

Министерство образования Республики Беларусь
БЕЛОРУССКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

Кафедра «Химия»

Л.М. Слепнева

ФИЗИКОХИМИЯ ПОЛИМЕРОВ

Учебно-методическое пособие

для студентов направления специальности 1-36 20 02-01

«Упаковочное производство (проектирование и дизайн упаковки)»
заочной формы обучения

Учебное электронное издание

М и н с к 2 0 1 0

УДК 541.6

А в т о р :

Л.М. Слепнева

Р е ц е н з е н т ы :

Е.И. Плюгачева, доцент кафедры химии Белорусского государственного педагогического университета им. М. Танка, кандидат химических наук;

Л.Г. Петрушенко, доцент кафедры общей химии Белорусского Государственного Медицинского Университета, кандидат химических наук

Учебно-методическое 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, 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.

Белорусский национальный технический университет
пр-т Независимости, 65, г. Минск, Республика Беларусь
Тел.(017) 293-91-97 факс (017) 292-91-37
Регистрационный № БНТУ/МТФ86 – 1.2010

© БНТУ, 2010

© Слепнева Л.М., 2010

СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	4
Тема 1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ.....	8
Тема 2. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ В ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ. МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ	17
Тема 3. УГЛЕВОДОРОДЫ. КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ: СПИРТЫ, ФЕНОЛЫ, ПРОСТЫЕ ЭФИРЫ, ПЕРОКСИДЫ, ЭПОКСИСОЕДИНЕНИЯ. КЛАССИФИКАЦИЯ И НОМЕНКЛАТУРА.....	25
Тема 4. КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ: АЛЬДЕГИДЫ, КЕТОНЫ, КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ, СЛОЖНЫЕ ЭФИРЫ. АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ И СЕРОСОДЕРЖАЩИЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ УГЛЕВОДЫ. КЛАССИФИКАЦИЯ И НОМЕНКЛАТУРА.....	33
Тема 5. ПРИРОДНЫЕ ИСТОЧНИКИ УГЛЕВОДОРОДОВ – СЫРЬЯ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ПОЛИМЕРОВ.....	41
Тема 6. КЛАССИФИКАЦИЯ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ	48
Тема 7. МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛИМЕРОВ.....	54
Тема 8. КОНФИГУРАЦИЯ И КОНФОРМАЦИЯ МАКРОМОЛЕКУЛЫ ПОЛИМЕРА.....	60
Тема 9. НАДМОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА И ФИЗИКО- МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ.....	71
Тема 10. МЕТОДЫ СИНТЕЗА ПОЛИМЕРОВ	81
Тема 11. ПОЛИМЕРЫ ДЛЯ УПАКОВКИ.....	89
Тема 12. РАСТВОРЫ ПОЛИМЕРОВ.....	97
Тема 13. ДЕСТРУКЦИЯ ПОЛИМЕРОВ.....	103
Тема 14. ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ПЕРЕРАБОТКА ПОЛИМЕРОВ ..	109
ЛИТЕРАТУРА.....	116
ПРИЛОЖЕНИЕ.....	117
Классификация органических соединений по функциональному признаку...	117
Варианты контрольных заданий.....	119

ВВЕДЕНИЕ

Учебно-методическое пособие предназначено для студентов заочного отделения факультета технологий управления и гуманитаризации БНТУ, обучающихся по учебному плану с программой курса «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 учебно-методического пособия соответствует типовой учебной программе для высших учебных заведений по направлению специальности 1-36 20 02-01 «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 вашего студенческого билета представляют собой число меньше или равное 30, то это число и будет номером вашего варианта. Если две последние цифры студенческого билета больше тридцати то, чтобы определить вариант контрольного задания необходимо от двух последних цифр номера студенческого билета отнимать число 30, пока не получится число меньше или равное тридцати. Это и будет вариант контрольного задания. Например: две последние цифры вашего студенческого билета 33. Тогда $33 - 30 = 3$. Номер вашего варианта 3. Далее по таблице 2 смотрите номера задач, относящиеся к вашему варианту. В таблице 2 Приложения 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 писать в структурном виде, если не оговорено специально.

Следует давать исчерпывающие ответы на тестовые вопросы, т.е. необходимо проанализировать каждый из четырех предложенных вариантов ответов, выбрать правильные варианты ответов, объяснить, почему они правильные, и также по возможности объяснить, почему вы отвергаете другие варианты ответов, как неправильные. В тестовых заданиях возможно 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. Структуры Льюиса. Кислоты и основания Льюиса. Кислоты Льюиса – катализаторы реакций полимеризации.
6. Типы химической связи в органических соединениях: ковалентная и ионная. Донорно-акцепторные связи. Полярность связи. Дипольные моменты молекул. Полярные и неполярные растворители.
7. Межмолекулярные взаимодействия: диполь-дипольные, индукционные и дисперсионные. Водородные связи.
8. Понятие о функциональной группе.
9. Классификация и номенклатура углеводов. Углеводородные радикалы.
10. Галогенпроизводные углеводов.
11. Органические соединения с кислородсодержащими функциональными группами: спирты, фенолы, простые эфиры, пероксиды, эпоксисоединения.
12. Органические соединения с кислородсодержащими функциональными группами: альдегиды, кетоны, карбоновые кислоты, сложные эфиры.
13. Органические соединения с азотсодержащими и серосодержащими функциональными группами.
14. Углеводы, их классификация. Полисахарид – целлюлоза.
15. Нефть и ее переработка. Пиролиз, крекинг, риформинг. Получение непредельных мономеров путем крекинга. Полимерные материалы, получаемые из продуктов нефтепереработки.

¹IUPAC – International Union of Pure and Applied Chemistry

16. Использование продуктов переработки нефти. Бензин, октановое число бензина.
17. Продукты коксохимического производства. Их применение.
18. Классификация высокомолекулярных соединений (по происхождению, по форме макромолекул, по отношению к нагреванию, по деформационно-прочностным свойствам и назначению).
19. Молекулярно-массовое распределение.
20. Среднечисловая и среднемассовая молекулярная масса полимеров. Степень полидисперсности.
21. Среднечисловая и среднемассовая степень полимеризации.
22. Изомерия. Понятие изомерии в применении к полимерным молекулам.
23. Структурная изомерия высокомолекулярных соединений. Гомополимеры структурно регулярные и нерегулярные.
24. Геометрическая (*цис-транс-*) изомерия. Геометрическая изомерия в каучуках. Каучук натуральный и синтетический. Связь деформационных свойств каучука с *цис-транс-*конфигурацией его двойных связей.
25. Оптическая изомерия. Стереорегулярные (изотактические, синдиотактические) и стереонерегулярные (атактические) полимеры.
26. Конфигурация и конформация макромолекулы. Понятие сегмента полимерной цепи.
27. Агрегатное и фазовое состояния вещества. Физическое состояние полимеров. Аморфное и кристаллическое состояние полимеров.
28. Зависимость физического состояния полимеров от температуры: термомеханическая кривая аморфных полимеров. Температуры стеклования, текучести и плавления. Регулярность макромолекулярной структуры полимеров и их кристаллизация.
29. Факторы, влияющие на температуру стеклования полимеров; температура термической деформации. Пластификаторы.
30. Функциональность мономеров. Связь строения макромолекулы полимера с функциональностью молекулы мономера.
31. Понятие о механизме реакции. Цепная полимеризация: свободнорадикальная, ионная и координационная полимеризация. Промежуточные органические частицы реакций полимеризации: органический радикал, органический катион, органический анион. Способы и условия образования органических радикалов и ионов, гомолитический и гетеролитический разрыв связи.

32. Ступенчатая полимеризация: поликонденсация и полиприсоединение.
Наиболее важные типы реакций поликонденсации.
33. Типы полимерных материалов, применяющиеся в упаковочном производстве: полиэтилен высокой и низкой плотности, полипропилен, поливинилхлорид (ПВХ), полистирол и др.
34. Растворение полимеров. Набухание полимера.
35. Свободный и связанный растворитель. Связь растворимости полимера с его строением.
36. Деструкция полимеров и ее классификация по механизму действия.
Физические и химические факторы деструкции полимеров.
37. Термоокислительная деструкция.
38. Стабилизация полимеров. Антиоксиданты. Фотостабилизаторы.
39. Пластики, каучуки и резины, волокна, жидкие смолы.
40. 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, ИУРАС¹, рациональная).
- 1.4. Высокомолекулярные 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 (СО, СО₂, Н₂СО₃, 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 входят, кроме углерода, атомы водорода, кислорода, азота, реже серы и фосфора.

Электронная формула атома углерода в основном состоянии $1s^2 2s^2 2p^2$. На внешнем уровне находится четыре электрона, которые определяют четырехвалентность² 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. Такую же валентность проявляет электронный аналог кислорода – сера ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$).

¹ИУРАС – International Union of Pure and Applied Chemistry

² 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 структурной формулы, сокращенной структурной формулы, пространственной (трехмерной) формулы, скелетного изображения и др.

В *полной структурной формуле* изображаются все атомы символами, и 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 атомами. Например, полные структурные формулы этанола и изобутана приведены на рис. 1.1.



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

Отличие *сокращенной структурной формулы* от полной в том, что связи между атомами С и Н в ней не изображаются. 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 $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_3$.

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

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.

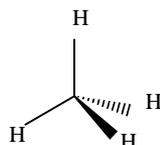
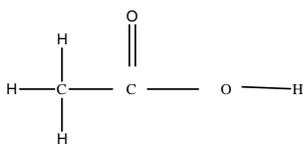
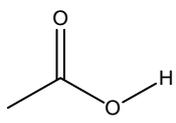
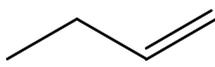


Рис. 1.2. Пространственная формула метана

При изображении формул длинноцепочечных молекул наиболее удобной является *скелетное* изображение соединения, где прямые линии представляют углерод-углеродные связи, а символы атомов углерода и связанного с ним водорода не изображаются совсем, также, 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.

Уксусная кислота  может быть изображена следующей

скелетной формулой: , гексан , а бутен-1 .

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.

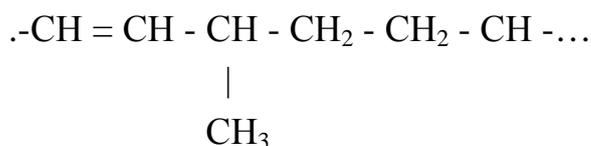
¹ Пересечение прямых линий под углом отражает изогнутую форму цепочки углеводородных атомов.

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: .

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.

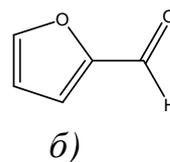


Рис. 1.3. Скелетные формулы:
а – фурана; б – фуран-2-карбоксихальдегида (фурфурола)

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

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.).

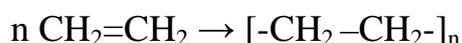
Более ранняя, *рациональная* номенклатура, до сих пор используется для названий не очень сложных органических веществ. Рациональная номенклатура под названием *радикально-функциональной* входит составной частью в современные правила. В основу названия соединения в рациональной номенклатуре положено название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

1.4. Высокомолекулярные органические соединения. *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.

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

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 пишется структурная формула мономерного звена полимера. *Мономерное звено (структурное 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 мономерное звено $[-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-]_n$.

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

Вопросы к теме 1. Основные понятия и определения

- 1.1. Какие электроны атома считаются валентными? Напишите электронные формулы и нарисуйте 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 формулы метана, а также полную и сокращенную структурные формулы 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.

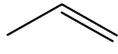
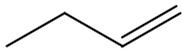
1.5. Сокращенная структурная формула 2-метилбутадиена-1,3 (изопрена), из которого получают изопреновый каучук, записывается следующим образом $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}_2$. Напишите его скелетную формулу. Какие молекулы называются мономерами?

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 мономерных 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 мономерного звена полимера. Напишите формулу мономерного звена политетрафторэтилена, а также его фрагмент, состоящий из 4-х структурных звеньев. Сколько атомов углерода находится в цепи написанного вами фрагмента?

1.10. Что называется мономерным звеном макромолекулы полимера? Напишите формулу мономерного звена полиэтилена, а также его фрагмент, состоящий из четырех мономерных звеньев.

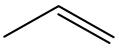
1.11. Мономерным звеном полиэтилена является группа атомов (выберите правильный ответ):

- 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 молекулярные массы полимерных молекул?

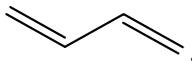
1.12. а) Напишите формулу мономерного звена полипропилена;

б) напишите фрагмент молекулы полипропилена, состоящий из 4-х мономерных звеньев. Сколько атомов углерода находятся в цепи, и сколько атомов углерода находятся в боковых радикалах написанного вами фрагмента?

1.13.а) На основании скелетного изображения пропилена , напишите его сокращенную структурную формулу;

б) напишите схему реакции полимеризации пропилена;

в) напишите фрагмент молекулы полипропилена, состоящий из 3-х мономерных звеньев. Сколько атомов углерода находятся в цепи, и сколько атомов углерода находятся в боковых радикалах написанного вами фрагмента.

1.14.а) На основании скелетного изображения бутадиена-1,3 , 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 3-х 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 полимеризации этилена. В написанной схеме укажите коэффициент, мономерное звено полимера, мономер, степень полимеризации. Что называется мономером, мономерным звеном, степенью полимеризации?

1.16. Формула мономерного звена поливинилхлорида (ПВХ), из которого производят оконные рамы, имеет вид: $-\text{CHCl}-\text{CH}_2-$. Напишите фрагмент этого полимера, состоящий из 5-ти мономерных 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 мономерного 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 3-х структурных звеньев. Сколько атомов углерода находится в цепи написанного вами фрагмента?

1.18.Натуральный изопреновый каучук имеет следующую формулу мономерного 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 3-х структурных звеньев. Сколько двойных связей присутствует в таком фрагменте? Сколько атомов углерода находятся в цепи, и сколько атомов углерода находятся в боковых радикалах написанного вами фрагмента? Чем отличается по структуре молекула натурального каучука от молекулы полипропилена?

Т е м а 2

ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ В ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ. МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

- 2.1. Структуры Льюиса. Кислоты и основания Льюиса. Кислоты Льюиса – катализаторы полимеризации.
- 2.2. Типы химической связи в органических соединениях: ковалентная и ионная. Донорно-акцепторные связи. Полярность связи. Дипольные моменты молекул. Полярные и неполярные растворители.
- 2.3. 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 – это ковалентная связь. 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*.

2.1. Структуры Льюиса. При написании химических формул часто пользуются формой изображения молекул, предложенной 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 2-х электронов). Каждый атом поставляет свои валентные электроны для образования химических связей, и каждый атом в молекуле окружен восьмью электронами. В образовании завершенной восьмиэлектронной 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, образуют так называемые *неподеленные электронные пары (НЭП)*, или *свободные электроны*, располагающиеся на несвязывающих орбиталях. Так, азот в органических молекулах имеет обычно одну несвязанную пару электронов, кислород – две, а галогены – три пары. Формулы первичных аминов, простых эфиров и галогензамещенных углеводородов в виде формул Льюиса приведены на рис. 2.1.

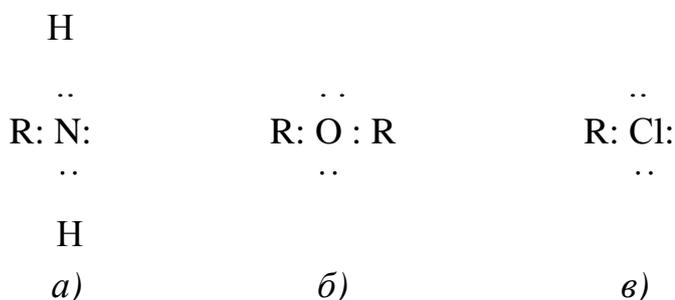


Рис. 2.1. Формулы Льюиса:

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 связей*. Донорно-акцепторная связь – один из механизмов образования ковалентной связи, когда атом, имеющий неподеленную электронную пару, предоставляет ее другому атому, имеющему свободные орбитали. 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.

2.2. 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 участие 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%-ному 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 О-Н 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 заряду $\delta-$. 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 измеренному дипольному моменту молекулы с учетом геометрии молекулы рассчитать

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

дипольные моменты отдельных связей¹. Молекулы, имеющие в своем составе гидроксильные группы с ковалентным полярным характером, являются, в большинстве случаев, полярными, так, у этанола $\mu = 1,69D$, у этиленгликоля с двумя гидроксильными группами дипольный момент $\mu = 1,5 \div 2,2D$, а у глицерина с тремя гидроксильными группами самый маленький в этом ряду дипольный момент $\mu = 0,28D$. Дипольный момент молекулы H_2O равен 1,84 дебая. Молекула воды имеет уголковую форму. Геометрия молекулы 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 $C=O$ направлены в противоположные стороны и они взаимно компенсируются. Хотя молекула SO_2 , также как молекула CO_2 , имеет две полярные связи $S=O$, но она нелинейна, поэтому является полярной. Дипольный момент молекулы SO_2 равен 1,63D.

Молекула тетрахлорметана (четыреххлористый углерод) CCl_4 с четырьмя полярными связями $C-Cl$ 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 тетраэдра², за счет этого достигается общая симметрия молекулы. Взаимное расположение связей следует учитывать также при рассмотрении полярности полимерных молекул. Связь $C-F$ 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 $C_6H_5-CH_3$, бензин³. Для растворения полярных органических веществ используются полярные органические растворители, например, спирты. Спирты хорошо смешиваются с водой, также являющейся полярным веществом.

¹ 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.

² Угол правильного тетраэдра $109^{\circ}28'$

³ Бензин - смесь углеводородов с числом атомов углерода от C_5 до C_{12} .

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

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 кислород, азот или фтор. Связи Н-О, Н-N, Н-F сильно поляризованы. Особенность атома водорода состоит в том,

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

что, отдав свой единственный электрон на связывание, атом водорода остается «обнаженным», то есть не экранированным 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. 2.2 показано образование водородной связи между двумя молекулами метанола.

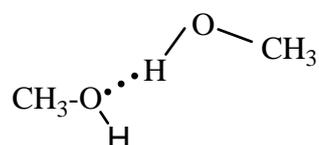


Рис. 2.2. Водородная связь между двумя молекулами метанола

Связи между макромолекулами полимеров. Между молекулами полиэтилена с неполярными или слабо полярными ковалентными связями действуют лишь ван-дер-ваальсовы силы, молекулярная агрегация не существенна, 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°C 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.).

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

¹ Найлон-6 получают полимеризацией капролактама.

² Сегмент – отрезок полимерной цепи.

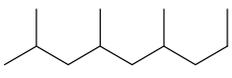
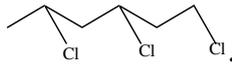
спирт¹ $[-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-]_n$ хорошо растворяется в воде при нагревании, а полярная целлюлоза в воде способна набухать².

Вопросы к теме 2. Химическая связь в органических соединениях. Межмолекулярные взаимодействия

- 2.1. Связь между двумя атомами углерода в молекуле этана является (выберите правильный ответ, пояснив при этом каждый из предложенных вариантов):
а) ковалентной полярной; б) ионной; в) ковалентной неполярной; г) донорно-акцепторной.
- 2.2. Какие из указанных растворителей являются неполярными (выберите правильные ответы):
а) вода; б) бензол; в) этиловый спирт; г) толуол.
Напишите формулы всех указанных индивидуальных соединений, а также укажите приблизительный состав бензина.
- 2.3. Какие из указанных растворителей являются полярными (выберите правильные ответы):
а) вода; б) бензин; в) этиловый спирт; г) четыреххлористый углерод.
Напишите формулы всех указанных индивидуальных соединений, а также укажите приблизительный состав бензина.
- 2.4. Диметилформамид – сильно полярный растворитель ($\mu=3,82\text{D}$). С какими из указанных растворителей он, по вашему мнению, способен смешиваться (выберите правильные ответы):
а) вода; б) бензин; в) этанол; г) ацетон.
Напишите формулы всех указанных индивидуальных соединений, а также укажите приблизительный состав бензина.
- 2.5. Электростатическое притяжение 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):

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) ковалентная связь; б) ионная связь; в) межмолекулярная водородная связь; г) дисперсионное взаимодействие.
- 2.6. На основании структурной формулы мономерного звена найлона-6 напишите фрагмент этого полимера, состоящий из пяти мономерных звеньев. Между какими атомами возникают межмолекулярные водородные связи в макромолекуле найлона-6?
- 2.7. Поливиниловый спирт имеет следующую формулу мономерного звена $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-$. Напишите фрагмент этого полимера, состоящий из пяти мономерных звеньев. Между какими атомами возникают межмолекулярные водородные связи в макромолекуле поливинилового спирта?
- 2.8. 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) найлон-6.
- 2.9. Фрагмент полимера, состоящий из четырех мономерных звеньев выглядит следующим образом: . Напишите формулу мономерного звена в виде сокращенной структурной формулы. Приведите название этого полимера. Возможно ли образование водородных связей между его макромолекулами и почему?
- 2.10. Фрагмент поливинилхлорида (ПВХ), состоящий из 3-х мономерных 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) ковалентной полярной; б) ионной; в) ковалентной неполярной; г) донорно-акцепторной.
Напишите сокращенную структурную формулу мономера – винилхлорида.

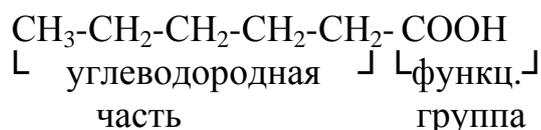
Т е м а 3

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

- 3.1. Понятие о функциональной группе.
- 3.2. Классификация и номенклатура углеводов. Углеводородные радикалы.
- 3.3. Галогенпроизводные углеводов.
- 3.4. Органические соединения с кислородсодержащими функциональными группами: спирты, фенолы, простые эфиры, пероксиды, эпоксисоединения.

3.1. 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 монофункциональным. Монофункциональными являются, например, этиловый спирт $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ и уксусная кислота CH_3COOH . Соединения, содержащие две функциональные группы, являются бифункциональными, например: этиленгликоль $\text{HO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$. У аминокислот имеются две разные функциональные группы – это аминогруппа -NH_2 и карбоксильная – COOH . Соединения, содержащие две и более

разных функциональных групп, называются *соединениями со смешанными функциями*.

3.2. Углеводороды, их классификация. Среди органических соединений выделяют большую группу соединений, называемую углеводороды. 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 только одну из своих четырех ковалентных связей предоставляет углероду, три оставшихся ковалентных 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 атомов, называемые *углеводородными радикалами*³. Названия простейших одновалентных⁴ 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,

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).

³ Не следует путать со *свободным радикалом* – частицей с неспаренным электроном.

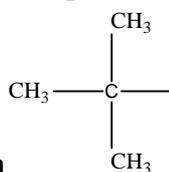
⁴ В зависимости от числа отнятых атомов водорода углеводородные радикалы могут быть одновалентными и поливалентными (двухвалентными или трехвалентными).

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 вторичного атома углерода. *Трет-бутильный* радикал имеет свободную валентность у третичного атома



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

Ненасыщенные или *непредельные углеводороды* включают классы *алкенов*¹, *алкадиенов* и *алкинов*. Алкены и алкадиены содержат двойные связи. Простейший алкен – это этен (этилен²) $\text{CH}_2=\text{CH}_2$. 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.

Ароматические углеводороды (арены) содержат бензольное кольцо. Бензолу соответствует ароматический радикал *-фенил* (C_6H_5-), обозначается Ph. Обозначение Ar- используется для обозначения замещенного ароматического радикала.

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

¹ Алкены называют также олефинами.

² Название этилен имеет также двухвалентный радикал $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, образованный из предельного углеводорода этана.

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), $\text{CH}_2=\text{CH-Cl}$ – хлористый винил (винилхлорид). Употребляются также тривиальные названия: CCl_4 – четыреххлористый углерод, CHCl_3 – хлороформ.

3.4. Органические соединения с кислородсодержащими функциональными группами: спирты и фенолы, простые эфиры, пероксиды, эпокисоединения. 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 по классам.

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

Предельные одноатомные спирты (алканола) имеют общую формулу $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$. Это монофункциональные соединения, неспособные 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: $\text{CH}_3\text{-CH(OH)-CH}_3$ – пропанол-2. Простейший спирт – метанол относится к ядам. В небольших дозах приводит к слепоте и даже летальному исходу.

Двухатомные и трехатомные спирты (диола и триола) относятся к бифункциональным и трифункциональным соединениям, способным к образованию полимерных молекул. Простейший двухатомный спирт – этиленгликоль, имеет систематическое название этандиол-1,2. Простейший трехатомный спирт – глицерин, имеет систематическое название пропантриол-1,2,3.

Функциональную гидроксильную группу содержат также такие высокомолекулярные соединения, как поливиниловый спирт $[-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-]_n$ и целлюлоза.

Фенолы – класс соединений, у которых гидроксильная группа связана непосредственно с ароматическим кольцом. Общая формула фенолов $\text{Ar}-\text{OH}$. Фенол $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ – одно из исходных веществ для получения фенолформальдегидных смол.

Простые эфиры – это органические соединения с общей формулой $\text{R}-\text{O}-\text{R}'$, 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.

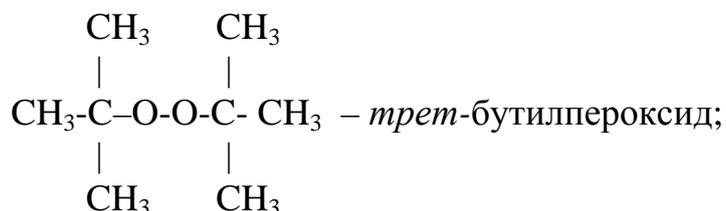
$\text{C}_2\text{H}_5-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$ – этиловый эфир (тривиальное название: диэтиловый эфир);

$\text{CH}_3-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$ – метилэтиловый эфир.

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

$\text{CH}_3-\text{O}-\text{CH}_3$ – метоксиметан.

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

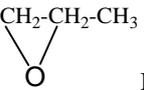


$\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{OON}$ – этилгидропероксид.

Углеводородные группы пероксидов называют в алфавитном порядке. Например: $\text{C}_6\text{H}_5-\text{O}-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$ – фенилэтилпероксид.

Пероксиды и гидропероксиды используются в качестве инициаторов¹ в реакциях свободно-радикальной полимеризации.

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 реагентов². Так, эпоксиэтан (оксид

этилена)  служит мономером для получения полиэтиленгликоля (полиэтиленоксида) $[-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-]_n$, а из эпоксипропана (оксида пропилена)  получают полипропиленгликоль³ $[-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O}-]_n$.

Вопросы к теме 3. Углеводороды. Кислородсодержащие органические соединения: спирты, фенолы, простые эфиры, пероксиды, эпоксисоединения. Классификация и номенклатура.

- 3.1. 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?
- 3.2. Алканы – это соединения (выберите правильный ответ) :
а) ациклические; б) карбоциклические насыщенные; в) карбоциклические ароматические; г) гетероциклические.
Напишите полные структурные формулы следующих соединений: 2-метилпентан, 1,1,2,2-тетрафторэтан, 2,2,3-триметилгексан, 1,2-дииодэтан, циклогексан.
- 3.3. Приведите определения первичного, вторичного, третичного и четвертичного атома углерода. Напишите сокращенную структурную и скелетную формулы 2-метилпропана. Обозначьте римской цифрой I первичные атомы углерода в этом соединении.
- 3.4. Дайте определения следующим понятиям: углеводородный радикал, свободный радикал. Как образуются углеводородные радикалы? Какие

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

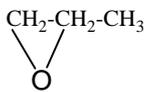
² Нуклеофильные реагенты – это анионы или нейтральные молекулы, в реакциях атакующие положительно заряженные атомы углерода органического вещества.

³ Полипропиленгликоль – высоковязкая жидкость, применяющаяся при получении полиуретановых полимеров.

- существуют типы углеводородных радикалов? Напишите полную структурную формулу радикала этила? К какому типу углеводородных радикалов он принадлежит? Напишите сокращенную структурную и скелетную формулы 3-этилгептана.
- 3.5. Какие общее название и обозначение имеют первичные углеводородные радикалы? К какому типу радикалов относится радикал изопропил? В чем различие углеводородного и свободного радикалов? Напишите сокращенную структурную и скелетную формулы 3-изопропилоктана.
- 3.6. Напишите полные структурные формулы следующих соединений: метилциклопентан, н-бутан, изобутан, 2,2-диметил-3-этилоктан, 3-бром-2,2-диметилпентан. Укажите римскими цифрами первичные, вторичные и третичные атомы углерода у н-бутана и изобутана.
- 3.7. Напишите полные структурные формулы следующих соединений: 2-иод-3-метилбутан, 2,3- диметилгептан, 1,2-дибромэтан, циклопентан, 1-бром-2-хлоргексан.
- 3.8. 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?
- 3.9. Напишите полные структурные формулы следующих соединений: бутилхлорид (1-хлорбутан), дихлорметан (метиленхлорид), этилбензол, бутадиен-1,3.
- 3.10. Напишите полные структурные формулы следующих соединений: ацетилен (этин), этан, 1,1,2,2-тетрахлорэтан, 1,2-дихлорэтан.
- 3.11. Какие особенности строения органических соединений отражают сокращенная структурная формула, пространственная формула и скелетная формула? Напишите сокращенные структурные и скелетные формулы бутана и двух ближайших к нему гомологов.
- 3.12. Напишите полные структурные формулы следующих соединений: фенол, стирол (винилбензол), трифенилметан, четыреххлористый углерод (тетрахлорметан).
- 3.13. Напишите структурные и молекулярные формулы бутилгидропероксида, метилэтилпероксида, фенилгидропероксида и циклопентадиена. схему реакции

3.14. 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?

3.15. Легко полимеризующаяся молекула эпоксипропана (оксида пропилена)



относится к соединениям (выберите правильный ответ):

- 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

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

3.17. Фрагмент некоторого полимера, состоящий из пяти мономерных

звеньев выглядит следующим образом:  .

Напишите структурную формулу его мономерного звена. Приведите название этого полимера.

Если бы длину макромолекулы этого полимера сократить до трех мономерных звеньев, к какому бы классу веществ принадлежало бы это соединение? (выберите правильный ответ)

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

Т е м а 4

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

- 4.1. Органические соединения с кислородсодержащими функциональными группами: альдегиды, кетоны, карбоновые кислоты, сложные эфиры.
- 4.2. Органические соединения с азотсодержащими и серосодержащими функциональными группами.
- 4.3. Углеводы, их классификация. Полисахарид – целлюлоза.

4.1. 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 ($\text{CH}_3\text{-COCH}_3$).

Карбоновые кислоты содержат одну или несколько карбоксильных функциональных групп -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 названия: уксусная (этановая) кислота $\text{CH}_3\text{-COOH}$, пропионовая (пропановая) $\text{C}_2\text{H}_5\text{-COOH}$, масляная (бутановая) $\text{C}_3\text{H}_7\text{-COOH}$, валериановая (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, то

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

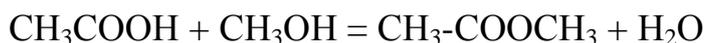
есть α - β ненасыщенные кислоты¹. Простейшие и важнейшие кислоты с сопряженными связями: акриловая кислота $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$ и ее гомологи – α -метилакриловая, или метакриловая $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOH}$, и β -метилакриловая, или кротоновая $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$.

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

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

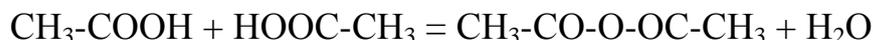
Карбоновые кислоты образуют разнообразные производные: сложные эфиры, ангидриды, амиды, нитрилы, галогенангидриды и др.

Сложные эфиры образуются при взаимодействии карбоновых кислот со спиртами в присутствии сильных минеральных кислот (H_2SO_4 , HCl и др.)² 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

¹ 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. ${}^\beta\text{CH}_2={}_\alpha\text{CH}-\text{COOH}$.

² Сложными эфирами называются продукты взаимодействия со спиртами не только карбоновых кислот, но и других кислот, в том числе минеральных. Например, нитроглицерин, продукт взаимодействия трехатомного спирта глицерина с азотной кислотой относится к сложным эфирам.

используется при обработке целлюлозы с целью получения ацетатного волокна.

Гидроксильные -ОН, карбонильные >C=O, карбоксильные –COOH группы являются активными функциональными группами в реакциях полимеризации.

4.2. Азотсодержащие и серосодержащие органические соединения.

Амины – органические производные аммиака, у которого один, два или три атома водорода замещены на алкильный радикал или арильный радикал. Их подразделяют на первичные, вторичные и третичные (см. Приложение, табл.1). У первичных аминов только один атом водорода замещен радикалом, у вторичных – замещены два атома водорода, а у третичных – три. По рациональной (радикально-заместительной) номенклатуре амины называют, перечисляя по алфавиту углеводородные радикалы, связанные с азотом, с добавлением окончания –*амин*. Например: C₆H₅-NH₂ называется фениламин (анилин – по тривиальной номенклатуре), (CH₃)₂NH – диметиламин, (C₂H₅)₃N – 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, одно из соединений, являющееся исходным веществом, в производстве полиамида найлона называется по рациональной номенклатуре гексаметилендиамин H₂N-(CH₂)₆-NH₂.

Первичные амины удобнее называть по систематической номенклатуре, как производные углеводородов. Аминогруппа (-NH₂) в этом случае рассматривается в качестве заместителя в углеводороде. Она обозначается приставкой *амино-* перед названием соответствующего углеводорода с указанием цифрой положения аминогруппы. Например: CH₃CH(NH₂)CH₃ называется 2-аминопропан.

Амиды – продукты замещения гидроксильной группы карбоновых кислот аминогруппой. Амиды кислот можно получить при действии аммиака на ангидриды или сложные эфиры карбоновых кислот. Названия амидов производятся из систематического названия карбоновой кислоты заменой окончания –*овая* на –*амид*. Например: амид уксусной (этановой) кислоты называется этанамид (ацетамид). Амиды, у которых один или оба атома водорода аминогруппы замещены алкильными радикалами называются *N-замещенными амидами*. *N*-фенилацетамид – это производное ацетамида, у которого один водород аминогруппы замещен фенильным радикалом.

Нитрилы – это соединения с функциональной группой $-C\equiv N$. Их можно рассматривать, как производные кислот (продукты дегидратации¹ соответствующих амидов). Так, $CH_3-C\equiv N$, как производное уксусной кислоты называют ацетонитрилом. Применяется в качестве растворителя, а также как исходный продукт для синтеза многих органических соединений. Соединение $CH_2=CH-C\equiv N$ является производным непредельной акриловой кислоты и называется акрилонитрил. Применяется для получения синтетического волокна, а также как мономер во многих реакциях сополимеризации, в частности для получения бутадиен-нитрильного синтетического каучука.

Названия нитрилов ($R-C\equiv N$) 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: $C_2H_5-C\equiv N$ называют пропаннитрил.

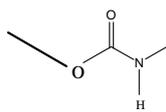
Нитросоединения – производные углеводородов, в которых один или несколько атомов водорода замещены на нитрогруппы $-NO_2$. Нитросоединения называют по систематической номенклатуре добавлением приставки «нитро» к названию соответствующего углеводорода. Например: $C_6H_5-NO_2$ называется нитробензол.

Азосоединениями называются органические соединения, содержащие азогруппу ($-N=N-$), связанную с двумя радикалами (ароматическими или алифатическими). Молекулы азокрасителей построены 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 не существует в свободном виде, 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-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.

¹ Дегидратация – отнятие молекулы воды.

Повторяющаяся в макромолекулах полиуретана уретановая связка атомов



по составу отличается от амидной связи на атом кислорода.

Серосодержащие органические соединения. *Сульфоновые кислоты* (сульфоислоты) содержат функциональную сульфогруппу – SO_2OH (рис.4.1). Их можно рассматривать как продукты замещения одной из гидроксильных групп серной кислоты на алкильный или арильный остаток.



Рис. 4.1. Кислоты:

a – серная кислота; *б* – этансульфоислота

Названия этих соединений образуют, прибавляя функциональное окончание «сульфовая кислота» или «сульфоислота» к названию соответствующего углеводорода.

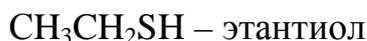


Сульфоновые кислоты образуют сложные эфиры и амиды.



Сульфогруппу содержат многие лекарственные препараты, красители, поверхностно-активные вещества (ПАВ).

Тиолы содержат функциональную группу $-\text{SH}$, называемую *тиол-группой*. Их называют, прибавляя суффикс *-тиол* к названию родоначального углеводорода или циклической системы.



До сих пор для этих соединений используют устаревшие названия, составленные из обозначений алкильных (арильных) групп и окончания – *меркаптан*. Низшие меркаптаны обладают чрезвычайно неприятным и

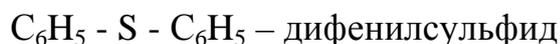
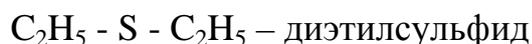
сильным запахом, благодаря чему их добавляют как одорирующую добавку к природному газу.

Замещенные тиогруппы - SR называют алкилтиогруппами.



Группы -SH и -SR входят в состав природных аминокислот, встречаются во многих белках и особенно, в ферментах.

Сульфиды являются сернистыми аналогами простых эфиров и имеют общую формулу R-S-R.



4.3. 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. 4.2, а), так и в циклических (полуацетальных) формах (рис. 4.2, б, в), которые свободной карбонильной группы не содержат.

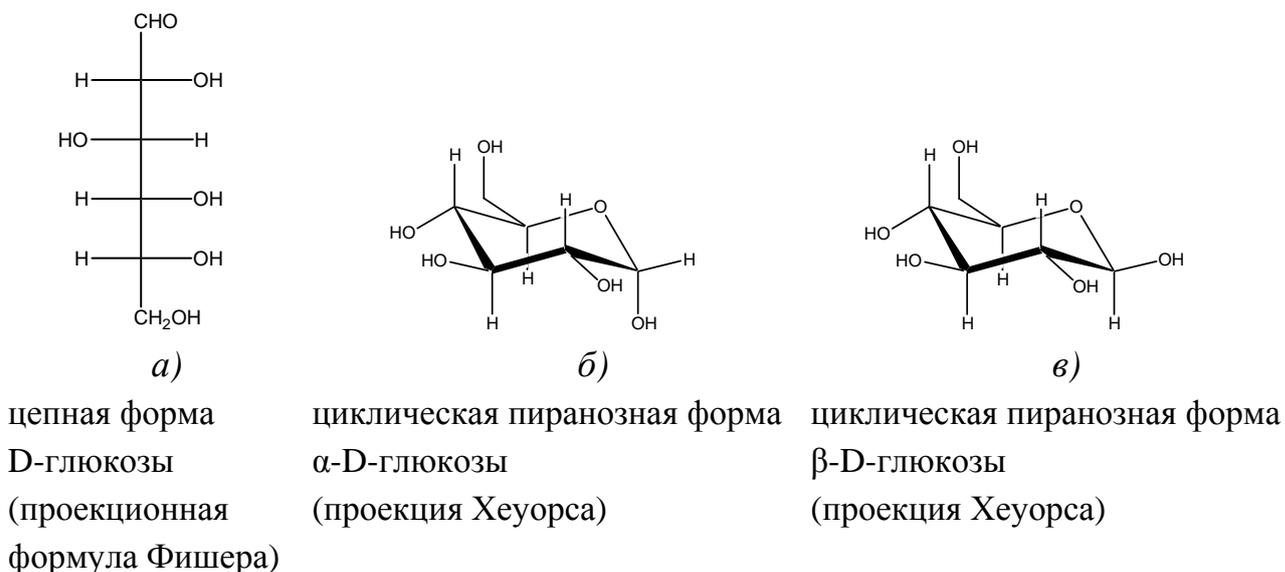


Рис. 4.2. Моносахариды

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.

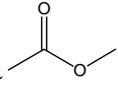
Вопросы к теме 4. Кислородсодержащие органические соединения:

альдегиды, кетоны, карбоновые кислоты, сложные эфиры.

Азотсодержащие и серосодержащие органические соединения Углеводы.

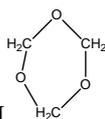
Классификация и номенклатура.

- 4.1. Напишите полную структурную формулу а) бензолсульфоновой кислоты; б) фталевой кислоты (систематическое название фталевой кислоты – 1,2-бензолдикарбоновая кислота). Пользуясь скелетным

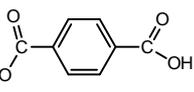
изображением метилацетата , напишите его полную и сокращенную структурные формулы.

- 4.2. 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?
- 4.3. 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.
- 4.4. Напишите схему реакции полимеризации метилового эфира акриловой кислоты (метилакрилата). Укажите степень полимеризации и мономерное звено в реакции полимеризации.
- 4.5. Метакриловой кислотой называется 2-метилпропен-2-овая кислота. Напишите формулу метакриловой кислоты, а также формулу метилового эфира метакриловой кислоты и схему реакции его полимеризации.

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



- 4.7. Триоксан относится к соединениям: (выберите правильный ответ)
а) ациклическим; б) карбоциклическим насыщенным;
в) карбоциклическим ароматическим; г) гетероциклическим.
Кристаллический волокнообразный полиформальдегид может быть получен катионной полимеризацией триоксана. Напишите схему реакции полимеризации.

- 4.8. Терефталевая кислота  – один из мономеров для получения синтетического волокна лавсана, относится к соединениям: (выберите правильный ответ)

- 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?
- 4.9. Используемые в производстве строительных материалов фенолформальдегидные смолы, получают из фенола и формальдегида. Напишите структурные формулы этих мономеров и приведите еще два возможных названия формальдегида.
- 4.10. Дайте определения первичных, вторичных и третичных аминов. Напишите сокращенные структурные формулы нитроэтана, анилина, метилэтиламина, ацетонитрила, N-фенилпропанамида, трипиламина. Какие из этих соединений относятся к первичным аминам.
- 4.11. 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 амино-группу.

Т е м а 5

ПРИРОДНЫЕ ИСТОЧНИКИ УГЛЕВОДОРОДОВ – СЫРЬЯ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ПОЛИМЕРОВ

- 5.1. Нефть и ее переработка. Пиролиз, крекинг, риформинг. Получение непредельных мономеров путем крекинга. Полимерные материалы, получаемые из продуктов нефтепереработки.
- 5.2. Использование продуктов переработки нефти. Бензин, октановое число бензина.
- 5.3. 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.

5.1. Нефть и ее переработка. Сырая нефть состоит из смеси примерно 150 соединений, среди которых выделяют 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. Состав 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, зависит 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 до примерно $200^{\circ}C$. Ее можно перегнать на более мелкие фракции, включающие: *газолин* или *петролейный эфир*, температура кипения $40-70^{\circ}C$; *бензин*, температура кипения $70-120^{\circ}C$; *лигроин*, температура кипения $120-180^{\circ}C$

б) *керосиновая фракция* (смесь углеводородов с числом атомов углерода от C_{10} до C_{16}) – образуется при нагревании до $300^{\circ}C$. Основная часть керосиновой фракции используется как топливо для реактивных двигателей. Легкая фракция керосина *уайт-спирит* отгоняется в пределах от 165 до $200^{\circ}C$ и применяется в качестве растворителя. Фракция *газойль* известна также под названием *дизельное топливо*. Эта фракция отгоняется при $230-300^{\circ}C$ 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 топлива 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 масла* (газойль $C_{12} - C_{20}$), *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 –

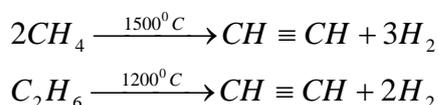
¹ Битум в частности используется для изготовления рулонных кровельных материалов, которые представляют собой не поддающуюся гниению синтетическую или стекловолоконистую (стеклоткань, стеклохолст) основу, на которую с двух сторон нанесено битумное или битумно-полимерное вяжущее.

расщеплять). *Каталитический крекинг* – процесс расщепления углеводородов с участием катализаторов.

Обычно термический крекинг проводится при температуре 450–600⁰С. Это свободнорадикальный процесс, проходящий с гомолитическим¹ разрывом углеродной цепи. При этом получают смесь насыщенных и ненасыщенных углеводородов. Особенно большое значение имеет термический крекинг для получения ненасыщенных углеводородов, например этилена или пропилена – исходного сырья для получения полимерных продуктов.



Термический крекинг, происходящий при более высоких температурах (700-800⁰С), часто называют *пиролизом*. Он связан с более глубокими изменениями в молекуле углеводорода, протекающими 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 для получения изопренового каучука.

Каталитический крекинг проводят при более низкой температуре 450-520⁰С 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

¹ 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.

высококачественные, происходящий с участием катализатора, называется *риформингом*.

5.2. 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 *n*-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% *n*-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 *этилированным бензином*. При использовании этого бензина в атмосферу попадают значительные количества свинца, распространяющиеся 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.

5.3. Продукты коксохимического производства. При сухой перегонке каменного угля (при 1000-1200⁰С) 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* получается при нагревании смолы до 170°C – состоит преимущественно из ароматических углеводородов (бензола, толуола, ксилолов и др.);

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

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

г) *антраценовое масло* получается при нагревании смолы от 270°C до 340°C – 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 процессов 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 5. Природные источники углеводородов – сырьё для производства полимеров

- 5.1. 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%-ный раствор изооктана в н-гептане. Рассчитайте молярную концентрацию изооктана в н-гептане, если плотность раствора $\rho = 0,68 \text{ г/см}^3$.
- 5.2. 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 г/см³.

- 5.3. 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 5л бензина, считая его состав соответствующим формуле октана C₈H₁₈. Плотность октана принять равной 0,692 г/см³.
- 5.4. 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 2·10⁻³ моль/л, а плотность бензина равна 750 г/л.
- 5.5. Одним из способов очистки природного газа от сероводорода является вакуум-карбонатный метод. Он основан на абсорбции сероводорода раствором карбоната натрия или калия (экзотермический процесс):
$$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{S} \leftrightarrow \text{NaHS} + \text{NaHCO}_3; \Delta_r H < 0$$

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 H₂S, т.е. сдвига равновесия влево?
- 5.6. 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: ρ_{изоокт.} = 0,69 г/см³, ρ_{н-гептана} = 0,68 г/см³.
- 5.7. 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 850К и 750К (R = 8,31 Дж/моль·К).
- 5.8. 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 ($C_{18}H_{38}$). Каковы условия термического крекинга?

- 5.9. Автомобиль за полный срок службы проходит 200 тыс.км. Одного литра бензина достаточно на 15 км. Рассчитайте массу свинца, который будет выброшен в атмосферу, в течение всего срока службы автомобиля, если содержание тетраэтилсвинца в 1 литре бензина составляет 0,6г.
- 5.10. Как известно, высокотемпературное пламя ацетилено-кислородных горелок широко используется для сварки и резки металлов. Можно ли для аналогичных целей использовать пламя метано-кислородной горелки? Рассчитайте, в какой из двух указанных типов горелок и во сколько раз выделится больше теплоты при сгорании одинаковых объемов ацетилена и метана.
- 5.11. а) На этикетке растворителя под торговым названием «Нефрас» приведено его описание: деароматизированная фракция каталитического риформинга бензина. Какой процесс переработки бензина называется каталитическим риформингом?
- б) Напишите структурные формулы нижеприведенных углеводородов 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 6

КЛАССИФИКАЦИЯ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

- 6.1. Классификация высокомолекулярных соединений (по происхождению, по 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 также 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 $[-CH_2-CH(OCOCH_3)-]$ и др. *Элементоорганические* – это такие гетероцепные полимеры, которые содержат в составе основной цепи не только атомы углерода, кислорода, азота, но и атомы других элементов Периодической системы. Например, кремнийорганический полимер полиметилсилоксан

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

$[-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{-O-}]_n$ относится к элементоорганическим. Большую группу высокомолекулярных соединений образуют *неорганические полимеры*, у которых в цепи и в боковых группах атомы углерода отсутствуют. Например, полигерманий $[-\text{GeH}_2\text{-GeH}_2\text{-}]_n$, неорганические стекла.

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

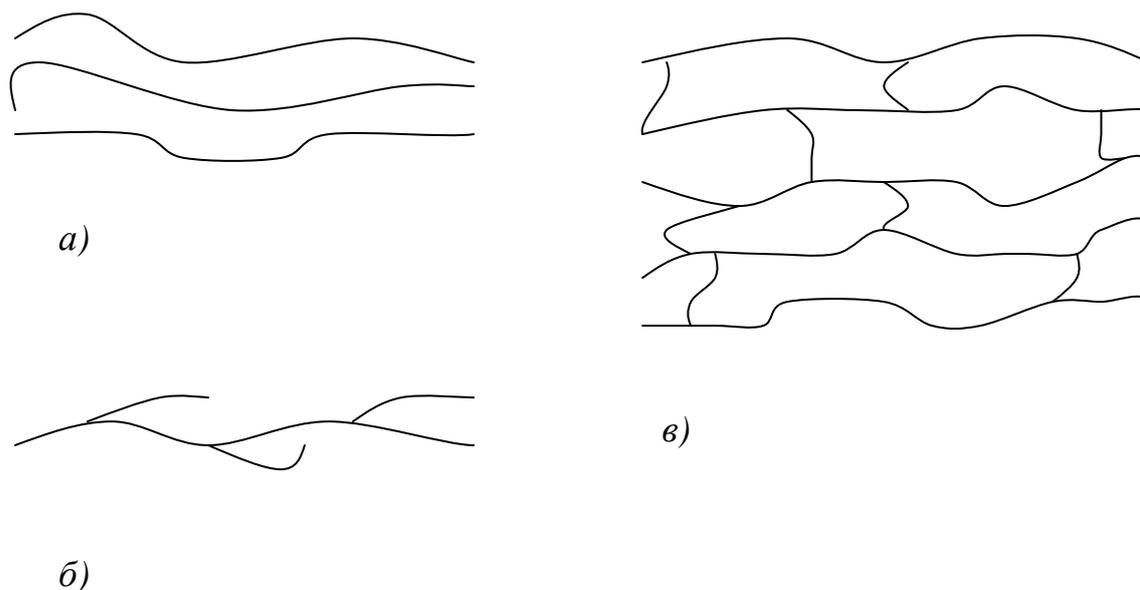


Рис. 6.1. Геометрические формы макромолекул полимера:
а - макромолекулы линейной формы; б - разветвленная форма макромолекулы; в - сетчатая (сшитая) форма полимера.

Линейные полимеры можно представить в виде длинных нитей, поперечный размер которых ничтожно мал по сравнению с ее 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 ответвлениями. 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 *терморезактивные* (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 терморезактивного полимера приводит к его необратимому разрушению. Реактопласты непригодны к вторичной переработке. К таким относятся фенолформальдегидные смолы и 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 после их выделения и очистки, 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 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 в себя 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 ли 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 мономерных единиц. Если звенья двух разных мономеров соединяются в цепочку беспорядочно, то такой сополимер называется *статистическим*. Если две различные мономерные единицы упорядочено 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 мономерных единиц в молекуле полимера и поясните каждую из них.
- 6.2. 1) Нарисуйте различные формы макромолекул полимера: линейные, разветвленные, пространственные. Приведите примеры полимерных соединений, имеющих каждую из указанных форм молекул.
2) В каком примерно диапазоне находятся молекулярные массы полимерных соединений (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, неспособных 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.
- 6.6. Фторопласт-3 – синтетический полимерный материал, используется в радио- и электротехнике в качестве диэлектрика. Его получают полимеризацией трифторхлорэтилена $\text{CF}_2=\text{CFCl}$. Рассчитайте массовую долю фтора в мономере. Напишите схему реакции полимеризации трифторхлорэтилена.
- 6.7. Органическое стекло (полиметилметакрилат) легко склеивается специальным клеем, который получают растворением полиметилметакрилата в дихлорэтаноле. Вычислите массовую долю полиметилметакрилата в клее, полученном растворением полиметилметакрилата массой 15 г в дихлорэтаноле массой 45 г.
- 6.8. Органическое стекло, получаемое из метилметакрилата $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$, 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, тетрагидрофуране. Вычислите

массовую долю полистирола в растворе, полученном растворением полистирола массой 25 г в бензоле массой 85 г.

- 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). 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.

Молекулярно-массовые характеристики полимеров. В процессе химического синтеза полимера из мономеров сложно обеспечить одинаковую степень полимеризации у всех без исключения макромолекул, поэтому молекулярная масса полимера является величиной средней 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.

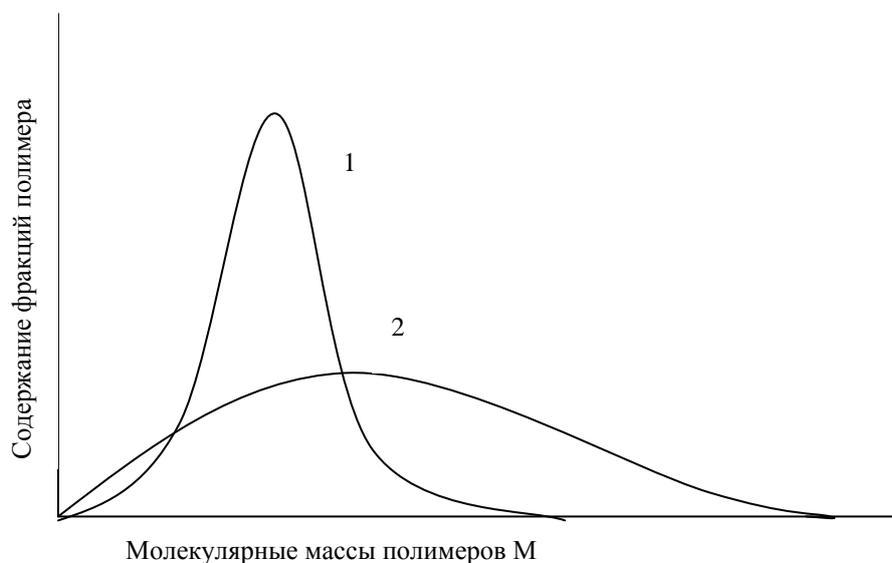


Рис. 7.1. Примерный вид дифференциальной кривой молекулярно-массового распределения:

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.

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 $\bar{M}_n = \frac{\sum n_i \cdot M_i}{\sum n_i} \cdot \bar{M}_n = \sum_1^{\infty} n_i \cdot M_i$

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.

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 $\frac{n_i \cdot M_i \cdot M_i}{\sum n_i \cdot M_i}$, то есть $\frac{n_i \cdot M_i^2}{\sum n_i \cdot M_i}$.

Среднемассовая молекулярная масса полимера будет определяться как

$$\bar{M}_w = \frac{\sum W_i \cdot M_i}{\sum W_i} = \frac{\sum n_i \cdot M_i^2}{\sum n_i \cdot M_i} \cdot \bar{M}_n = \sum_1^{\infty} n_i \cdot M_i.$$

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.

Близка к среднемассовому значению 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 , как и раньше, число молекул молекулярной массы M_i , a переменная, принимающая значения от 0,5 до 1, входящая в уравнение Марка-Хаувинка, которая связывает 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*

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

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.

7.3. Среднечисловая и среднемассовая степень полимеризации. Длина полимерной молекулы зависит от числа мономерных 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.

$$M_{\text{полимера}} = n \cdot M_{\text{структ. звена}}, \text{ отсюда } n = \frac{M_{\text{полимера}}}{M_{\text{структ. звена}}}.$$

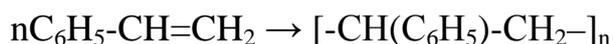
Степень полимеризации, как и молекулярная масса, связана с размерами молекул и поэтому также может усредняться разными способами. Исходя из среднечисловой или среднемассовой молекулярной масс, может быть найдена соответственно среднечисловая и среднемассовая степень полимеризации.

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

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

Решение.

Схема реакции полимеризации стирола:



Мономерное звено полистирола $-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{-CH}_2-$ имеет состав C_8H_8 и его относительная молекулярная масса $\cdot M_{\text{структ. звена}} = 12 \cdot 8 + 1 \cdot 8 = 104$. Тогда

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

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 мономерного звена полимера;
в) Напишите формулу полимера, если мономерное звено содержит два атома углерода и по данным анализа полимер содержит 85,71% углерода и 14,29% водорода.
- 7.4. Приведите определения следующих терминов: а) макромолекула; б) карбоцепной полимер;
в) мономерное звено.
Макромолекула полимера с относительной молекулярной массой $300 \cdot 10^3$ содержит $3 \cdot 10^3$ мономерных звеньев, состоящих из двух атомов углерода и нескольких атомов фтора.
а) Определите относительную молекулярную массу мономерного звена полимера;
б) Напишите структурную формулу мономерного звена полимера, если по данным анализа мономерное звено содержит 24% углерода и 76% фтора.
- 7.5. Макромолекула полимера с относительной молекулярной массой $125 \cdot 10^3$ содержит $2 \cdot 10^3$ мономерных звеньев, в состав одного мономерного звена входит два атома углерода.
а) Определите относительную молекулярную массу мономерного звена полимера;
б) Напишите структурную формулу мономерного звена полимера, если по данным анализа полимер содержит 38,4% углерода, 4,8% водорода и 56,8% хлора.

- 7.6. 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. Рассчитайте среднечисловую молекулярную массу полимера.
- 7.7. Что означают следующие термины: а) карбоцепной полимер; б) гетероцепной полимер.
 К какому из вышеуказанных типов полимеров относится капрон, имеющий формулу $[-\text{NH}-(\text{CH}_2)_5-\text{CO}-]_n$?
 Напишите фрагмент молекулы капрона, состоящий из трех звеньев в виде сокращенной структурной формулы. Укажите в этом фрагменте амидную группировку атомов. Рассчитайте элементный состав капрона в % по массе.
- 7.8. В процессе полимеризации хлорвинила получены три фракции 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. 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 $[-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-]_n$?
 Напишите в структурном виде фрагмент молекулы этого полимера в количестве пяти мономерных звеньев. Рассчитайте его элементный состав в % 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. Вторым образцом 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 тонн имела молекулярную массу $240 \cdot 10^3$, вторая фракция массой 20 тонн имела молекулярную массу $260 \cdot 10^3$ и третья фракция массой 30 тонн 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 в применении 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 пространственное расположение атомов, определяемое фиксированными химическими связями. Конфигурация 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 разное расположение атомов в пространстве.* Если разное расположение атомов в пространстве связано с разным порядком соединения атомов, то мы имеем пример структурной изомерии. 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 функциональной группы. Например: бутанол-1 и бутанол-2, или бутадиен-1,2 и бутадиен 1,3. Это позиционные

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

изомеры. Структурные изомеры могут принадлежать разным классам соединений. Например: молекулярная формула C_2H_6O может представлять как этанол (спирт), так и метоксиметан (диметиловый эфир). Эти 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 в пространстве. Стереоизомерия разделяется на геометрическую (*цис-транс-*) изомерию 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 неприменимо 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, можно увидеть структурные различия между ними, 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 мономерных звеньев и разным порядком их соединения друг с другом в процессе синтеза полимера. Регулярность структуры гомополимера можно рассмотреть на примере поливинилхлорида, образующегося при полимеризации винилхлорида $^1CH_2=^2CH-Cl$. 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. ---1-2---1-2---1-2---1-2---1-2---1-2---. Такой полимер называется *регулярным* (рис.8.1; в).

Второй способ – это когда соединение мономерных звеньев происходит случайным образом ---1-2 --- 2-1--- 2-1---2-1---1-2---1-2---. Такой полимер называется *нерегулярным* (рис.8.1; б).

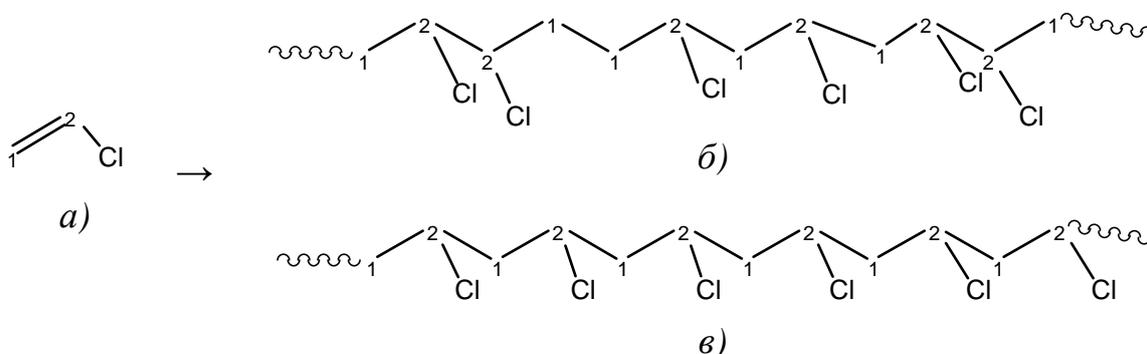


Рис. 8.1. Структурно регулярные и нерегулярные полимеры:
а - винилхлорид (мономер); *б* - нерегулярный поливинилхлорид;
в - регулярный поливинилхлорид

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 придает жесткость двойная связь или цикл. Рассмотрим причину жесткости двойной связи на примере строения молекулы этилена (рис.8.2). Связи C=C, изображаемые двумя одинаковыми черточками, являются разными по природе, 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 2-х одинаковых половинок, одна «висит» над плоскостью гибридных орбиталей, а другая – под этой плоскостью.

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 мы называем σ -связью, а две области перекрывания p -орбиталей мы называем одной π -связью. Таким образом, мы 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.

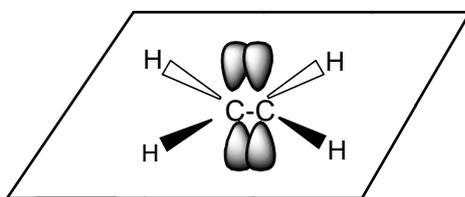


Рис. 8.2. Пространственное изображение молекулы этилена

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 одну 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. Так, молекула полибутадиена $[-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2]_n$ содержит регулярно повторяющуюся двойную связь.

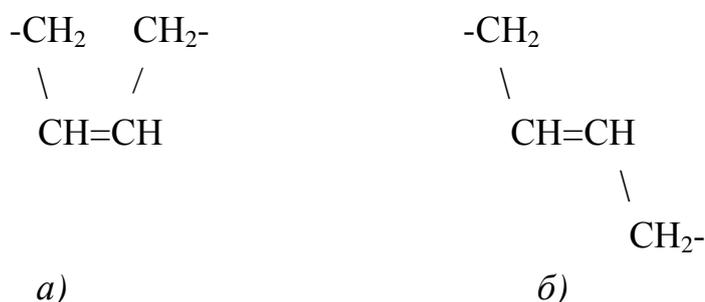


Рис. 8.4. *Цис*-(а), *транс*- (б) конфигурации бутадиеновых звеньев в молекуле полибутадиена

В случае *цис*-конфигурации происходит изгиб углерод-углеродной цепи (рис.8.4, а), а в случае *транс*-конфигурации – ее распрямление (рис.8.4, б). В процессе полимеризации 1,3-бутадиена теоретически возможно получение 100%-ного *цис*-полибутадиена, в котором все мономерные 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%-ного *транс*-полибутадиена, в котором все мономерные 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 практике получение 100%-ных *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 мономерных 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, стирола. 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 фенильная группа (C_6H_5-) будут выходить из этой плоскости вверх и вниз в регулярной последовательности. 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, фенильным радикалом и двумя остатками полимерной цепи, состоящими из мономерных 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 конфигурации расположение боковых групп осуществляется произвольно.

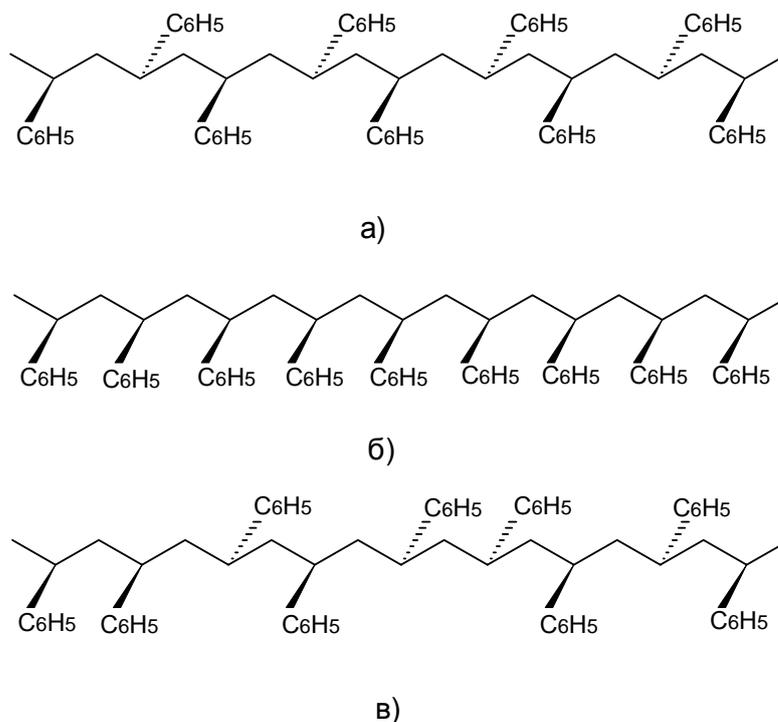


Рис. 8.5. Плоскостная зигзагообразная структура полистирола с синдиотактической (а), изотактической (б), или атактической (в) конфигурациями

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

8.5. Конформация макромолекулы. Понятие сегмента полимерной цепи. Конформация молекул – различные ее пространственные формы, возникающие вследствие свободного вращения атомных групп вокруг

простых одинарных связей¹. 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, также как и длина сегмента. Физических границ между сегментами в макромолекуле 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 может 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.

Полимерная цепь принимает с течением времени множество конформаций. Перемещение групп атомов в пространстве вследствие вращения вокруг С-С связей приводит к тому, что макромолекула в результате теплового движения располагается в пространстве не прямолинейно, как жесткий стержень, а приобретает изогнутую форму, причем изгиб цепи может происходить в разных направлениях и меняться во времени. 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 примеров можно привести полиэтилен, полистирол и каучук. В *жесткоцепных* полимерах вращение сегментов цепи затруднено из-за стерических факторов (таких, как наличие объемных боковых групп

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

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 полиэферы 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? Приведите примеры.
- 8.2. 1) Напишите уравнение полимеризации бутадиена-1,3. Изобразите структурные звенья полибутадиена в *цис*- и *транс*- конфигурации относительно двойных связей.
- 2) Повышение в полибутадиене содержания *цис*-конфигурации мономерных 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. Напишите схемы реакций получения следующих полимеров:
- а) полипропилен; б) полиэтилен; в) полибутадиен; г) поливинилхлорид.

Выберите из них те полимеры, которые могут быть стереорегулярными. Напишите фрагмент полимерной цепи для одного из них, состоящий из пяти структурных звеньев в синдиотактической конфигурации. Обозначьте асимметрический атом углерода 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;
- г) статистическим.

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

8.6. Если в макромолекуле регулярного полистирола бензольные кольца расположены по одну или 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;
- г) статистическим.

Напишите схему реакции получения полистирола. Изобразите фрагмент структуры стереорегулярного полистирола из пяти звеньев в выбранной вами конфигурации.

Какие условия реакции полимеризации требуются для получения стереоспецифического изотактического полистирола?

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;
- г) статистическим.

Напишите схему реакции получения полипропилена. Изобразите 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) терморезистивным.

Т е м а 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 состояния 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, когда 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. Более 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 их межмолекулярного расположения. Особенности структуры

кристаллической и жидкой фаз низкомолекулярных веществ сохраняются также для высокомолекулярных веществ.

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 кристаллическое строение, 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 не только вещества, находящиеся в жидком агрегатном состоянии, но и в твердом. Твердые вещества, сохраняющие ближний порядок при отсутствии дальнего порядка, называются *аморфными*.

Полимер также существует в одном из вышеуказанных фазовых состояний: кристаллическом или жидком, однако по ряду свойств отличается от низкомолекулярных жидкостей. Это отличие наиболее резко обнаруживается в механических свойствах полимера.

С учетом физико-механических свойств, полимер может существовать в четырех физических состояниях, каждому из которых соответствует определенное агрегатное и фазовое состояние, а также определенные деформационные свойства. Если полимер находится в *кристаллическом*

состоянии, то упорядоченность взаимного расположения звеньев и цепей полимера соблюдается на расстояниях, превышающих размеры самих молекул, т.е. наблюдается дальний порядок. Однако следует помнить, что полимеры не могут кристаллизоваться на 100%. 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 ангстрем), ламели¹.

Два следующих физических состояния, называемых *стеклообразным* и *высокоэластическим*, характеризуют механические свойства твердого аморфного полимера. Аморфные полимеры, находясь в твердом агрегатном состоянии, имеют внутреннюю структуру жидкого фазового состояния, т.е. ближний порядок при отсутствии дальнего порядка. Оконное стекло – твердый неорганический полимер – является типичным представителем аморфного вещества, поэтому аморфное твердое состояние вещества, в том числе полимерного, называют *стеклообразным*. В стеклообразном состоянии полимер обладает прочностью, а при охлаждении до определенной температуры ($T_{\text{хр.}}$) – хрупкостью. Примером поведения стеклообразного полимера может быть полиметилметакрилат (орг.стекло).

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

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

Большинство полимеров, используемых в практике, не являются чисто кристаллическими или аморфными, а содержат как кристаллические, так и

¹ Ламели- пластины, толщиной около 100Å.

аморфные области. 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%. Кристаллиты полимера, в отличие от кристаллов низкомолекулярных веществ, представляют собой несовершенные кристаллоподобные агрегаты цепей. Четкие полосы на рентгенограммах полимеров соответствуют кристаллическим (упорядоченным) областям, а диффузные – аморфным (неупорядоченным). В аморфных областях макромолекула полимера имеет вид свернутого рыхлого клубка, пронизанного проникающими внутрь молекулярного клубка элементами цепей соседних молекул. Макромолекулы, которые проходят и через кристаллические и через аморфные области, связывая между собой перепутанные молекулярные клубки полимера, называются «проходными». 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 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.

На способность полимера к кристаллизации наибольшее влияние оказывает регулярность макромолекулы. Стереорегулярные полимеры, изотактического и синдиотактического строения, как правило, легко кристаллизуются, в то время как полимеры атактического строения находятся в аморфном состоянии.

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 проницаемости полимера.

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. Чем ниже степень кристалличности полимера, тем больше он подвержен окислению кислородом воздуха. Функциональные группы полимера, находящиеся в аморфных областях, вступают во многие химические реакции, будучи легко доступными 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 состояния (I). При нагревании, начиная с температуры, которая называется *температурой стеклования* T_c^1 , деформация начинает увеличиваться, достигая нескольких десятков процентов. Эта область (II) называется *переходной*. 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. Это состояние полимера называется *высокоэластическим* (III).

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.

¹ Выше температуры стеклования появляется сегментальная подвижность.

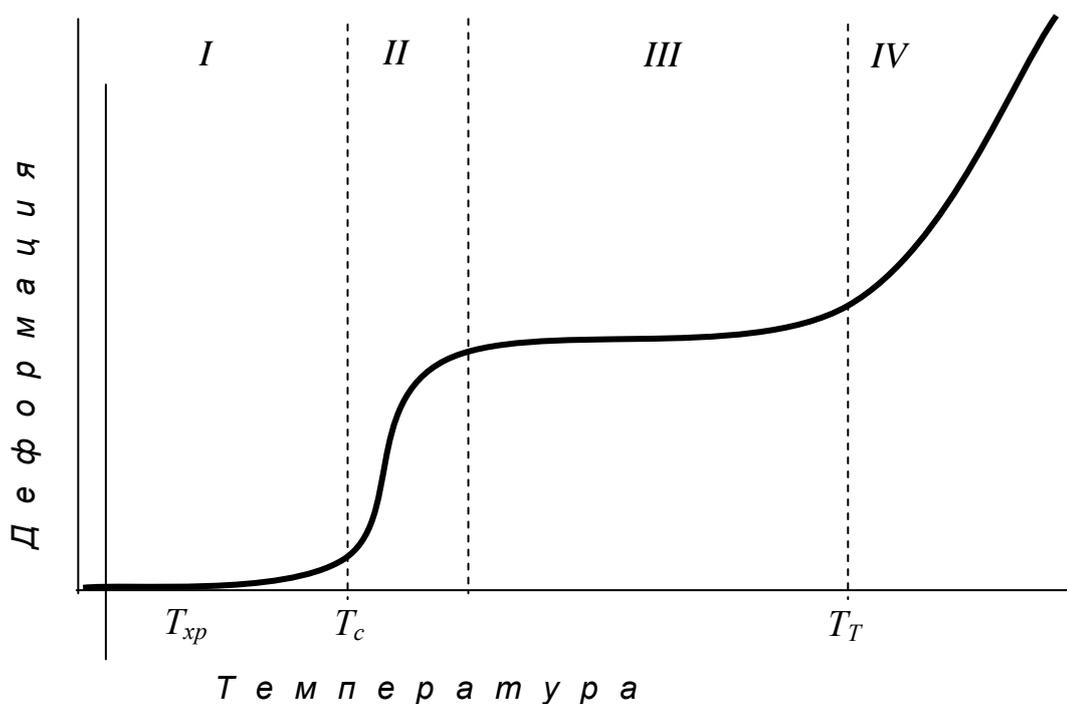


Рис. 9.1. Термомеханическая кривая аморфного полимера:
 I – область стеклообразного состояния; II – переходная область;
 III – область высокоэластического состояния; IV – область вязкотекучего
 состояния; T_{xp} – температура хрупкости; T_c – температура стеклования;
 T_T – температура текучести

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 приобретает свойство текучести (область IV). Этот процесс вызывает появление изгиба на термомеханической кривой, а температура, при которой у аморфного полимера проявляется молекулярная подвижность и полимер переходит в жидкое агрегатное состояние, называют *температурой текучести* T_m . Переход аморфного полимера в вязкотекучее состояние не связан с фазовыми изменениями системы. Во времени не существует четкой границы между моментом окончания эластической 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. Температура, при которой происходит этот фазовый переход, называют *температурой*

плавления $T_{пл}$. Таким образом, высококристаллический полимер не может существовать в высокоэластическом состоянии.

Регулярность макромолекулярной структуры полимеров и их кристаллизация. При температуре выше $T_{пл}$ и T_m 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 220-240⁰С, а стереонерегулярный атактический полистирол преимущественно стеклится и представляет собой аморфный полимер с температурой стеклования 90⁰С. 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 (на 100%) 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_c 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. 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. Выше температуры стеклования полимеру свойственны мягкость и эластичность, а ниже температуры стеклования – твердость, хрупкость и стабильность размеров. Величины T_c и T_{nl} указывают температурный интервал, в котором осуществляется переход полимерного материала из жесткого твердого в мягкое текучее состояние. Это помогает правильно выбрать температуру, при которой материал может быть превращен в конечный продукт, в процессах дальнейшей переработки полимера. В полимерной промышленности, в качестве эмпирического параметра для сравнения поведения различных полимеров при переходе из твердого состояния в мягкое, 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_{nl} для высококристаллических полимеров.

Физическое состояние конкретного полимера (твердое, высокоэластическое или расплавленное) при нормальных условиях комнатной температуры, а также значения его температуры стеклования и плавления зависят от размеров и геометрии полимерной цепи, гибкости сегментов и силы межмолекулярных взаимодействий.

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°C . Высокие значения T_c , характерные для производных целлюлозы (например, для нитрата целлюлозы), обусловлены жесткой кольцевой структурой макромолекулярной цепи. Найлон-6 (полиамид) имеет высокую температуру стеклования ($+50^{\circ}\text{C}$) из-за наличия водородных связей между молекулами. Низкая величина температуры стеклования у полиэтилена (-125°C) объясняется отсутствием сильных межмолекулярных когезионных¹ сил и объемных заместителей.

Молекулярная масса не влияет на температуру стеклования полимеров с высокой молекулярной массой (40-100 тыс.) Если молекулярная масса соответствует молекулярной массе олигомера, то T_c растет с ростом

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

молекулярной массы. Так для полистирола, температура стеклования растет быстро с ростом молекулярной массы примерно до 10 тыс. В интервале от 10 тыс. до 20 тыс. T_c полистирола растет медленно и при дальнейшем увеличении молекулярной массы изменения T_c практически не происходит.

Температуру стеклования понижает добавление некоторых низкомолекулярных веществ, таких как дибутилфталат, диоктилсебацинат, 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 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 сил между полимерными макромолекулами, увеличивают сегментальную подвижность, понижая тем самым величину температуры стеклования. Снижение T_c , в свою очередь понижает порог хрупкости многих аморфных полимеров.

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

- 9.1. Приведите определение понятия фазы. В каких фазовых состояниях могут существовать низкомолекулярные вещества и 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 а) с кристаллическим веществом; б) с 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) отсутствие полярных групп в макромолекуле?

Подробно объясните смысл каждого из приведенных вариантов ответов.

9.6. От каких факторов зависит способность полимера к кристаллизации? Покажите связь способности полимера к кристаллизации от его регулярности на примере полистирола.

9.7. Возможно ли достичь у полимера 100%-ной степени кристаллизации, с чем это связано? Опишите процесс получения полимера в аморфном состоянии методом «закачивания». 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? Чем объясняется слабость сил межмолекулярного когезионного взаимодействия у полиэтилена?

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?

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 реакций. Цепная полимеризация: свободнорадикальная, ионная и ионно-координационная полимеризация. Промежуточные органические частицы реакций полимеризации: органический радикал, органический катион, органический анион. Способы и условия образования органических радикалов и ионов, гомолитический и гетеролитический разрыв связи.
- 10.3. 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 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, 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 (напр. $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{SH}$, и др.), двухактные, которые образуют две связи (напр. $>\text{CH}=\text{CH}<$, $-\text{N}=\text{C}=\text{O}$ и др.) и полиактные, образующие более двух связей ($-\text{C}\equiv\text{C}-$ и др.).

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.

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 функциональных групп ($f_p \geq 2$), реагирующих между собой.

10.2. Понятие о механизме реакций. *Большинство органических реакций проходит через несколько последовательных простых стадий. Механизмом 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 *лимитирующей*. Скорости каждой из составляющих элементарных реакции связаны с их энергиями активации. Энергия активации – это та энергия, которая необходима для осуществления эффективного столкновения молекул, приводящего к их взаимодействию. Ее можно определить также 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. Цепная полимеризация: свободнорадикальная, ионная и ионно-координационная полимеризация. Классификация реакций полимеризации, принятая в настоящее время, основана на механизме

реакции. Различают цепные и ступенчатые процессы образования полимерной макромолекулы.

В зависимости от природы промежуточных частиц можно выделить три типа *цепных* реакций – это свободно-радикальная, ионная и ионно-координационная полимеризация. Для цепной полимеризации характерно очень быстрое присоединение молекул мономера друг к другу по механизму цепных реакций. При этом не происходит выделения побочных продуктов, а элементный состав структурного звена соответствует элементному составу мономера. Любая цепная реакция включает в себя три основных стадии, а именно: инициирование, рост и обрыв цепи.

Свободно-радикальная полимеризация иницируется радикалами, которые образуются при гомолитическом распаде молекул инициаторов. *Гомолитический* разрыв ковалентной связи – это такой тип разрыва, когда каждая из образующихся частиц получает по одному электрону от разорвавшейся связи (симметричный разрыв). Стадия инициирования характеризуется образованием радикалов. *Радикалом* называется частица с неспаренным электроном.



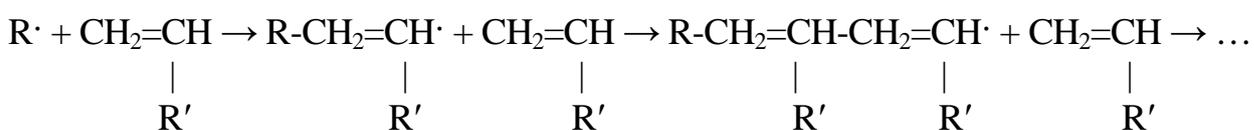
Условия гомолитического разрыва: высокие температуры, воздействие излучения с высокой энергией (фотоиндуцированная полимеризация), нахождение реагирующих веществ в условиях газовой фазы или неполярного растворителя, иногда наличие соответствующего катализатора гомолитического разрыва связи¹. Инициаторами являются молекулы веществ, которые не требуют большого количества энергии для разрыва связи, это азосоединения, пероксиды, гидропероксиды, перэфиры² и перкислоты³. 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, а другой

¹ В отличие от гомолитического разрыва, *гетеролитический* разрыв связи не является симметричным и протекает с образованием ионов.

² Примером перэфира - инициатора свободно-радикальной полимеризации может быть *трет*-бутилпербензоат $\text{C}_6\text{H}_5\text{-COOOC}(\text{CH}_3)_3$.

³ Примером перкислоты - инициатора свободно-радикальной полимеризации может быть перуксусная (надуксусная) кислота - $\text{CH}_3\text{-COOOH}$.

электрон π -связи становится неспаренным, и переходит на концевой углеродный атом. При этом свободно-радикальный активный центр переходит с инициатора на мономерное звено. Этот процесс электронной перестройки сопровождается высвобождением энергии порядка 80 кДж. Разложение инициатора на свободные радикалы – эндотермическая реакция, требующая очень небольшой затраты энергии. Далее полимерные цепи начинают рост с выделением большого количества энергии. На стадии роста цепи активный центр, находящийся на первом мономерном звене атакует двойную связь следующей молекулы мономера с переносом активного центра на следующее мономерное звено и т.д.



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 радикалы. В производстве полимеров в качестве ингибиторов используют гидрохинон, нитробензол, динитробензол, бензотиазин и др. Атмосферный кислород также является хорошим ингибитором, поэтому радикальную полимеризацию обычно осуществляют в атмосфере азота.

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.

Ионная полимеризация также включает атаку на π -электроны мономера, но в этом случае атакующей частицей является не радикал, а катион или анион. Таким образом, ионная полимеризация может быть как катионной, так

и анионной. Также как в радикальной полимеризации для инициирования реакции необходимо возникновение активного радикала, так в ионной необходимо возникновение иона, способного атаковать молекулу мономера. При механизме *катионной полимеризации* сильные кислоты Льюиса, такие как BF_3 , AlCl_3 , TiCl_4 , обычно называемые в ионной полимеризации катализаторами, в присутствии небольших количеств воды или метанола, называемых сокатализаторами образуют комплексное соединение, обладающее свойствами сильной кислоты, например $[\text{BF}_3 \cdot \text{OH}] \text{H}^+$. Протон комплексного соединения за счет положительного заряда перетягивает к себе электроны π -связи и образует σ -связь с мономерным звеном. Положительный заряд протона при этом переходит к дальнему концу атакуемой 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 стереорегулярные полимеры при соответствующем подборе системы катализатор – растворитель. Наиболее известными ионно-координационными катализаторами являются

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

катализаторы Циглера-Натта. Они были открыты в 1953 г 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.

10.3. Ступенчатая полимеризация: поликонденсация и полиприсоединение. При ступенчатой полимеризации построение полимерной цепи происходит за счет взаимодействия функциональных групп мономеров. Реакции протекает последовательными, независимыми актами и рост цепи происходит медленно.

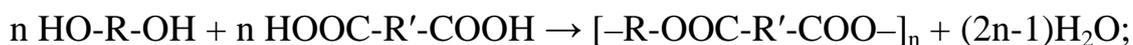
Ступенчатая полимеризация, сопровождающая выделением низкомолекулярных соединений называется *реакцией поликонденсации*. При поликонденсации размер молекулы увеличивается с относительно низкой скоростью: сначала из мономеров образуется димер, затем тример, тетрамер и т.д., которые реагируют друг с другом до полимера. При ступенчатом синтезе полимера процесс образования полимера 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:

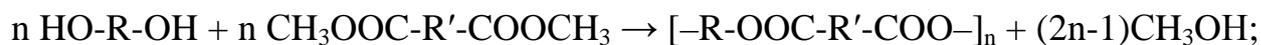
1) поликонденсация диолов, приводящая к образованию простых полиэфиров:



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

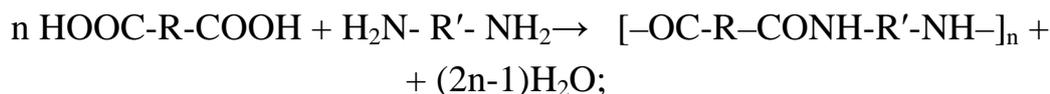


3) поликонденсация диолов и метилового эфира дикарбоновых кислот, приводящая к образованию сложных полиэфиров:



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

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



5) гомополиконденсация аминокислот, приводящая к образованию полиамидов:



б) гомополиконденсация ω-оксикислот, приводящая к получению сложных полиэфиров:



Ступенчатая полимеризация, в которой рост цепи осуществляется за счет миграции атомов от одной молекулы к другой, называется *полиприсоединение*. Здесь также 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 полиуретаны. В процессе их получения из диолов и диизоцианатов подвижный атом водорода гидроксильной группы диолов мигрирует и присоединяется к атому азота изоцианатной группы.

Вопросы к теме 10. Методы синтеза полимеров

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

- а) одну одноактную функциональную группу, ($f = 1$); б) одну двухактную функциональную группу ($f = 1$); 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 свободно-радикальная реакция? Охарактеризуйте этот тип разрыва связи.
- 10.5. Реакцией цепной полимеризации можно получить полиэтилен, политетрафторэтилен, поливинилхлорид, полистирол. Напишите схемы реакций их получения из соответствующих мономеров.
- 10.6. Цепной полимеризацией винилацетата эмульсионным способом¹ в присутствии перекисных инициаторов и температуре 65-75⁰С получают поливинилацетат. Напишите схему реакции получения этого 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. Напишите 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 инициирования анионной полимеризации? Какие мономеры способны полимеризоваться по механизму анионной полимеризации? Напишите их формулы и схемы реакций полимеризации.
- 10.11. Как называется ступенчатая полимеризация, проходящая с выделением низкомолекулярных веществ? Приведите пример такой реакции.

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

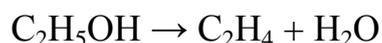
Т е м а 11

ПОЛИМЕРЫ ДЛЯ УПАКОВКИ

11.1. Полиэтилен высокой и низкой плотности, полипропилен, полистирол, поливинилхлорид (ПВХ) и др.

Полиэтилен (ПЭ, РЕ). Структурная формула полиэтилена: $[-\text{CH}_2-\text{CH}_2-]_n$. Исходным сырьем для получения является этилен, который получают при крекинге нефти, гидрированием¹ ацетилена или дегидратацией² этанола.

Дегидратация спирта этанола происходит при пропускании его паров над нагретым до 400⁰С Al₂O₃ (парофазная дегидратация), или при нагревании до температуры выше 140⁰С в присутствии избытка концентрированной серной кислоты (водоотнимающее средство).



Полиэтилен производят в основном в виде двух модификаций: полиэтилена низкой и высокой плотности. Полиэтилен низкой плотности (ПЭНП, LDPE) получают при температуре 180-270⁰С и давлении порядка 150 МПа, используя в качестве инициатора радикальной полимеризации кислород³. 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 60-80⁰С 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

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

² Реакциями дегидратации называют реакции отнятия молекул воды от соединения. Реакции присоединения воды называются реакциями гидратации.

³ В реакции получения ПЭНП используют также и другие инициаторы: пероксиды, гидропероксиды и азосоединения.

различиям в свойствах полимера. Так разветвленные молекулы ПЭНП не обеспечивают достаточно плотного соприкосновения молекул, поэтому ПЭНП имеет более низкую степень кристалличности 40%, более низкие плотность 0,91-0,92 г/см³ и температуру плавления 110-124⁰С по сравнению с ПЭВП. В противоположность полиэтилену низкой плотности линейная структура 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 0,965г/см³, температура плавления находится в интервале 144-150⁰С.

Свойства полиэтиленов низкой и высокой плотности различаются достаточно сильно, поэтому каждая из модификаций имеет свою область применения. ПЭВП используется в тех случаях, когда от материала требуется 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.

Достоинства ПЭНП в его высокой газопроницаемости и гибкости. 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.

Полипропилен (ПП, РР). Структурная формула полипропилена: $[-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-]_n$. 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

¹ Пленка из полипропилена составляет 23% всей выпускаемой пленки.

мыть в посудомоечной машине. Это возможно, поскольку полипропилен не плавится при температурах ниже 160°C . Полиэтилен, более распространенный пластик, плавится при температурах около 100°C , а это значит, что полиэтиленовые тарелки испортятся в посудомоечной машине. 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.

Полипропилен получают полимеризацией на катализаторах Циглера-Натта. Большая часть используемого сейчас полипропилена изотактична. Полипропилен плавится при температуре от 160 до 174°C при содержании изотактической формы в полимере от 80 до 100% . Температура стеклования стереорегулярного полипропилена равна -17°C . Макромолекулы изотактического полипропилена преимущественно линейны и принимают спиральную конформацию. Полипропилен имеет достаточно высокую степень кристалличности ($50-60\%$), отличается жесткостью и высокой прочностью на растяжение. Полипропилен устойчив к действию большинства реагентов: кислот, щелочей, масел, однако менее устойчив к окислению по сравнению с полиэтиленом.

Полистирол (ПС, PS). Полистирол иначе называемый поливинилбензолом имеет следующее структурное звено: $[-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-]$. Стирол может полимеризоваться по радикальному, координационному, катионному или анионному механизму. В промышленности проводят свободно-радикальную полимеризацию стирола суспензионным¹ или блочным² методами. Промышленный полистирол в большинстве случаев имеет атактическую конфигурацию, что обуславливает его аморфность и растворимость во многих растворителях. Возможна термическая деполимеризация полистирола, приводящая к мономеру и ряду низкомолекулярных продуктов. Полистирол обычно состоит из линейных макромолекул и химически инертен. Окислители, восстановители, кислоты и щелочи не оказывают заметного воздействия на полистирол. Полистирол широко используют для производства упаковочных материалов и литых предметов домашнего обихода: контейнеров, бутылок, игрушек и т.д.

¹ При суспензионной полимеризации реакция проходит между молекулами мономера, диспергированного в воде в виде стабилизированных мелких капель.

² При блочной полимеризации реакционная система гомогенна.

Вспененный полистирол (пенополистирол)¹ – легкий и дешевый упаковочный материал.

Основные недостатки полистирола – это его горючесть, токсичность при деструкции, деформация при температурах выше 85⁰С, хрупкость. Стирол широко используется как один из мономеров в реакции сополимеризации. 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. Некоторые количества получают в блоке или суспензии при температурах около 50-80⁰С 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%-ов. Гибкость пластика на основе ПВХ зависит от количества добавленного пластификатора.

Полиэфирные (сложные). Полиэфирные полимеры образуются при реакции поликонденсации между многоосновными кислотами 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.).

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

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

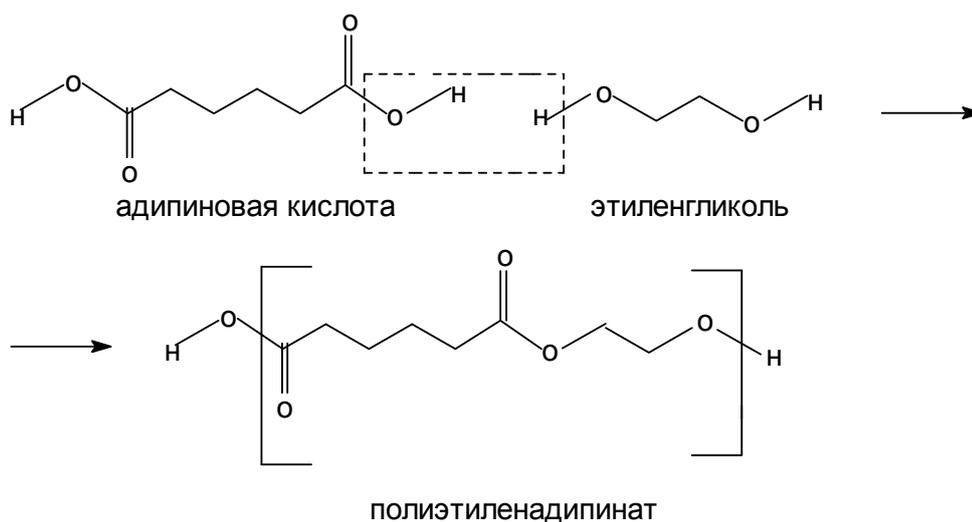


Рис. 11.1. Схема реакции образования полиэтиленадипината

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. Прядение волокна осуществляется из расплава с последующей вытяжкой при 80-120⁰С. Волокно обладает высокой механической прочностью и большой устойчивостью к действию повышенных температур, света, истирания и окислителей. Полиэстер является заменителем натуральной шерсти.

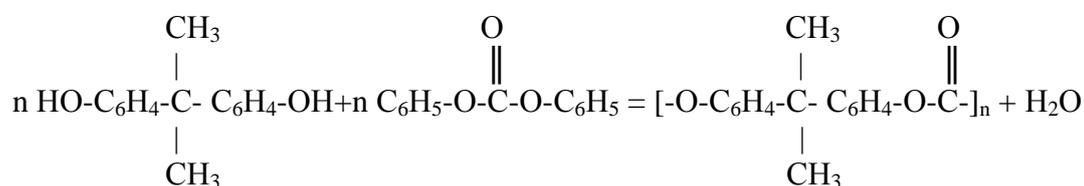
ПЭТ можно получать как в аморфном, так и в кристаллическом состоянии. Аморфный полиэтилентерефталат (АПЭТ) – твердый прозрачный материал, кристаллический – твердый непрозрачный бесцветный. Степень кристалличности может быть отрегулирована отжигом при температуре между температурой стеклования и температурой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

Поликарбонаты – сложные полиэфиры фенолов и карбоновых кислот. Так, при действии бисфенола А с дифенилугольным эфиром образуется поликарбонат.



Поликарбонаты плавятся при 265⁰С и имеют очень высокую ударную прочность. Полимер представляет собой прозрачный пластик. Из него изготавливают защитные очки и экраны, прозрачные строительные материалы.

Полиуретаны (ПУ, PU) – синтетические гетероцепные полимеры, которые получают в реакции полиприсоединения между ди- или полиизоцианатами и диолами. Они имеют повторяющееся структурное звено [-CONH-R-NHCOO-R'-O-]_n. Эти полимеры идут на приготовление антикоррозионных лаков, клеев. Полиуретановые клеи способны приклеивать поливинилхлоридный пластик к бетону и металлу, некоторые полиуретаны способны склеивать резину с металлом. На основе полиуретана производятся лаки, эмали, обладающие отличной износостойкостью, водостойкостью, стойкостью к воздействию масел и бензина. Полиуретановые полимеры отличаются прочностью и долговечностью.

Вопросы к теме 11. Полимеры для упаковки

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

а) Напишите 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 его степень полимеризации.
- 11.3. Напишите схему реакции полимеризации пропилена и фрагмент цепи полипропилена, состоящий из пяти структурных звеньев. Какое свойство дает возможность подвергать стерилизации изделия из полипропилена? Как можно охарактеризовать устойчивость полипропилен к окислению по сравнению с полипропиленом? Как располагаются боковые метильные заместители относительно плоскости углеродной цепи в изотактическом и синдиотактическом полипропилене?
- 11.4. Напишите 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. Напишите 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. Напишите схему реакции поликонденсации гексаметилендиамина $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}_2$ и адипиновой кислоты. Как называется продукт реакции поликонденсации?
- 11.7. Напишите схему реакции поликонденсации этиленгликоля и терефталевой кислоты. Назовите продукт реакции поликонденсации.
- 11.8. Напишите 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. Напишите схему реакции его образования.
- 11.10. Сравните потребительские свойства полиэтилена и полипропилена. Напишите 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 при переработке полимеров, их применении, в биологических процессах и др. Например, макромолекулы белков и полисахаридов, взаимодействуя с водой, содержащейся в живых организмах и растениях, находятся в набухом состоянии. Из растворов полимеров получают многие синтетические волокна и пленки. Растворами полимеров являются лаки и клеи, в связи с чем, практически важным становится вопрос об устойчивости полимера в растворителе. Изучение свойств макромолекул, в том числе определение их молекулярных масс, производят, как правило, в растворах. 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, 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 независимы 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 к полимерной матрице растворителя приводит к проникновению небольших молекул растворителя в полимерную матрицу. Внутри- и межмолекулярные силы взаимодействия в полимерной матрице постепенно заменяются силами, действующими между молекулами растворителя и сегментами полимерной цепи. При постепенной диффузии молекул растворителя в полимерную матрицу все большее количество сегментов полимерной молекулы сольватируется² молекулами растворителя, при этой сегменты разворачиваются, конформация 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 измельченный³ полимер в растворителе рекомендуется оставлять на ночь.

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

¹ Под полимерной матрицей понимается некоторое взятое количество вещества полимера.

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

³ Скорость набухания увеличивается с увеличением площади поверхности полимера.

называемую гидродинамическую 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 его близость по природе 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. Для качественной характеристики растворяющей способности растворителя для данного полимера используют термины: «хороший» растворитель, «плохой растворитель». Если растворение полимера в данном растворителе вообще не происходит, то такой растворитель для данного полимера называют «нерастворителем» или «осадителем».

Растворимость и степень набухания в значительной степени зависят от гибкости цепи полимера. 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. Если же 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 с 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 с растворителем в одном жидком фазовом состоянии. Процесс растворения твердых аморфных полимерных веществ не сильно зависит от температуры, что аналогично растворению жидкости в жидкости. Растворение 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. Найлон-6, кристалличность которого обусловлена наличием межмолекулярного водородного связывания, может растворяться при комнатной температуре только в таких растворителях, как муравьиная 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. Для надмолекулярной структуры

большинства полимеров характерно одновременное существование как кристаллических, так и аморфных областей. 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. Крахмал, например, содержащий обычно 20% растворимой в горячей воде фракции, в холодной воде лишь набухает.

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 вещества; г) вязкость раствора полимера во много раз больше вязкости растворов низкомолекулярных веществ.
- 12.3. Процесс набухания полимера (выберите правильные утверждения):
 - а) замедляется при увеличении площади поверхности полимера; б) ускоряется при увеличении площади поверхности полимера; в) не

зависит от перемешивания раствора; г) зависит от перемешивания раствора.

- 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.
- 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 от (выберите правильные ответы):
- а) 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.
- 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 (выберите правильные ответы):
- а) толуоле; б) бензоле; в) воде; г) ксилоле.
- 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.

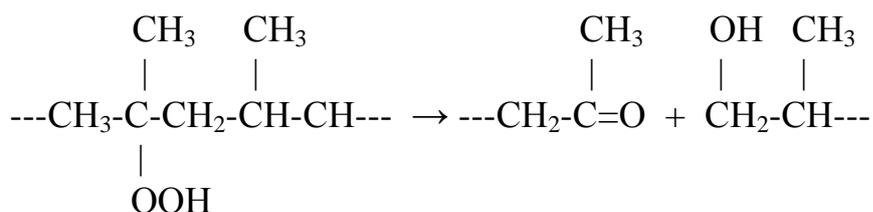
13.1. Классификация деструкции по механизму действия. Физические и химические факторы разрушения полимеров. Под деструкцией полимера понимают неконтролируемый процесс его разрушения, сопровождающийся изменением состава полимера и уменьшением длины цепи.

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 мономерных 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 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· может происходить в тех участках их структуры, которые содержат ослабленные С-Н связи. Это может быть третичный водород в полипропилене или полистироле, СН₂- группа в α-положении к двойной связи диеновых эластомеров. Как только в цепи появляются радикалы, ее атака кислородом облегчается, наступает стадия развития цепи. Благодаря бирадикальной природе кислорода, возможно его присоединение к полимерному радикалу с образованием пероксидного радикала ROO·. Пероксидный радикал стабилизируется, отрывая атом водорода от цепи полимера, но при этом образуется новый полимерный радикал ROO· + HR = ROOH + R·. 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 механизму, 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 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 тетрафторэтилен (тефлон) – один из самых термостабильных полимеров, который не подвергается деструкции вплоть до 400⁰С. Его высокая термостабильность связана с высоким значением энергии диссоциации связей С-Ф, 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 чуть больше 100⁰С для полиэтилена низкой плотности до порядка 500⁰С для политетрафторфенилена.

Разветвления и наличие атома кислорода в основной цепи понижают термостабильность. Так, низкая термостабильность полиэтиленоксида [-CH₂-CH₂-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 200⁰С с выделением HCl с 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-п-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-додещилоксибензофенон. 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? Напишите уравнение его полимеризации.
- 13.6. С чем связано уменьшение термостабильности в ряду: полиэтилен, полипропилен, полиизобутилен? Напишите уравнение 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.

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

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 пластики, аминопластики, целлюлозы, эпоксидные пластики, фторопласты, фенопласты, полиамидные пластики (найлоны), полиэфир, 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 термореактивные (пенореактопласты). 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 и 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. Главным свойством 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 волосяной массы, окружающей семена хлопчатника. Целлюлоза имеет довольно сложное строение цепи, структурное звено имеет состав $C_6H_{10}O_5$. Это звено соответствует молекуле 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.

С точки зрения потребителя волокна могут быть трех типов: повседневного спроса, безопасные и промышленные. 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. Безопасными называются волокна, используемые для производства ковров, занавесей, чехлов для кресел, драпировок и т. д. Они 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. При добавлении небольших количеств веществ, содержащих такие атомы, как В, N, Si, P, Cl, Br или Sb в волокна повседневного спроса удается придать им огнестойкие свойства и, таким образом, превратить их в безопасные волокна. Введение в волокна модифицирующих добавок уменьшает их горючесть, снижает

распространение пламени, но не приводит к уменьшению выделения токсических газов и дыма при горении. Исследования показали, что в качестве безопасных волокон могут быть использованы ароматические полиамиды, полиимиды, полибензимидазолы и полиоксидиазолы. Однако при горении этих волокон наблюдается выделение токсических газов, поскольку в их молекулах содержатся атомы азота. Этому 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 + 120⁰С). Клеи могут быть эластичными и жесткими, легко варьируется скорость отвердевания.

14.2. Технологические процессы переработки полимеров. Большинство методов, применяемых сейчас в технологии переработки полимеров, являются модифицированными аналогами методов, используемых в керамической и металлообрабатывающей промышленности. Необходимо понимать 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 получено либо формованием, либо обработкой, либо отливкой жидких форполимеров² в форме с последующим отверждением или сшиванием. Волокна получают прядением. Какой бы ни был метод переработки полимера выбран, необходимо учитывать изменение состояния полимера с температурой. Полимерные материалы могут быть термопластичными или термореактивными. В случае формования термопластичных полимеров перед освобождением из пресс-формы их следует охлаждать ниже температуры размягчения полимер, иначе они потеряют форму. Для термореактивных полимеров такой необходимости нет, поскольку после однократного совместного воздействия температуры и давления изделие сохраняет приобретенную форму даже при его освобождении из пресс-формы при высокой температуре. Часто

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

² 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.

использующиеся технологические процессы при переработке полимеров – это прямое прессование, литье под давлением, экструзия, каландрирование.

Прямое прессование используется для производства изделий из термореактивных материалов. 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, пресс-форма под давлением закрывается, материал внутри нее сдавливается. Под действием температуры прессуемая масса отвердевает. Для освобождения конечного продукта из пресс-формы охлаждения не требуется.

Литье под давлением – наиболее удобный процесс для производства полимеров 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.

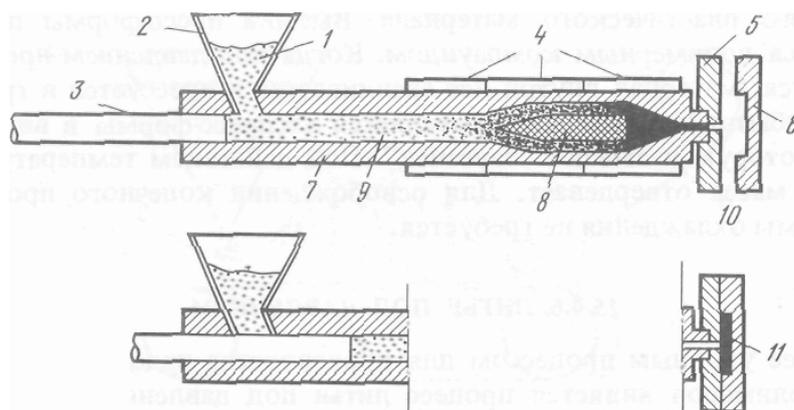


Рис.14.1. Схема литья под давлением:

- 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 (пластикация) материалов и придания им формы путём продавливания через профилирующий инструмент (т. н. экструзионную головку), сечение которого соответствует конфигурации изделия. Метод экструзии применяется для переработки термопластичных полимеров (рис.14.2).

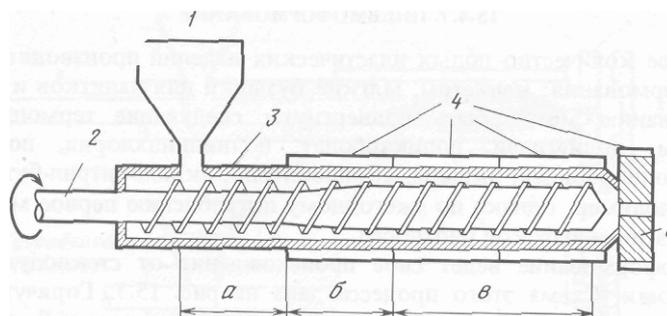


Рис. 14.2. Схематическое изображение простейшей экструзионной машины: 1 – загрузочная воронка; 2 – шнек; 3 – основной цилиндр; 4 – нагревательные элементы; 5 – выходное отверстие головки экструдера, а – зона загрузки; б – зона сжатия; в – зона гомогенизации

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°C 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 каландрования 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, поступающий 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.

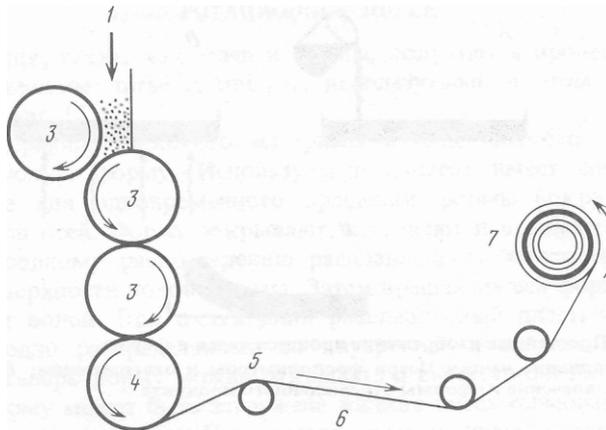


Рис. 14.3. Схема аппарата для каландрирования:
 1 – полимерный компаунд; 2 – каландровочные валки: горячие (3) и холодный (4); 5 – каландрованный лист; 6 – направляющие валки;
 7 – сматывающее устройство

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 безопасные волокна?
- 14.5. Присутствие каких атомов в веществах, добавляемых к волокну, придают 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. Что такое форполимер? Какими преимуществами по сравнению с другими клеевыми материалами обладают полиуретановые клеи?
- 14.10. Опишите процесс каландрирования, применяющийся для производства полимерных пленок.

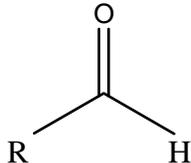
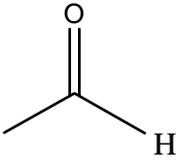
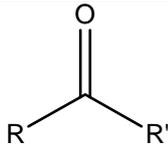
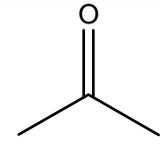
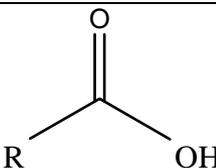
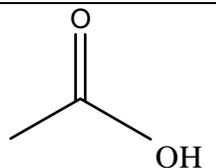
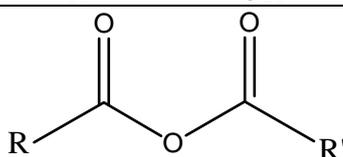
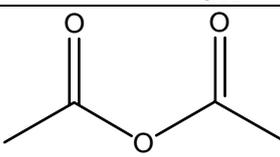
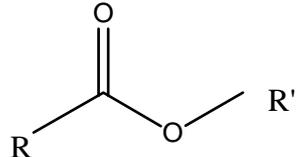
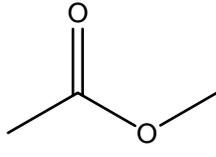
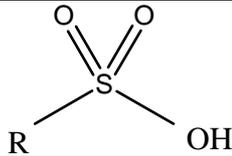
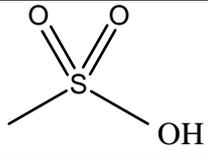
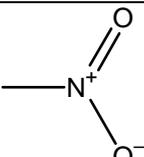
ЛИТЕРАТУРА

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. Шершнеv. – 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. – Москва: Госхимиздат, 1962. – стр.16.
7. Каргин, В.А., Слонимский Г.Л. 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.

ПРИЛОЖЕНИЕ

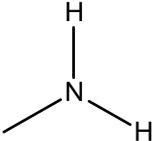
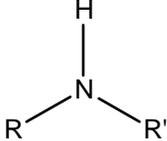
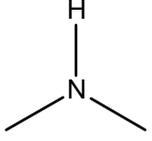
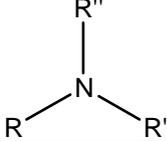
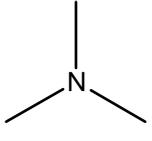
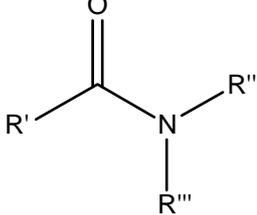
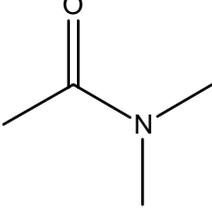
Таблица П.1

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 ⁶⁰			нет
Сложные эфиры			Алкоксикарбонильная
Тиолы (меркаптаны)	R- SH	-SH	Сульфгидрильная
Сульфокислоты			Сульфо-
Нитросоединения	R-NO ₂		Нитро-

⁶⁰ Простейшим ангидридом является уксусный. Он широко используется в качестве ацилирующего реагента при обработке целлюлозы с целью получения ацетатного волокна.

Окончание табл. П.1

Класс соединений	Общая формула класса соединений	Функциональная группа	Название функциональной группы
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, карбонитрил)

Варианты контрольных заданий

Таблица П.2

Варианты	Наименование темы													
	1. Основные понятия и определения	2. Химическая связь. Межмолекулярные взаимодействия.	3. Углеводороды. кислородсодержащие органические соединения.	4. Кислородсодержащие органические соединения.	5. Природные источники углеводородов.	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	2.1	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	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	3.13	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	3.12	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	3.14	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	3.16	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	2.1	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	2.2	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	2.3	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	2.4	3.17	4.6	5.7	6.9	7.2	8.8	9.3	10.8	11.1	12.7	13.4	14.5
14	1.14	2.5	3.12	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	2.6	3.13	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	2.7	3.14	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. Химическая связь. Межмолекулярные взаимодействия.	3. Углеводороды. кислородсодержащие органические соединения.	4. Кислородсодержащие органические соединения.	5. Природные источники углеводородов.	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	3.15	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	2.2	3.16	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	3.17	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	3.9	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	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	3.2	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	2.1	3.3	4.9	5.11	6.4	7.6	8.5	9.7	10.2	11.7	12.4	13.4	14.4
28	1.10	2.3	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	2.2	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	2.10	3.6	4.1	5.4	6.1	7.9	8.8	9.6	10.5	11.10	12.7	13.7	14.7