому старению в результате фотохимической деструкции пленки и волокна.

Радиационная деструкция происходит под влиянием нейтронов, а также α -, β - и γ -излучений. В некоторых случаях происходит улучшение качеств облучаемого полимера. Так, полиэтилен после радиационной обработки приобретает высокую термо- и химическую стойкость.

Деструкция полимера может проходить под влиянием биологических факторов. Воздействию микроорганизмов подвергаются природные и многие искусственные полимеры, такие как нитрат целлюлозы, натуральный и искусственные каучуки. Полиэтилен, полистирол, тефлон и др. устойчивы к воздействию микроорганизмов. Это необходимо учитывать при выборе полимерных строительных материалов и защите окружающей среды.

Изучение различных видов деструкции позволяет вырабатывать меры противодействия «старению» полимеров – методы их стабилизации.

13.3. Стабилизация полимеров. Антиоксиданты. Фотостабилизаторы. Цепные химические реакции могут ускоряться в присутствии малых количеств одних соединений (катализаторы) или тормозиться в присутствии других (ингибиторы). Наиболее активными катализаторами процессов окисления являются соли металлов переменной валентности – меди, железа, кобальта, марганца и др., в частности, стеарат железа, меркаптаны, некоторые хлорсодержащие соединения и т. д.

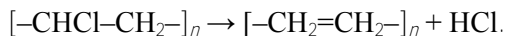
Термостабильность карбоцепных полимеров связана с прочностью связи С–С. Увеличение числа углеводородных заместителей уменьшает прочность связи в основной цепи, поэтому термостабильность падает в ряду «полиэтилен, полипропилен, полиизобутилен», а также в ряду «полиэтилен, полистирол, поли- α -метилстирол». Если же весь водород в полиэтилене заменить фтором, получим политетрафторэтилен (тефлон) – один из самых термостабильных полимеров, который не подвергается деструкции вплоть до 400 °С. Его высокая термостабильность связана с высоким значением энер-

гии диссоциации связей С–F, кроме того, высокая электроотрицательность фтора предохраняет С–С связь от внешней атаки.

Включение ароматических групп в основную цепь полимера способствует термостабильности полимера. Термостабильность увеличивается в ряду «полиэтилен, поликарбонат, полифенилен, политетрафторфенилен» от немногим больше 100 °С для полиэтилена низкой плотности до порядка 500 °С для политетрафторфенилена.

Разветвления и наличие атома кислорода в основной цепи понижают термостабильность. Так, низкая термостабильность полиэтиленоксида $[-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-]_n$ связана с наличием атома кислорода в основной цепи.

В некоторых случаях процесс деструкции полимера заключается не в разрыве основной цепи, а в отщеплении боковых групп. Типичным примером такого процесса является термическая деструкция поливинилхлорида, протекающая при температурах порядка 200 °С с выделением HCl и образованием двойных связей в цепи без распада самой цепи:



Поскольку выделяющийся хлороводород к тому же сам катализирует процесс деструкции, то добавление соединений, способных связывать хлороводород, замедляет деструкцию. К таким добавкам-стабилизаторам относятся карбонат натрия, многие амины, некоторые оловоорганические соединения и т. д.

Антиоксиданты – ингибиторы термоокислительной деструкции, действие которых направлено на снижение концентрации пероксидных радикалов. Даже небольшие количества антиоксидантов позволяют сохранить свойства исходных полимеров. Взаимодействие антиоксидантов с активными полимерными радикалами приводит к получению макромолекул продуктов и стабильных радикалов, образовавшихся из молекул антиоксиданта. Один из широко используемых антиоксидантов – *ди-трет*-бутил-*n*-крезол, который может дезактивировать два пероксидных радикала.

Фотостабилизаторы предохраняют полимеры от разрушающего действия света. Одним из традиционных стабилизаторов является фенилсалицилат, известный как «салол». Другие фотостабилизаторы – 2,4-гидроксибензофенон, 2-гидрокси-4-метоксибензофенон,

2-гидрокси-4-додецилоксибензофенон. Роль фотостабилизатора заключается в поглощении энергии УФ облучения и ее рассеивании в окружающую среду в безопасной форме.

Для уменьшения горючести к полимерам добавляют *антипирены*¹: гексабромбензол, октабромдифенил и др. Огнестойкие свойства веществу придают также добавки, содержащие атомы бора, азота, кремния, фосфора, хлора и др.

Вопросы к теме 13 «Деструкция полимеров»

13.1. Чем различаются цепная деструкция и деструкция по закону случая? Напишите уравнение деструкции полиметилметакрилата.

13.2. Напишите уравнение деполимеризации поли- α -метилстирола. Как называется тип деструкции, приводящий к образованию мономера?

13.3. Какие физические и химические факторы вызывают деструкцию полимера в процессе эксплуатации? Перечислите их и дайте краткую характеристику каждому из них.

13.4. Для какого полимера деструкция заключается в отщеплении боковых групп? Выберите правильный ответ и напишите уравнение его деполимеризации:

- а) полиметилметакрилата;
- б) поли- α -метилстирола;
- в) полипропилена;
- г) поливинилхлорида?

Назовите низкомолекулярное соединение, образующееся при отщеплении боковой группы этого полимера.

13.5. Чем объясняется высокая термостабильность тефлона? Изобразите схему реакции получения политетрафторэтилена (тефлона) из тетрафторэтилена. К какому типу реакций она относится (выберите правильный ответ, приведите определения для всех предложенных вариантов ответов и дайте пример реакции поликонденсации):

- а) полимеризации;
- б) поликонденсации;
- в) полиприсоединения.

¹ Антипирены – это огнезащитные пропитывающие средства или наносимые на деревянную конструкцию огнезащитные красочные составы.

13.6. С чем связано уменьшение термостабильности в ряду «полиэтилен, полипропилен, полиизобутилен»? Изобразите схему реакции полимеризации изобутилена (2-метилпропена).

13.7. Как изменяется термостабильность в ряду «поли- α -метилстирол, полистирол, полиэтилен»? С чем это связано? Напишите уравнение полимеризации α -метилстирола $C_6H_5-C(CH_3)=CH_2$ и деполимеризации поли- α -метилстирола.

13.8. Назовите вещества, ускоряющие окислительную деструкцию полимеров, и вещества, ее ингибирующие. Какие вещества называются фотостабилизаторами? Приведите примеры.

13.9. Напишите уравнение термической деструкции поливинилхлорида. Какие вещества стабилизируют процесс его термической деструкции?

13.10. Какие биологические факторы вызывают деструкцию полимеров? Перечислите полимеры, устойчивые к действию микроорганизмов, и полимеры, подвергающиеся деструкции под воздействием микроорганизмов.

Т е м а 14

ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ПЕРЕРАБОТКА ПОЛИМЕРОВ

14.1. Пластики, каучуки и резины, волокна, жидкие смолы.

14.2. Технологические процессы переработки полимеров: прямое прессование, литье под давлением, экструзия, каландрирование.

В зависимости от условий проведения реакции полимеризации и способа переработки первичного полимера можно получить один и тот же полимер разной структуры с различными физико-механическими свойствами.

14.1. **Пластики.** Слово «пластик» происходит из греческого языка и обозначает материал, который может быть спрессован или сформован в любую форму по выбору. В настоящее время пластик определяют как любой представитель широкого круга разнообразных материалов, полностью или частично органических по составу, которому можно придать необходимую форму при воздействии температуры или давления. Основные типы пластиков: акриловые пла-

стики, аминопластики, целлюлозы, эпоксидные пластики, фторопласты, фенопласты, полиамидные пластики (найлоны), полиэффиры, полиолефины, стирольные пластики, виниловые пластики.

Одной из разновидностей пластичных материалов являются пенопласты – гетерогенные полимерные материалы, содержащие дисперсную или частично непрерывную газообразную фазу в полимерной матрице. По природе полимерной фазы пенопласты делятся на термопластичные (пенотермопласты) и терморезактивные (пенорезактопласты). Практически из любых термопластов можно получать пенопласты, однако промышленное значение в настоящее время имеют главным образом пенопласты на основе полистирола, поливинилхлорида и полиолефинов.

Каучуки и резины. Каучуки и резины относятся к эластомерам. Натуральный каучук – классический пример эластомеров. Современные синтетические эластомеры – это полибутадиены, сополимеры стирола с бутадиеном, акрилонитрила с бутадиеном (нитрильный каучук), полиизопрен, полихлорпрен (неопрен), сополимер этилена с пропиленом, сополимер изопрена с изобутиленом (бутиловый каучук), полифторуглерод, полиуретан и силиконовые каучуки. В упаковочной промышленности каучуки применяются для герметизации тары. Для герметизации упаковки простых химических веществ применяется сополимер полиэтилена, полипропилена и диена. Бутадиен-нитрильный каучук, фторкаучуки и силиконы используются для герметизации упаковок масел, топлива и др.

Волокна. Главной чертой волокон является то, что их длина во много раз превосходит их диаметр. Главное свойство волокна – его высокая прочность на разрыв. Это связано с тем, что волокна обычно содержат очень маленькие кристаллы, или «кристаллиты», которые ориентированы вдоль волокна таким образом, что длинноцепочечные молекулы природного полимера располагаются параллельно оси волокна. Такое расположение цепей наиболее эффективно противодействует разрушению структуры под влиянием растягивающих усилий. К наиболее важным природным волокнам относятся шерсть, шелк (волокна белковой природы), целлюлоза. Большинство растений содержит целлюлозу в стенках клеток, она же составляет главный компонент древесины. Наиболее важные целлюлозные волокна получают из стеблей таких растений, как лен, конопля, джут, а также из волосистой массы, окружающей семена хлопчатника. Целлюлоза имеет довольно сложное строение цепи, структурное звено имеет состав

$C_6H_{10}O_5$. Это звено соответствует остатку молекулы глюкозы, моносахариду из класса углеводов. Целлюлоза же, как полимерная молекула, относится к полисахаридам. Типичными примерами синтетических волокон являются нейлон и лавсан. Полимеры превращают в волокна вытяжкой в нитеподобные материалы, длина которых по крайней мере в 100 раз превышает их диаметр.

Волокнами повседневного спроса называют волокна, используемые для изготовления нижней и верхней одежды. Они должны обладать достаточной прочностью, мягкостью, хорошей растяжимостью, негорючестью, поглощать влагу и хорошо окрашиваться. Волокна, используемые для производства ковров, занавесей, чехлов для кресел, драпировок и т. д., должны быть жесткими, прочными, долговечными, износостойкими. С точки зрения безопасности они должны плохо воспламеняться, не распространять пламя и при горении выделять минимальное количество тепла, дыма и токсических газов. Огнестойкие свойства волокну придает добавление небольших количеств веществ, содержащих такие атомы, как B, N, Si, P, Cl, Br или Sb. Введение в волокна модифицирующих добавок уменьшает их горючесть, снижает распространение пламени, но не приводит к уменьшению выделения токсических газов и дыма при горении. Волокна, изготовленные на основе ароматических полиамидов, полиимидов, полибензимидазолов и полиоксидиазолов обладают слабой горючестью. Однако при горении этих волокон наблюдается выделение токсических газов, поскольку в их молекулах содержатся атомы азота. Этого недостатка лишены ароматические полиэфиры.

Жидкие смолы – олигомеры, находящиеся в жидком агрегатном состоянии, широко используют в строительстве в качестве клеев, клеевых мастик, герметиков, уплотнителей в жидкой форме.

К относительно новым клеям можно отнести водостойкие полиуретановые клеи, обладающие превосходной адгезией¹ к любым материалам и имеющие очень широкий температурный интервал эксплуатации (от -50 до $+120$ °C). Клеи могут быть эластичными и жесткими, легко варьируется скорость отвердевания.

14.2. Технологические процессы переработки полимеров. Большинство методов, применяемых сейчас в технологии переработки

¹ Адгезия – сцепление жидких или твердых разнородных тел в местах их контакта на поверхности, обусловленная межмолекулярным взаимодействием, т. е. теми же причинами, что и когезия.

полимеров, являются модифицированными аналогами методов, используемых в керамической и металлообрабатывающей промышленности. Необходимо знать структуру получаемого полимерного материала, чтобы выбрать оптимальный способ его переработки в изделие требуемого внешнего вида и качества, будь то деталь самолета или детская игрушка.

Большинство полимерных изделий получают либо формованием, либо отливкой жидких форполимеров¹ в форме с последующим отверждением. Волокна получают прядением. Какой бы метод переработки полимера ни был выбран, необходимо учитывать изменение состояния полимера от температуры. Изделия из полимерных материалов могут обладать свойствами термопластичной или термореактивной пластмассы. В случае формования термопластичного изделия перед освобождением из пресс-формы его следует охладить ниже температуры размягчения полимера, иначе изделие потеряет форму. Для изделия, которое в процессе изготовления приобретает свойства реактопласта, необходимости в охлаждении нет, поскольку после однократного совместного воздействия температуры и давления изделие сохраняет приобретенную форму даже при высокой температуре. Часто используемые технологические процессы при переработке полимеров – это прямое прессование, литье под давлением, экструзия, каландрирование.

Прямое прессование используется для производства изделий, не подвергающихся вторичной переработке. Форма, состоящая из верхней и нижней частей, имеет между ними свободное пространство, конфигурация которого определяет конечную форму изделия. Когда выемка нижней части формы полностью заполняется полимерным компаундом, материал внутри нее сдавливается. Применение гидравлического пресса с нагреваемыми пластинами позволяет достигать давления 70 кг/см^2 и температуры $200 \text{ }^\circ\text{C}$. При этих условиях между функциональными группами форполимера образуются «сшивки» и происходит формирование трехмерной пространственной структуры термореактивного полимера. Для освобождения конечного изделия из пресс-формы охлаждения не требуется.

¹ Форполимеры (предполимеры, преполимеры) – олигомеры или полимеры, содержащие функциональные группы и способные участвовать в реакциях роста или(и) сшивания цепи с образованием высокомолекулярных линейных и сетчатых полимеров.

Литье под давлением – наиболее удобный процесс для производства изделий из термопластичных полимеров. В этом процессе дозированное количество расплавленного термопластичного полимера впрыскивается под давлением в относительно холодную пресс-форму, где он охлаждается проточной холодной водой и затвердевает в виде конечного продукта (рис. 14.1). После извлечения готового изделия цикл может быть повторен.

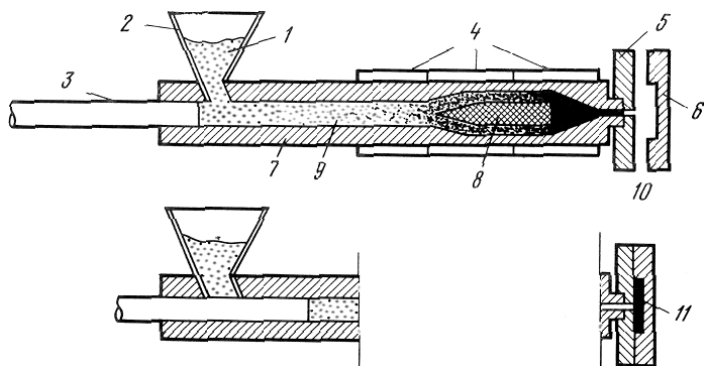


Рис. 14.1. Схема литья под давлением:

1 – компаундированный пластический материал; 2 – загрузочная воронка; 3 – поршень; 4 – электрический нагревательный элемент; 5 – стационарная часть формы; 6 – подвижная часть формы; 7 – основной цилиндр; 8 – торпеда; 9 – размягченный пластический

материал; 10 – пресс-форма; 11 – готовое изделие

Экструзия. Экструдер (от лат. extrudo – выталкиваю) – машина для размягчения (пластикации) материалов и придания им формы путём продавливания через профилирующий инструмент (так называемую экструзионную головку), сечение которого соответствует конфигурации изделия. Метод экструзии применяется для переработки термопластичных полимеров (рис. 14.2).

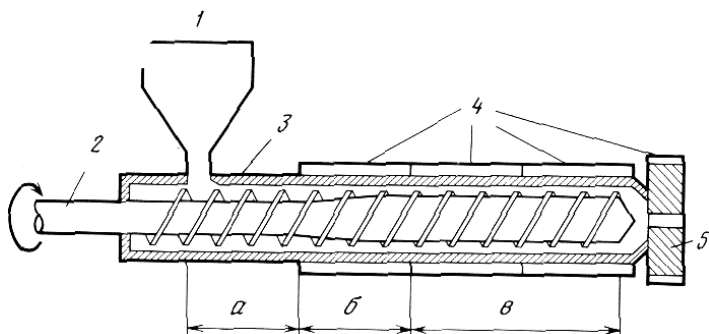


Рис. 14.2. Схематическое изображение простейшей экструзионной машины:
 1 – загрузочная воронка; 2 – шнек; 3 – основной цилиндр; 4 – нагревательные элементы;
 5 – выходное отверстие головки экструдера, а – зона загрузки; б – зона сжатия;
 в – зона гомогенизации

В экструдере порошок или гранулы компаудированного пластического материала загружают в цилиндр с электрическим обогревом для размягчения полимера. Спиралевидный вращающийся шнек обеспечивает продвижение горячей пластмассы по цилиндру через зоны сжатия и гомогенизации. Расплав полимера выходит из выходного отверстия экструдера при температуре от 125 до 350 °С и поступает на конвейерную ленту, проходящую через чан с холодной водой, и затвердевает. Сформованный продукт в дальнейшем или разрезается, или сматывается в катушки. Профиль изделия определяется формой выходного отверстия головки экструдера. Методом экструзии производят пленки, трубы, листы, стержни, шланги и т. д. Процесс экструзии используют также для покрытия проволок и кабелей поливинилхлоридом или каучуком, металлических прутьев – подходящим термопластичным материалом. Методом экструзии с последующей нарезкой на плиты производятся плиты пенополистирольные экструзионные (пеноплекс).

Каландрирование. Процесс каландрирования обычно применяют для производства непрерывных пленок и листов из термопластичных полимеров (рис. 14.3). Основной частью аппарата для каландрирования является комплект гладко отполированных металлических валков, вращающихся в противоположных направлениях. Зазор между ними определяет толщину каландрированного листа. Полимерный компаунд подается на горячие валки, а лист, поступаю-

щий с этих валков, охлаждается при прохождении через холодные валки. Обычно в валки каландрируют такие полимеры, как поливинилхлорид, полиэтилен, каучук и сополимер бутадиена, стирола и акрилонитрила. Использование профилированных валков позволяет получать листы с тисненым рисунком.

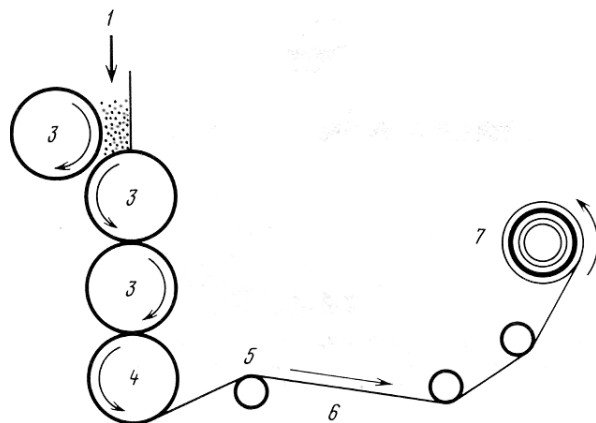


Рис. 14.3. Схема аппарата для каландрирования:

1 – полимерный компаунд; 2 – каландрировочные валки: горячие (3) и холодный (4);
5 – каландрированный лист; 6 – направляющие валки; 7 – сматывающее устройство

Вопросы к теме 14 «Полимерные материалы и переработка полимеров»

14.1. Какими свойствами должен обладать материал, чтобы его можно было отнести к пластикам? Охарактеризуйте пенопласты, приведите их классификацию, подтвердите ваш ответ примерами.

14.2. Охарактеризуйте эластомеры и волокна. Приведите примеры.

14.3. Присутствие каких атомов в молекуле синтетических волокон вызывает выделение токсических газов при горении (выберите правильный ответ):

- а) углерода;
- б) азота;
- в) кислорода;
- г) водорода.

14.4. Какие волокна относятся к искусственным и какие к синтетическим? Объясните разницу между ними и приведите примеры. Какими качествами должны обладать волокна повседневного спроса?

14.5. Присутствие каких атомов в веществах, добавляемых к волокну, придает волокну огнестойкость (выберите правильные ответы):

- а) кремния;
- б) углерода;
- в) бора;
- г) сурьмы?

14.6. Горение каких волокон сопровождается выделением токсических газов? Выберите правильные ответы:

- а) ароматические полиамиды;
- б) полиимиды;
- в) ароматические полиэфиры;
- г) полибензимидазолы.

14.7. Горение каких волокон не сопровождается выделением токсических газов? Выберите правильный ответ:

- а) полиоксидиазолы;
- б) ароматические полиэфиры;
- в) полибензимидазолы;
- г) ароматические полиамиды.

14.8. Присутствие какого атома приводит к выделению токсических газов при горении ароматических полиамидов:

- а) углерода;
- б) азота;
- в) кислорода;
- г) водорода?

14.9. Клеевые материалы в технике часто называют «адгезивами». Что такое адгезия? Какими преимуществами по сравнению с другими клеевыми материалами обладают полиуретановые клеи?

14.10. Опишите процесс каландрирования, применяющийся для производства полимерных пленок.

ЛИТЕРАТУРА

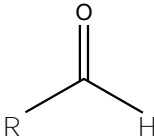
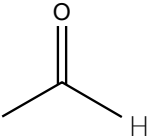
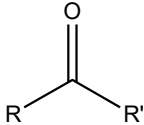
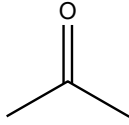
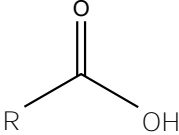
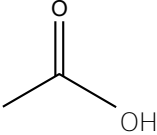
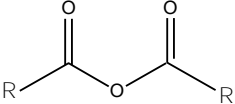
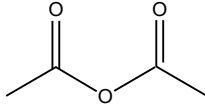
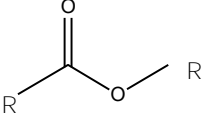
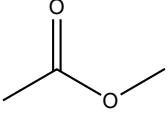
1. Тагер, А.А. Физикохимия полимеров / А.А. Тагер. – М.: Химия, 1978, 544 с.
2. Кулезнев, В.Н. Химия и физика полимеров / В.Н. Кулезнев, В.А. Шершнев. – М.: Высшая школа, 1988.
3. Говарикер, В.Р. Полимеры / В.Р. Говарикер, Н.В. Висванатхан, Дж. Шридхар. – М.: Наука, 1990. – 396 с.
4. Артеменко, А.И. Органическая химия / А.И. Артеменко. – М.: Высшая школа, 1987.
5. Трилор, Л. Введение в науку о полимерах / Л. Трилор. – М.: Мир, 1973.
6. Лосев, И.П. Практикум по химии высокополимерных соединений / И.П. Лосев, О.Я. Федотова. – М.: Госхимиздат, 1962.
7. Каргин, В.А., Краткие очерки по физикохимии полимеров / В.А. Каргин, Г.Л. Слонимский. – М.: Химия, 1967.
8. Киреев, В.В. Высокомолекулярные соединения / В.В. Киреев. – М.: Высшая школа, 1992. – 512 с.
9. Шур, А.М. Высокомолекулярные соединения / А.М. Шур. – М.: Высшая школа, 1981.
10. Стrepихеев, А.А. Основы химии высокомолекулярных соединений / А.А. Стrepихеев, В.А. Деревицкая. – М.: Химия, 1976.
11. Гуль, В.Е. Структура и механические свойства полимеров / В.Е. Гуль, В.Н. Кулезнев. – М.: Высшая школа, 1979.
12. Хаханина, Т.И. Органическая химия / Т.И. Хаханина, Н.Г. Осипенкова, А.А. Гурская. – М.: Высшее образование: Юрайт-издат, 2009.
13. Аналитический портал химической промышленности [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://newchemistry.ru/>. – Дата доступа: 25.01.2010.
14. [Электронный ресурс]. Режим доступа: http://mypersonalsciencenerd.com/wp-content/uploads/2009/10/Cellulose_strand.jpg/. – Дата доступа: 26.06.2010.

ПРИЛОЖЕНИЯ

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

Таблица П1.1

Классификация органических соединений по функциональному признаку (где R, R' – алкильная или арильная группа, R'', R''' могут быть водородом, алкильной или арильной группой, X – остаток неорганической кислоты)

Класс соединений	Общая формула класса соединений	Функциональная группа	Название функциональной группы
Галогенпроизводные	$R-Hal,$	$-Hal$	Галоген-
Спирты и фенолы	$R-OH, Ar-OH$	$-OH$	Гидрокси-
Простые эфиры	$R-O-R'$	$-O-R$	Алкокси-
Альдегиды			Альдегидная
Кетоны			Карбонильная
Карбоновые кислоты			Карбоксильная
Ангидриды кислот			Нет
Сложные эфиры			Алкоксикарбонильная

Окончание табл. П1.1

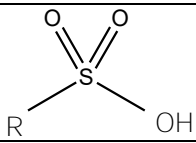
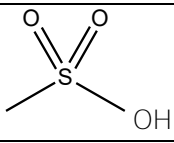
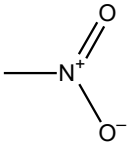
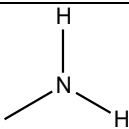
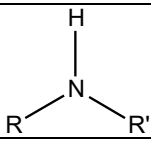
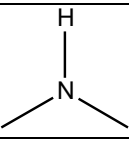
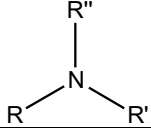
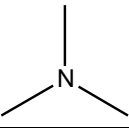
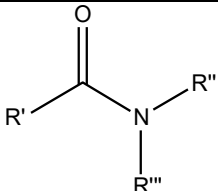
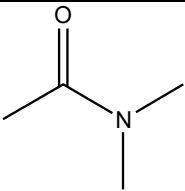
Класс соединений	Общая формула класса соединений	Функциональная группа	Название функциональной группы
Тиолы (меркаптаны)	$R-SH$	$-SH$	Сульфгидрильная
Сульфокислоты			Сульфо-
Нитросоединения	$R-NO_2$		Нитро-
Амины (первичные)	$R-NH_2$		Амино-
Амины (вторичные)			Имино-
Амины (третичные)			Нитрило-
Амиды			Карбамоил-
Азосоединения	$R-N=N-R'$	$-N=N-$	Азо-
Соли арилдиазония	$Ar-N \equiv N^+ X^-$	$-N \equiv N^+ X^-$	Диазо-
Нитрилы	$R-C \equiv N$	$\equiv N (-C \equiv N)$	Нитрило- (циано-, карбо- нитрил)

Таблица П1.2

Стандартные энтальпии образования $\Delta_f H^\circ(298 \text{ K})$, энтропии $S^\circ(298 \text{ K})$, энергии Гиббса образования $\Delta_f G^\circ(298 \text{ K})$ некоторых веществ

Вещество	$\Delta_f H^\circ(298 \text{ K})$, кДж/моль	$S^\circ(298 \text{ K})$, Дж/(моль·К)	$\Delta_f G^\circ(298 \text{ K})$, кДж/моль
C (графит)	0	5,7	0
CH ₄ (г.)	- 74,9	186,2	- 50,8
CCl ₄ (ж.)	- 135,4	214,4	- 64,6
CO (г.)	- 110,5	197,5	- 137,1
CO ₂ (г.)	- 393,5	213,7	- 394,4
CH ₃ OH (ж.)	-239,5	239,7	-167,2
C ₂ H ₂ (г.)	226,8	200,8	209,2
C ₂ H ₄ (г.)	52,3	219,4	68,1
C ₂ H ₅ OH (ж.)	- 227,6	160,7	- 174,8
C ₂ H ₆ (г.)	- 89,7	229,5	- 32,9
C ₆ H ₆ (ж.)	82,9	269,2	129,7
H ₂ (г.)	0	130,5	0
H ₂ O (г.)	- 241,8	188,7	- 228,6
H ₂ O (ж.)	- 285,8	70,1	- 237,3
H ₂ S (г.)	- 21,0	205,7	- 33,3
O ₂ (г.)	0	205,0	0

Варианты контрольных заданий

Варианты	Наименование темы													
	1. Основные понятия и определения	2. Углеродороды. Кислород-содержащие органические соединения	3. Кислородсодержащие органические соединения	4. Природные источники углеводородов	5. Химическая связь. Межмолекулярные взаимодействия	6. Классификация высокомолекулярных соединений	7. Молекулярно-массовые характеристики полимеров	8. Конфигурация и конформация макромолекулы полимера	9. Надмолекулярная структура полимеров	10. Методы синтеза полимеров	11. Полимеры для упаковки	12. Растворы полимеров	13. Деструкция полимеров	14. Полимерные материалы и переработка полимеров
1	1.1	2.2	3.3	4.5	5.6	6.7	7.8	8.1	9.1	10.9	11.10	12.1	13.2	14.3
2	1.2	2.3	3.5	4.6 Д)	5.7	6.8	7.9	8.2	9.3	10.10	11.1	12.2	13.3	14.4
3	1.3	2.4	3.7	4.7	5.8	6.9	7.10	8.3	9.5	10.11	11.2	12.3	13.4	14.5
4	1.4	2.5	3.9	4.8	5.9	6.10	7.11	8.4	9.7	10.1	11.3	12.4	13.5	14.6
5	1.5	2.6	3.11	4.9	5.10	6.11	7.2	8.5	9.9	10.3	11.4	12.5	13.6	14.7
6	1.6	2.7	3.1	4.10	5.6	6.2	7.3	8.6	9.11	10.4	11.5	12.6	13.7	14.8
7	1.7	2.8	3.2	4.11	5.1	6.3	7.4	8.7	9.2	10.5	11.6	12.1	13.8	14.9
8	1.8	2.9	3.4	4.1	5.2	6.4	7.5	8.8	9.4	10.6	11.7	12.2	13.9	14.10
9	1.9	2.10	3.6	4.2	5.3	6.5	7.6	8.9	9.6	10.7	11.8	12.3	13.10	14.1
10	1.10	2.11	3.8	4.3	5.4	6.6	7.7	8.10	9.8	10.8	11.9	12.4	13.1	14.2
11	1.11	2.12	3.10	4.4	5.5	6.7	7.8	8.6	9.10	10.9	11.10	12.5	13.2	14.3
12	1.12	2.13	3.9	4.5	5.6	6.8	7.1	8.7	9.1	10.10	11.9	12.6	13.3	14.4
13	1.13	2.14	3.11	4.6 Г)	5.7	6.9	7.2	8.8	9.3	10.8	11.1	12.7	13.4	14.5
14	1.14	2.15	3.7	4.7	5.8	6.10	7.3	8.3	9.5	10.7	11.2	12.8	13.5	14.6
15	1.15	2.16	3.5	4.8	5.9	6.11	7.4	8.4	9.7	10.6	11.3	12.9	13.6	14.7
16	1.16	2.17	3.3	4.9	5.10	6.1	7.5	8.5	9.9	10.5	11.4	12.10	13.7	14.8

Варианты	Наименование темы													
	1. Основные понятия и определения	2. Углеродороды. Кислород-содержащие органические соединения	3. Кислородсодержащие органические соединения	4. Природные источники углеводородов	5. Химическая связь. Межмолекулярные взаимодействия	6. Классификация высокомолекулярных соединений	7. Молекулярно-массовые характеристики полимеров	8. Конфигурация и конформация макромолекулы полимера	9. Надмолекулярная структура полимеров	10. Методы синтеза полимеров	11. Полимеры для упаковки	12. Растворы полимеров	13. Деструкция полимеров	14. Полимерные материалы и переработка полимеров
17	1.17	2.1	3.1	4.10	5.7	6.2	7.6	8.9	9.11	10.4	11.5	12.1	13.8	14.9
18	1.18	2.18	3.6	4.11	5.3	6.3	7.7	8.10	9.2	10.3	11.6	12.8	13.9	14.10
19	1.1	2.3	3.4	4.1	5.4	6.4	7.8	8.1	9.4	10.2	11.7	12.9	13.10	14.1
20	1.2	2.4	3.8	4.2	5.5	6.11	7.9	8.2	9.6	10.1	11.8	12.10	13.1	14.2
21	1.3	2.5	3.2	4.3	5.6	6.5	7.10	8.3	9.8	10.10	11.10	12.5	13.6	14.10
22	1.4	2.6	3.10	4.4	5.7	6.6	7.11	8.4	9.10	10.11	11.2	12.6	13.7	14.9
23	1.5	2.7	3.11	4.5	5.8	6.8	7.2	8.10	9.1	10.8	11.3	12.7	13.8	14.8
24	1.6	2.8	3.7	4.6 В)	5.9	6.7	7.3	8.9	9.3	10.9	11.4	12.8	13.1	14.7
25	1.7	2.9	3.1	4.7	5.10	6.9	7.4	8.3	9.11	10.10	11.5	12.9	13.2	14.6
26	1.8	2.10	3.9	4.8	5.5	6.10	7.5	8.4	9.2	10.11	11.6	12.10	13.3	14.3
27	1.9	2.11	3.3	4.9	5.1	6.4	7.6	8.5	9.7	10.2	11.7	12.4	13.4	14.4
28	1.10	2.13	3.4	4.10	5.2	6.3	7.7	8.6	9.5	10.3	11.8	12.5	13.5	14.5
29	1.11	2.12	3.5	4.11	5.3	6.2	7.8	8.7	9.4	10.4	11.9	12.6	13.6	14.6
30	1.12	2.14	3.6	4.1	5.4	6.1	7.9	8.8	9.6	10.5	11.10	12.7	13.7	14.7

Учебное издание

СЛЕПНЁВА Лариса Модестовна

ФИЗИКОХИМИЯ ПОЛИМЕРОВ

Пособие

по дисциплине «Физикохимия полимеров»
для студентов направления специальности 1-36 20 02-01
«Упаковочное производство (проектирование и дизайн упаковки)»
заочной формы обучения

Редактор Т.Н. Микулик

Компьютерная верстка Н.А. Школьниковой

Подписано в печать 27.12.2010.

Формат 60×84¹/₁₆. Бумага офсетная.

Отпечатано на ризографе. Гарнитура Таймс.

Усл. печ. л. 7,90. Уч.-изд. л. 6,18. Тираж 120. Заказ 298.

Издатель и полиграфическое исполнение:

Белорусский национальный технический университет.

ЛИ № 02330/0494349 от 16.03.2009.

Проспект Независимости, 65. 220013, Минск.